

Физико-химические особенности формирования качества вод городских рек

Веницианов Е.В.¹, Воронина К.П.¹

¹– *Институт водных проблем РАН, eugen.venitsianov@gmail.com*

Аннотация. На примере содержания Cu и Zn в водной массе и сорбированных формах на взвесах дана оценка коэффициентов распределения, характеризующих концентрирование на взвесах, и характерных времен сорбции.

Ключевые слова: тяжелые металлы, сорбция, равновесие и кинетика

Речная система р. Яузы является частью природной среды города, выполняет градообразующие, инженерные и экологические функции, формирует ландшафтный облик города, осуществляет отвод поверхностного и дренажного стока. Формирование качества воды в реке находится под воздействием природных и антропогенных факторов: продолжительности и интенсивности осадков, продолжительности периодов между дождями, сбросами сточных вод.

В реке наблюдаются превышения нормативов, установленных для водных объектов культурно-бытового назначения: для взвешенных веществ – до 145 мг/л (13,5 ПДКк-б), железа – до 1,2 мг/л (3,7 ПДКк-б), марганца – до 0,662 мг/л (6,6 ПДКк-б), свинца – до 0,018 мг/л (1,8 ПДКк-б), алюминия – до 0,431 мг/л (2,15 ПДКк-б), нефтепродуктов – до 2,4 мг/л (8 ПДК к-б), БПК₅ – до 9,5 мгО₂/л (2,4 ПДКк-б), ХПК – до 120 мгО₂/л (4 ПДКк-б) и формальдегида – до 0,12 мг/л (2,4 ПДКк-б). Прозрачность воды опускалась до значения 3 см. Концентрации значительно изменяются как в течение года, так и по длине реки.

В измерениях качества воды обычно определяются валовые концентрации компонентов. Однако важно отметить, что большинство компонентов состава воды, прежде всего, тяжелые металлы существуют в нескольких фазах. Фактически измеряется сумма нескольких концентраций в водной массе, во взвесах (минеральных, органических), в органических коллоидах, в организмах водной биоты, на оксидах Fe и Mn. Между этими фазами происходит взаимодействие и основным механизмом является сорбция, т.е. поглощение молекул (ионов) вещества, содержащихся в одной из фаз, другой контактирующей с ней фазой.

Рассмотрены особенности формирования качества воды в реке на примере тяжелых металлов (ТМ).

Основные механизмы сорбции: ионный обмен, физическая адсорбция, хемосорбция, т.е. формирование комплексных соединений. Обмен компонентов между фазами происходит благодаря переносу в нано-слое воды на поверхности раздела «вода – взвеси» и «вода – донные осадки».

Закономерности взаимодействия фаз в нано-слое определяются двумя процессами: термодинамическим равновесием сорбируемого вещества в контактирующих фазах и представляется изотермой и подводом сорбируемого вещества из водной массы к поверхности раздела фаз (внешняя диффузия), а также диффузия по твердой фазе. Параметрами массообмена между фазами «вода–взвешенная частица» являются:

- коэффициент распределения Γ между твердой и жидкой фазами (обычно $\Gamma \gg 1$);
- коэффициент массопереноса в нано-слое;
- коэффициент диффузии в веществе взвешенной частицы;
- дисперсный состав частиц взвеси.

Эти величины определяются экспериментально. Коэффициент распределения Γ равен отношению равновесных концентраций ТМ в осадке и в водной массе. Использовались данные, полученные при анализе загрязненности тяжелыми металлами донных осадков (ДО) р. Ички, левого притока р. Яузы, в пределах Национального парка «Лосиный остров» [1]. Река Ичка подвержена мощному автотранспортному загрязнению от МКАД, пересекающей ее водосборный бассейн. С полотна МКАД в реку поступают тяжелые металлы и другие компоненты. Пробы донных отложений (ДО) были отобраны в 6 створах по течению р. Ички.

Металлы находятся в разных формах, поэтому выполняются 4 последовательных экстракции ДО различными реагентами (таблица): 1. вытяжка раствором хлорида магния, позволяющая извлечь ионные формы ТМ; 2. ацетатно-аммонийная вытяжка, позволяющая извлечь формы, адсорбированные на поверхности частиц; 3. вытяжка водным раствором гидроксилamina, позволяющая извлечь формы, связанные с оксидами и гидроксидами Fe и Mn; 4. вытяжка водным раствором азотной кислоты и перекиси водорода, позволяющая извлечь формы, связанные с органическим веществом.

Таблица – Значения коэффициента распределения Γ (безразмерный) для Cu и Zn по трем сорбированным формам в ДО р. Ички (усредненные значения)

ТМ	Ионная+ адсорбион-ная	Органический комплекс	Сорбция аморфным Fe
Cu	256	2.2×10^4	0.82×10^4
Zn	1715	1.25×10^4	4.0×10^4

Наиболее распространенной фазой ТМ в природных водах являются органические и неорганические комплексы, на порядок меньше концентрации ионообменных и адсорбионных форм, и на 3 порядка меньше – концентрации в свободной (ионной) форме.

Таким образом, наиболее токсичные ионные формы ТМ в природных водах присутствуют в незначительных количествах. Наиболее распространены связанные (сорбированные) формы металлов. Однако существуют условия, когда возможен выход сорбированных форм ТМ из частиц взвеси или ДО, например, при изменении редокс-условий в ДО.

При поступлении металлов со сточными водами концентрация ионов ТМ снижается как за счет разбавления, так и при сорбции взвешенными частицами. Скорость сорбции зависит от структуры взвеси (размера частиц и пор), коэффициентов диффузии в фазе взвеси. Расчет характерных времен сорбции показывает:

- для органических коллоидных частиц и для микронных макропористых (например, монтмориллонитовых) глинистых частиц сорбция происходит практически мгновенно;
- для микропористых глин (большинство глинистых материалов) время сорбции зависит от размера частиц взвеси и исчисляется часами и сутками, т.е. при разбавлении сбросов механизм сорбции практически можно не учитывать.

Выводы

1. Проведенные исследования свидетельствуют о важной роли физико-химических процессов, происходящих в слоях, имеющих размеры порядка десятков нанометров (нано-слоях), которые формируются на поверхности раздела водной массы и коллоидных или дисперсных взвесей, и играют важную роль в распределении токсичных компонентов между частицами взвеси, донными осадками и водной массой.

2. Время установления равновесия регулируется массопереносом в нано-слое между фазами и диффузией в порах частицы взвеси. Для органических веществ она имеет порядок секунд, для микропористых глинистых частиц – порядок суток.

3. Доля поглощения загрязняющего компонента зависит от суммарной сорбционной емкости органических и минеральных взвесей в воде. Сорбированная фаза имеет меньшую токсичность, чем ионная.

Литература

1. Веницианов Е.В., Соколова О.В. Сорбция ионных форм металлов на взвешях при залповых сбросах сточных вод в русловый поток. Водные ресурсы. 2008. Т. 35. № 4. С. 1-6.

При поддержке РФФИ проект 19-05-50082.

Physicochemical features of the formation of water quality in urban rivers

Venitsianov E.V.¹, Voronina K.P.¹

¹— *Institute of Water Problems RAS, Moscow, eugeny.venitsianov@gmail.com*

Abstract. Using the example of the content of Cu and Zn in the water mass and sorbed forms, the distribution coefficients characterizing their concentration on suspensions and the characteristic times of sorption are estimated.

Key words: heavy metals, sorption, equilibrium and kinetics.