

**Магистерская диссертация
по направлению 020700 «Геология»**

***Закономерности распределения и формы
нахождения тяжелых металлов в системе
“донные отложения-вода” акватории Керченского
пролива***

Выполнил студент кафедры геохимии
Е.А. Петров

Научный руководитель:
д.г.-м.н. М.В. Чарыкова

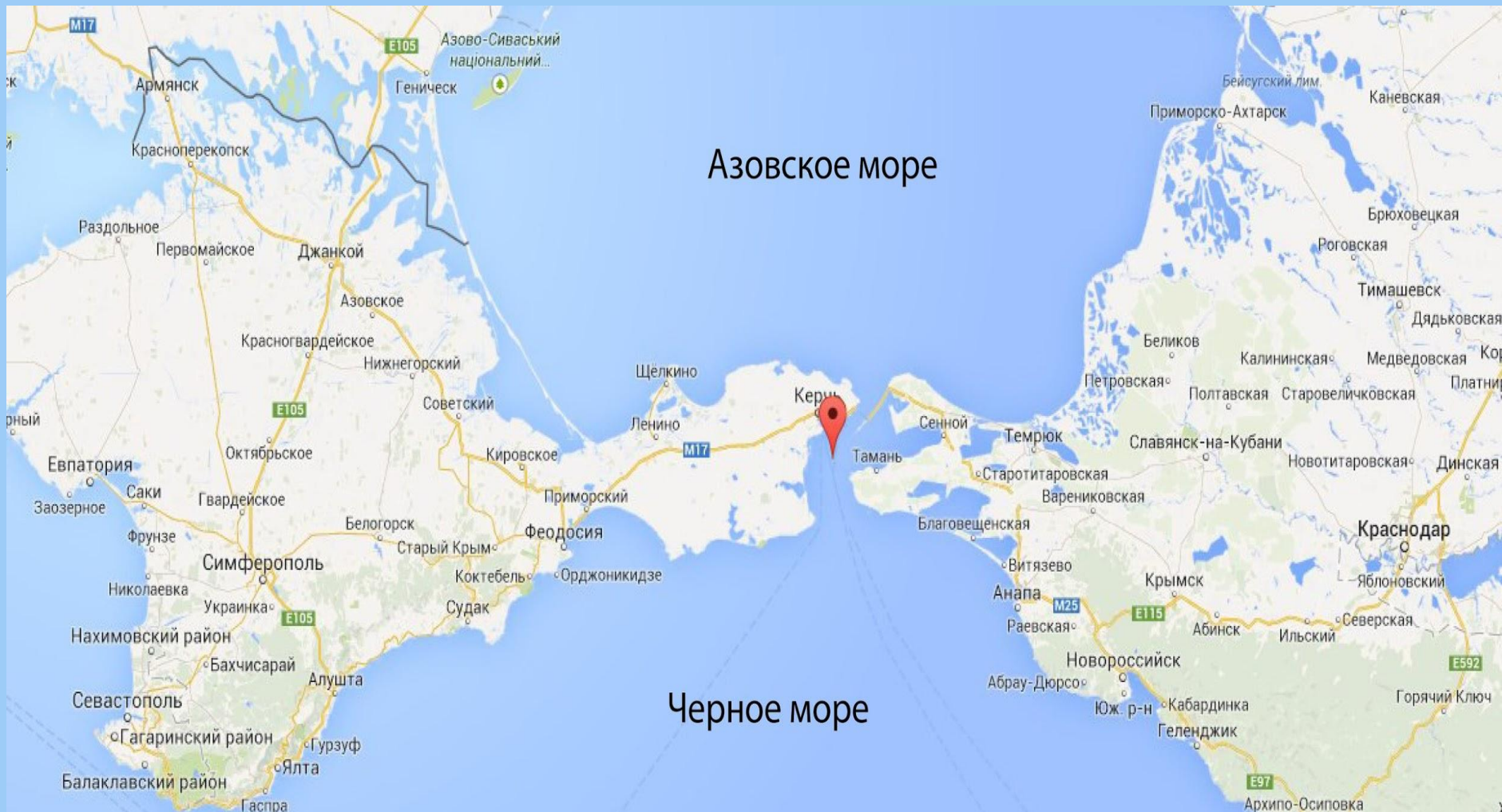
2014 г

Цель работы – оценка степени загрязнения донных отложений и вод акватории Керченского пролива и определение форм нахождения тяжелых металлов в системе “донные отложения-вода” .

Основные задачи:

- Определение содержания Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Fe, Mn и степени загрязнения ими донных осадков, поверхностных и придонных вод;
- Определение гранулометрического и минерального состава донных отложений;
- Построение моно- и полиэлементных карт;
- Определение преобладающих форм нахождения тяжелых металлов в донных осадках;
- Расчет коэффициентов водной миграции и форм нахождения тяжелых металлов в водах;
- Изучение сорбционных свойств донных осадков.

Объект исследования



Район исследования



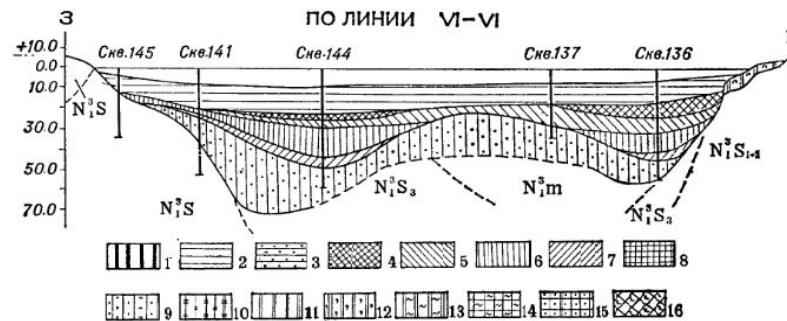


Условные обозначения:

1. Современные почвы, суглинки, супеси
2. Новочерноморские морские илы, алевриты
3. Новоазовские морские илы
4. Древнечерноморские морские илы

Новозэвксинские отложения:

5. Верненозэвксинские морские илы, алевриты, пески
6. Лиманный комплекс фауны
7. Нижнезэвксинские морские отложения
8. Новозэвксинские нерасчлененные морские отложения



Схематический геологический разрез

(по А.В Шнюков, Е.Ф. Аленкин и др. Керченский пролив. 1981)

Посткарангатские отложения:

9. Аллювиальные кварцевые пески.
10. Субаэральные глины, суглинки.
11. Верхнекарангатские раковинно-детритовые известняки.
12. Лиманные и прибрежно-морские глины.
13. Мелководные и глубоководные глины.

Древнезэвксинские отложения:

14. Лиманные и прибрежно-морские глины
15. Мелководные и глубоководные глины.
16. Чаудинские и постчаудинские пески, глины, конгломераты, суглинки.



Фактический материал

- 1) 212 проб донных отложений
(глубина отбора от 0-0.1 м до 17м)
- 2) 18 проб воды (придонная)
26 проб воды (поверхностная)

В рамках договора с заказчиком –
ФГУП "Росморпорт"



Методы исследования

Атомно-абсорбционная спектрометрия (определение Cd,Pb,Ni,Zn,Cu,Mn,Fe,As,Hg)

Фотометрия (определение нефтеуглеводородов);

Метод сухого озоления (определение органического вещества);

Рентгенофазовый анализ (определение минерального состава);

Метод постадийной экстракции (определение форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях);

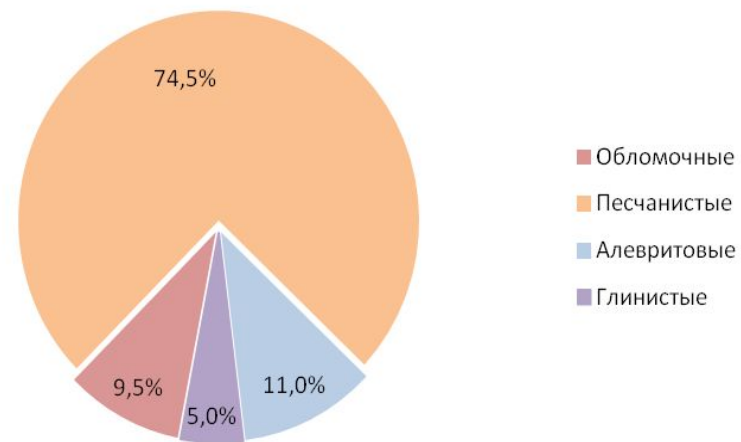
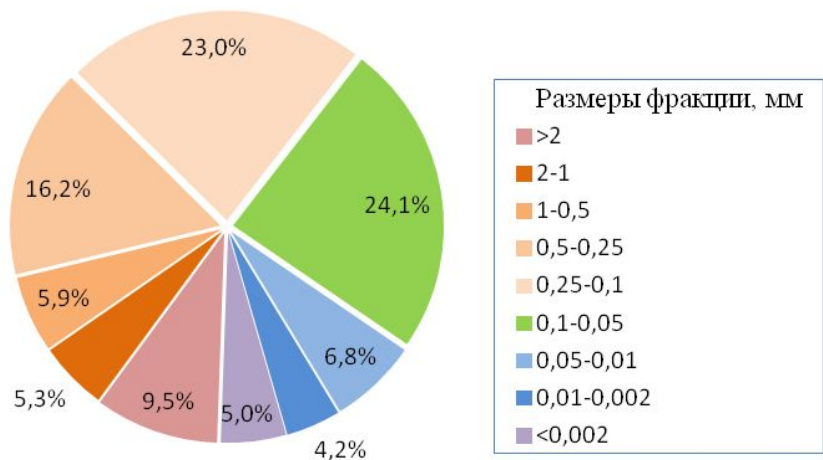
Модельные эксперименты по определению сорбционной емкости;

Программа STATISTICA (обработка результатов анализов);

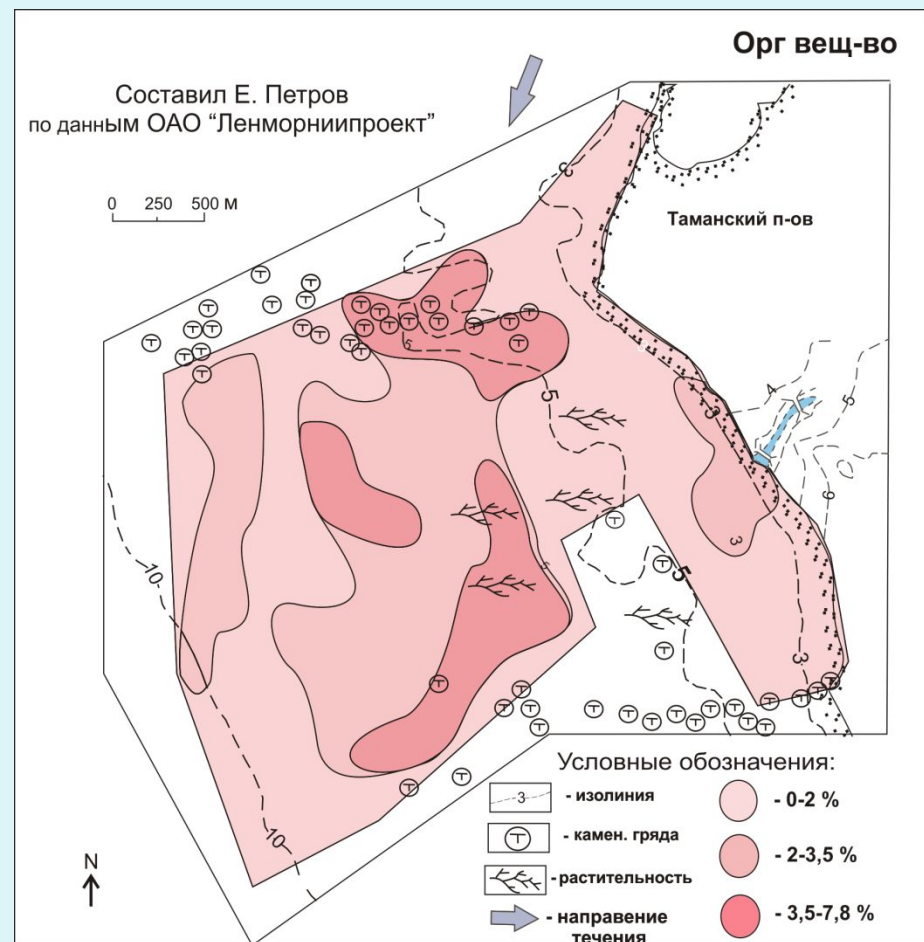
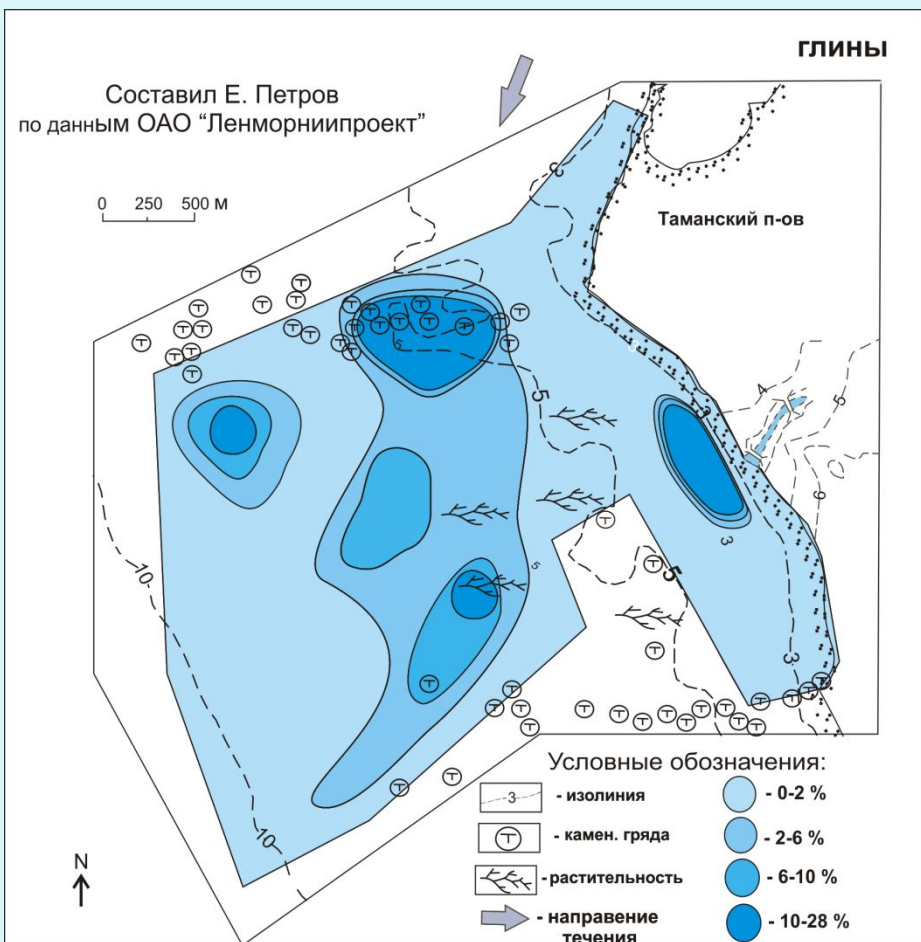
Программы Geochemist's Workbench и PHREEQC (расчет миграционных форм элементов в водах);

Программа Surfer и CorelDraw (построение геохимических карт).

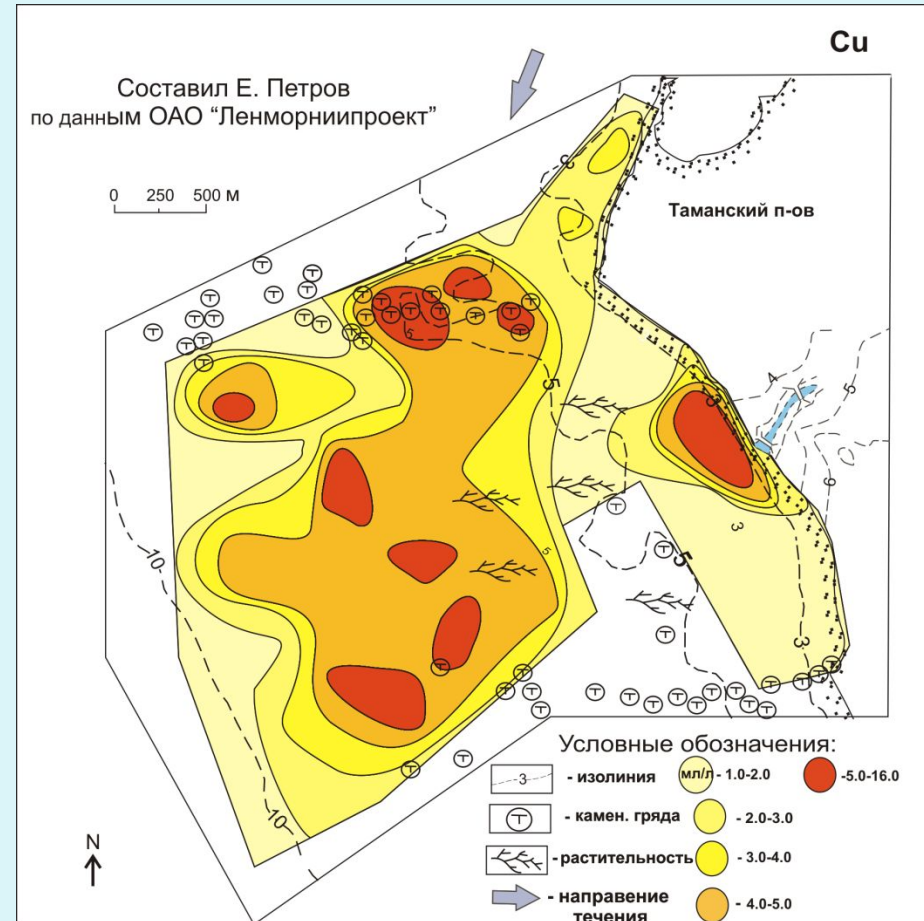
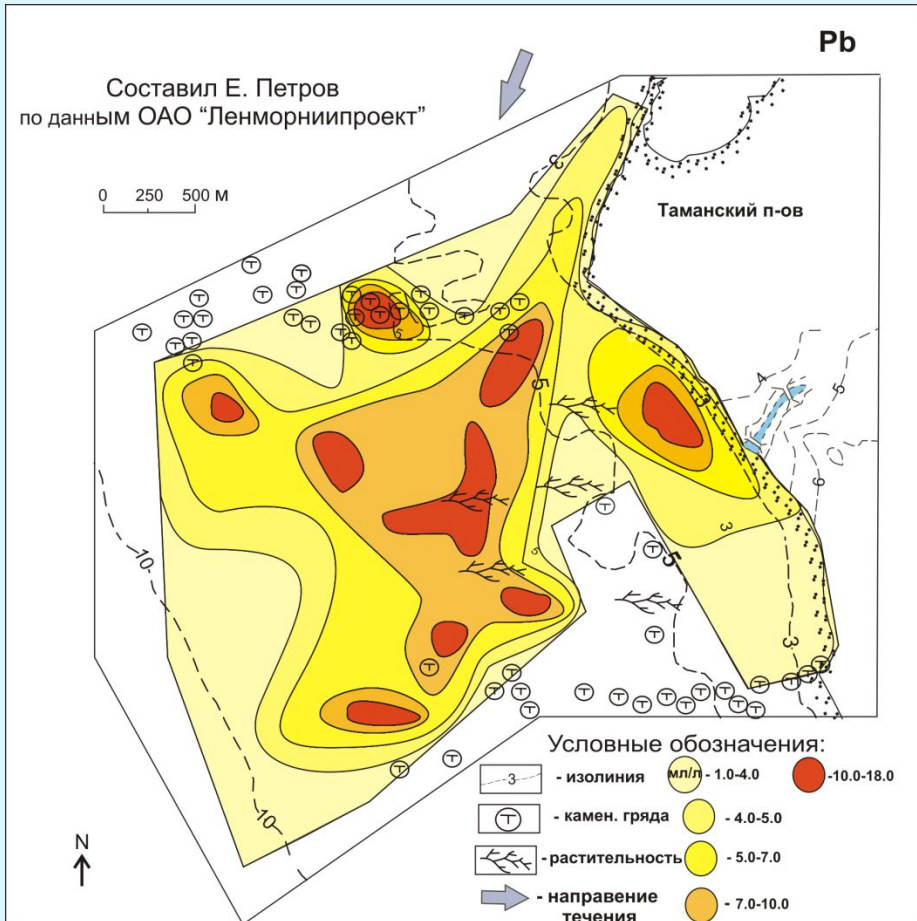
Гранулометрический состав поверхностного слоя донных отложений



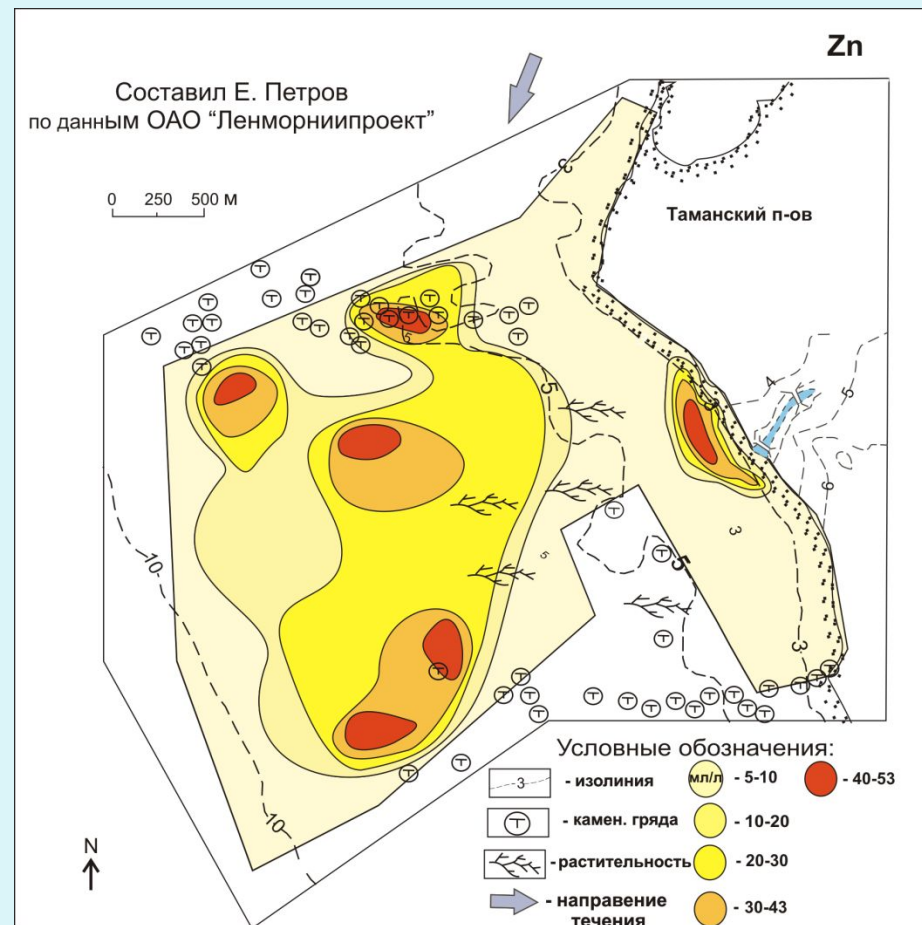
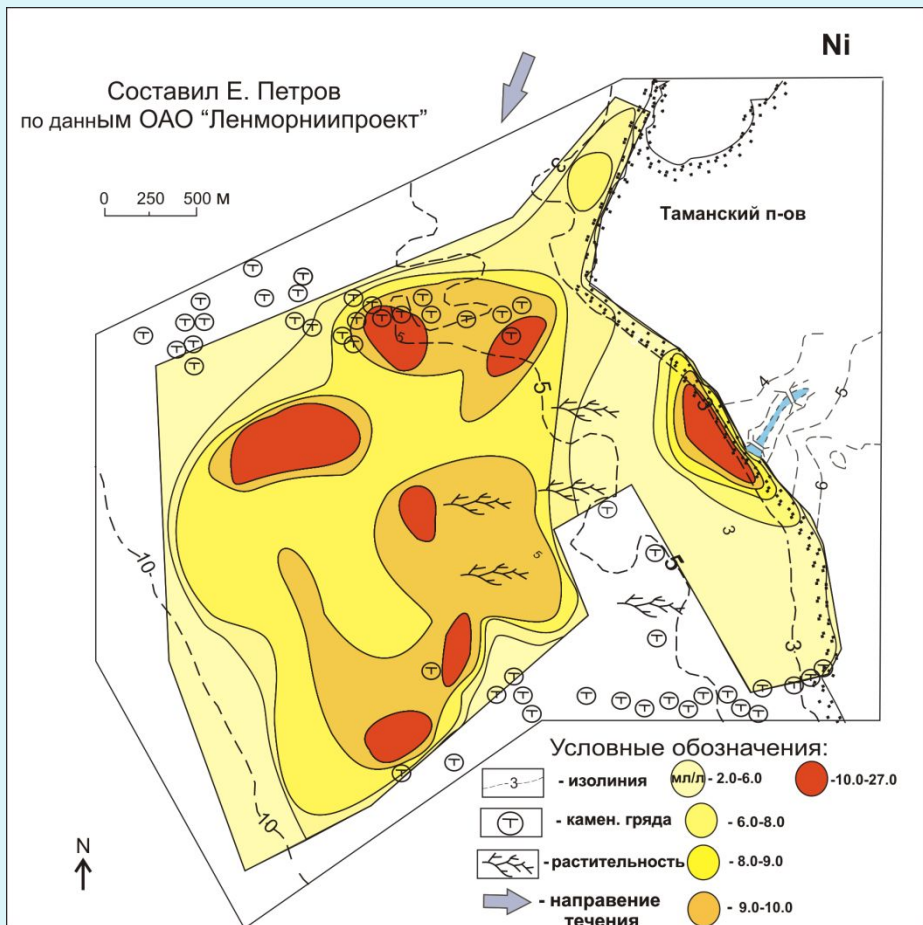
Карта распределения глинистой и органической составляющей поверхностного слоя донных отложений



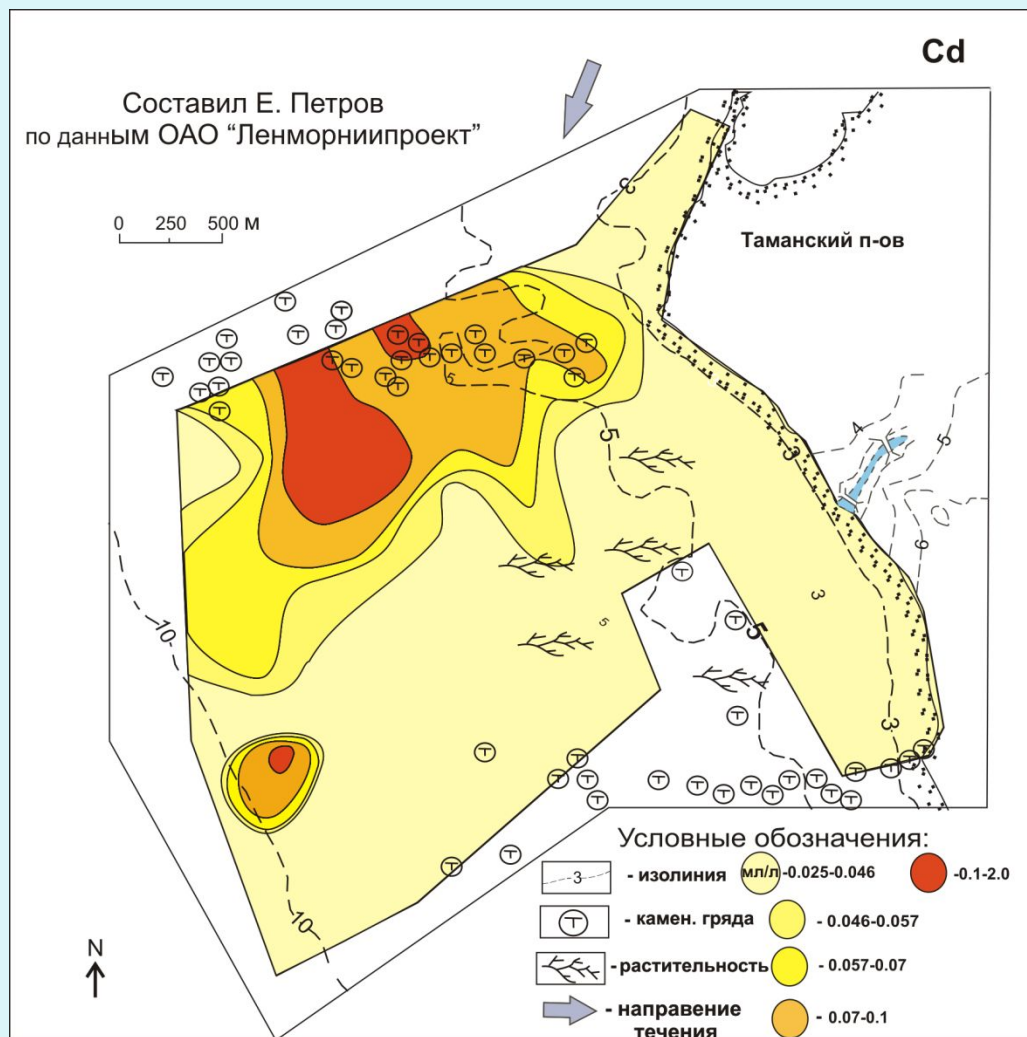
Карта распределения содержания Pb и Cu



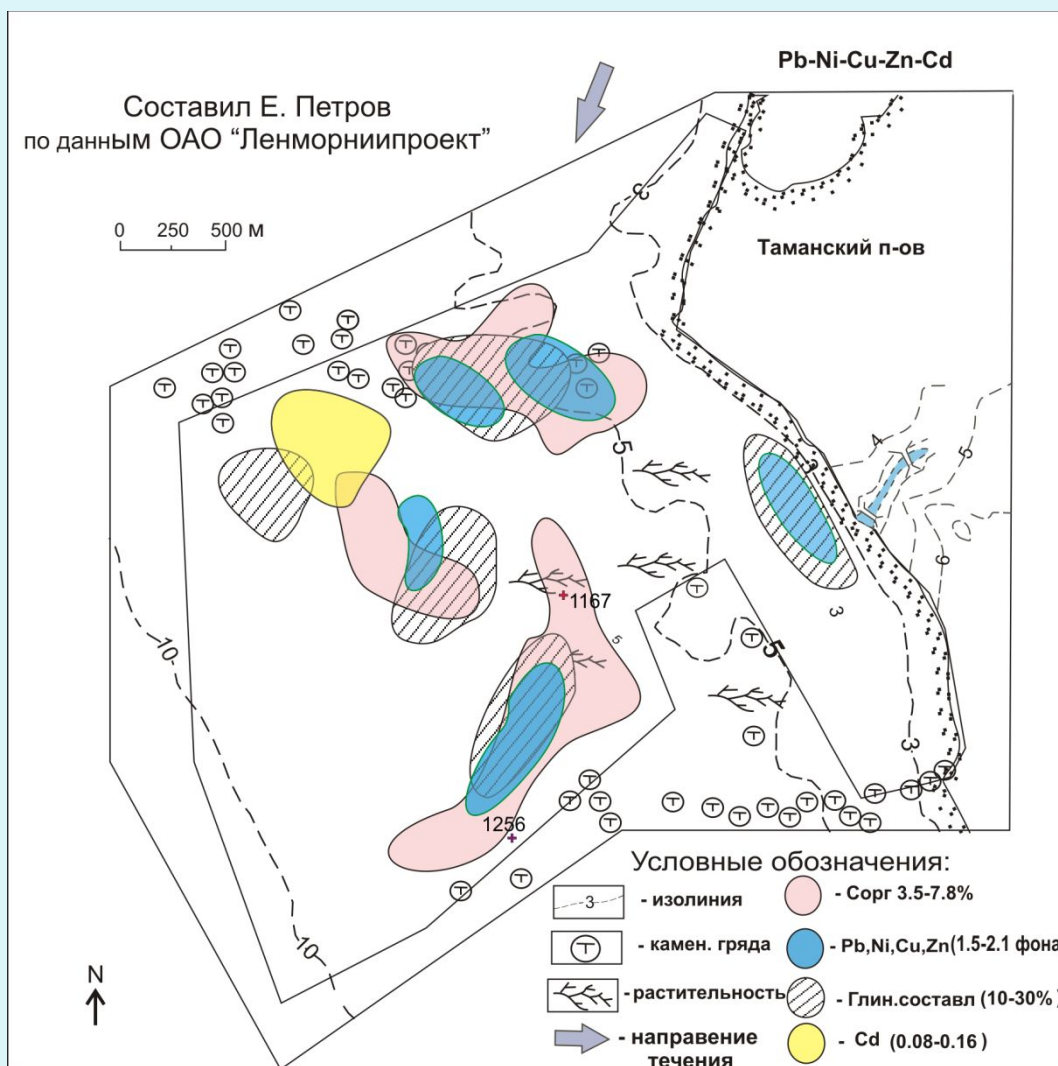
Карта распределения содержания Ni и Zn



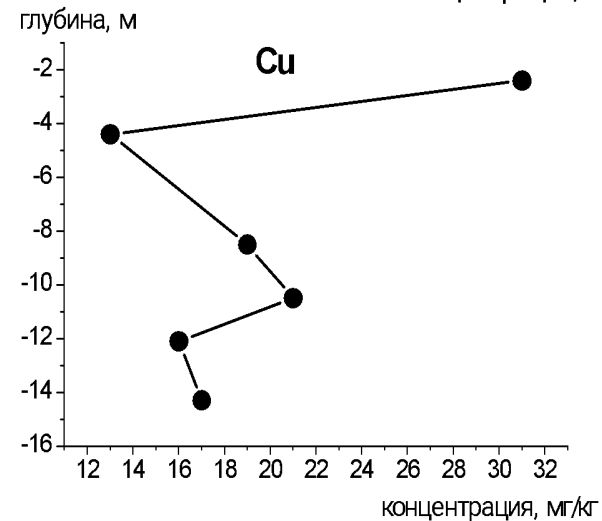
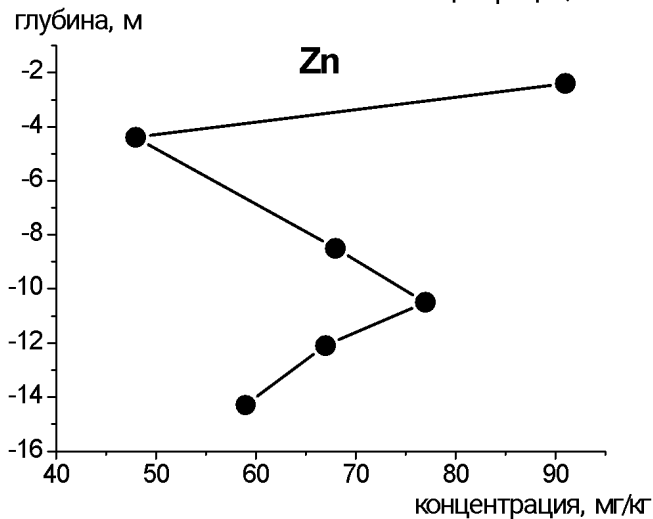
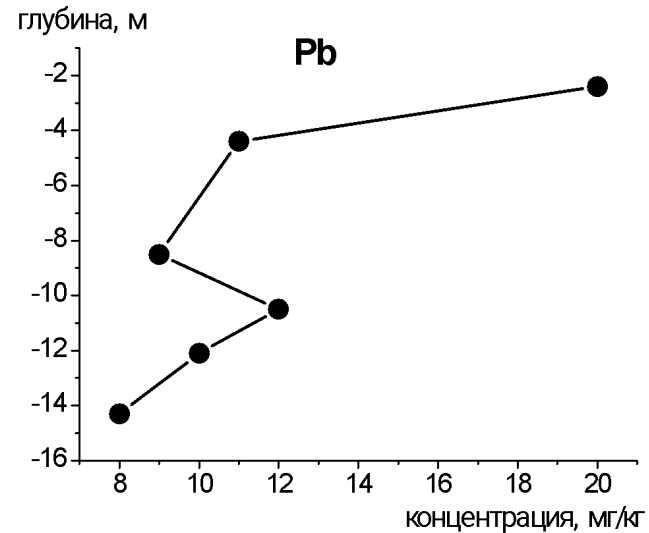
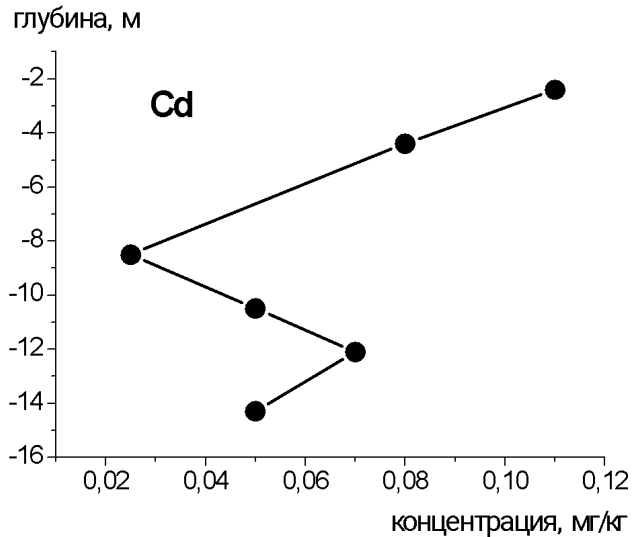
Карта распределения содержания Cd



Полиэлементная карта распределения содержаний Pb-Ni-Cu-Zn-Cd



Распределение концентраций по глубине (на примере скважины 1167)



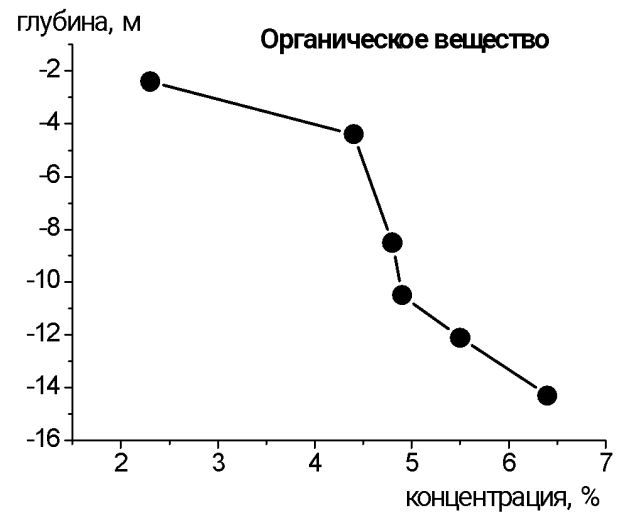
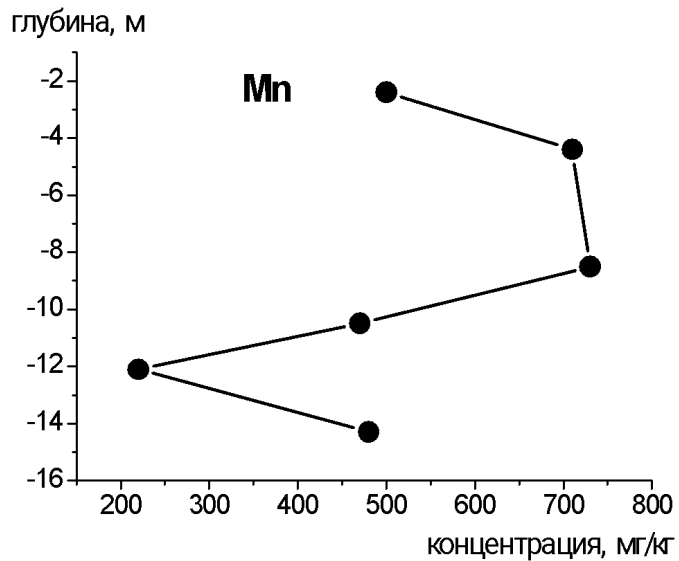
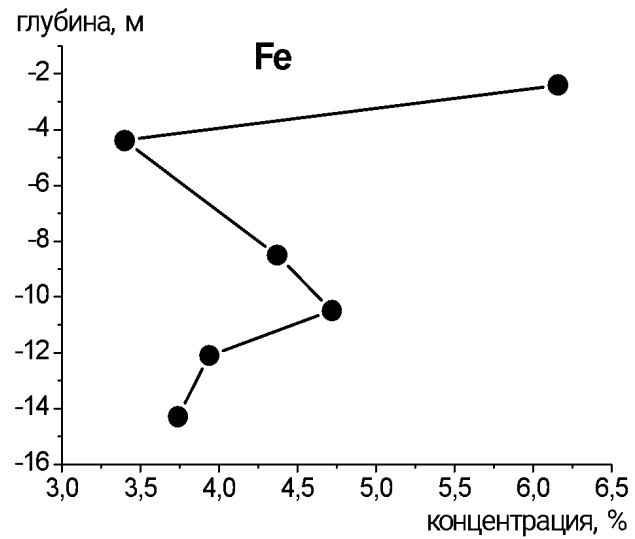
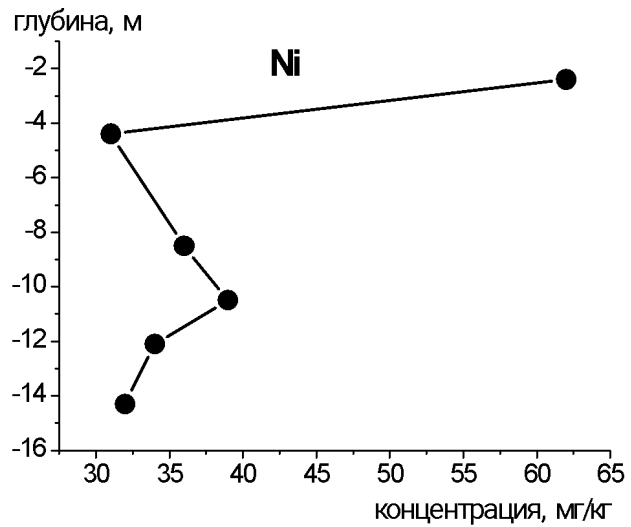
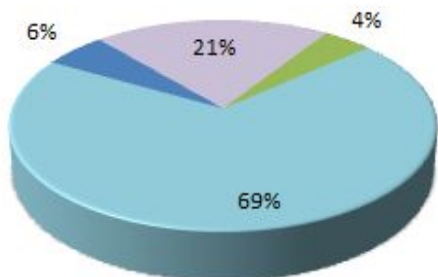


Схема проведения фазового химического анализа

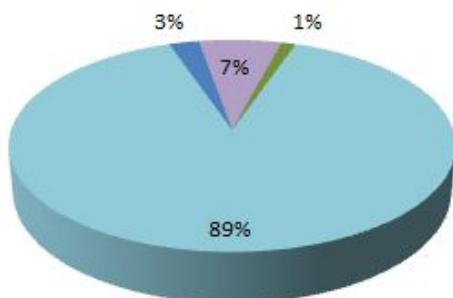
№	Формы нахождения элементов	Экстрагенты	Условия протекания эксперимента
1	Легко сорбируемые (обменные) формы	1Н BaCl ₂	Т:Ж=1:5 количество обработок-2 длительность каждой обработки-1 час 1г:50мл
2	Формы, связанные с гумусовой органической составляющей	Пирофосфатная вытяжка 0,1М Na ₄ P ₂ O ₇	Т:Ж=1:20 количество обработок-2 длительность каждой обработки-2 часа 1г:50мл
3	Формы, связанные карбонатными соединениями	Ацетатно-буферная смесь 1Н NaOH+1Н CH ₃ COOH+H ₂ O=1:2:7	Т:Ж=1:20, pH=4.8 Обработка 2 раз в течение 20 минут 1г:50мл
4	Формы, связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца	6М HCl	Т:Ж=1:25, Обработка 2 раз в течение 30 минут 1г:50мл

Подвижные формы нахождения химических элементов в донных осадках

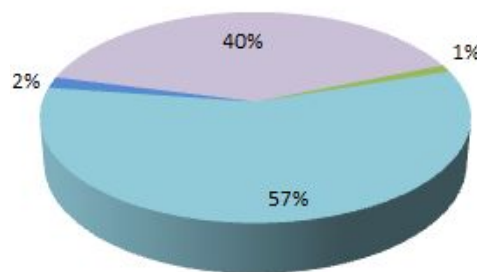
Cd



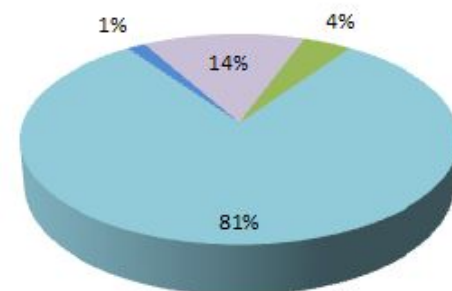
Mn



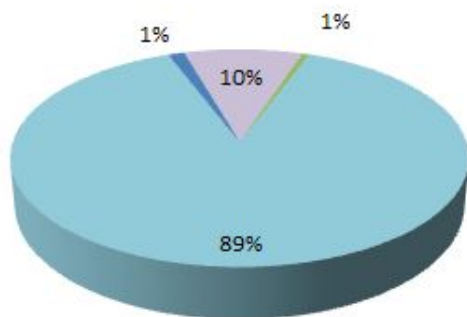
Cu



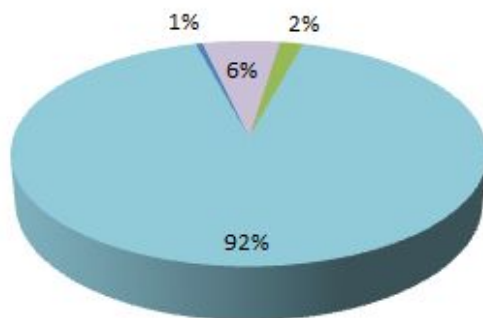
Zn



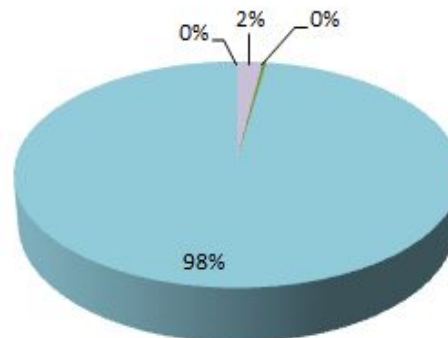
Pb



Ni



Fe



- сорбированная форма
- форма, связанная с органическим веществом
- форма, связанная с карбонатами
- нерастворимая форма

Химический состав воды

Вода		Ca МГ/Л	Si МГ/Л	рН	SO ₄ ²⁻ МГ/Л	Cl ⁻ МГ/Л	Ni МГ/Л	Cd МГ/Л	Cu МГ/Л	Fe МГ/Л	Mn МГ/Л	Pb МГ/Л	Ni МГ/Л	Zn МГ/Л	НУВ
Придон	Min	97	0,23	8	935	9670	660	0,003	0,001	0,020	0,001	0,002	0,001	0,003	0,010
	Max	113	0,51	8	1605	1280	735	0,009	0,004	0,050	0,003	0,006	0,004	0,006	0,020
	Сред	105	0,37	8	1270	5475	698	0,005	0,001	0,02	0,002	0,002	0,002	0,003	0,01
Поверх	Min	88,2	0,23	8	860	9120	660	0,001	0,001	0,020	0,001	0,002	0,002	0,003	0,005
	Max	93,2	0,28	8	965	9860	685	0,002	0,004	0,060	0,006	0,005	0,004	0,007	0,020
	Сред	91,7	0,7	8	913	9675	673	0,001	0,002	0,03	0,003	0,003	0,002	0,005	0,012

Ряд миграционной подвижности в системе “донные осадки – вода”

Значение коэффициента определяется как отношение содержания химического элемента в минеральном остатке воды к его содержанию в водовмещающих породах

$$K_x = \frac{m_x \cdot 100}{a \cdot n_x}$$

K_x - коэффициент водной миграции
 m_x - содержание элемента X в воде в мг/л;
 a - минерализация воды (17,6, г/л);
 n_x - содержание элемента X в донных осадках, %

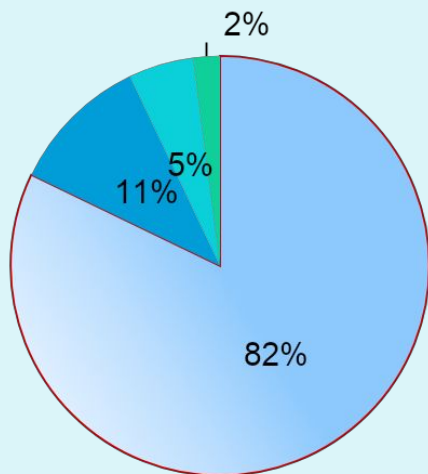
$Cd_6 - Pb_{0,03} - Cu_{0,03} - Zn_{0,01} - Ni_{0,01} - Mn_{0,0003} - Fe_{0,00007}$

Результаты расчета форм миграции химических элементов в воде (программа PHREEQC и Geochemist's Workbench)

Преобладающая форма – свободные ионы
(не связанные в комплексные соединения)

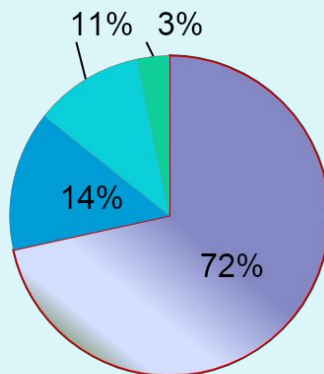
миграционные формы Mn

□ Mn²⁺ ■ MnSO₄ ■ MnCl⁺ ■ MnCl₂



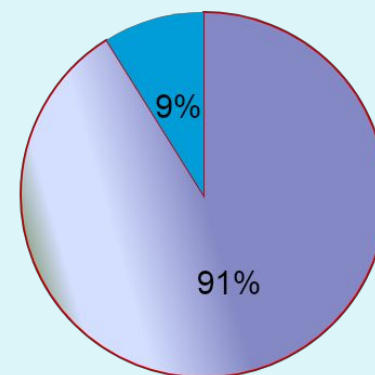
миграционные формы Zn

□ Zn²⁺ ■ ZnCl⁺ ■ ZnSO₄ ■ ZnCl₂



миграционные формы Ni

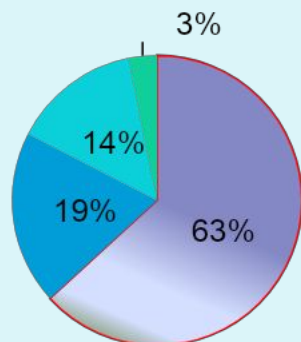
□ Ni²⁺ ■ NiSO₄



Преобладающая форма хлоридные комплексы

миграционные формы Pb

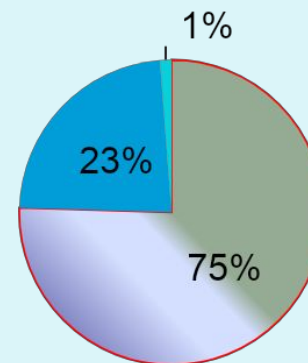
■ PbCl⁺ ■ Pb²⁺ ■ PbCl₂ ■ PbCl₃



Преобладающая форма гидрокомплексы

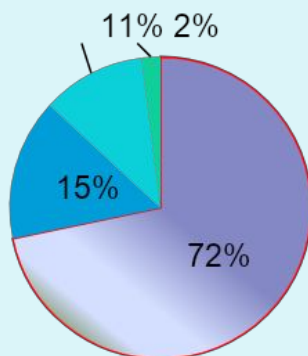
миграционные формы Cu

■ CuOH⁺ ■ Cu²⁺ ■ CuCl₂



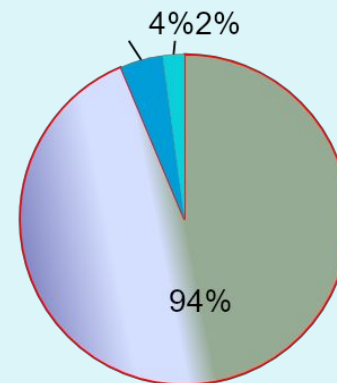
миграционные формы Cd

■ CdCl⁺ ■ CdCl₂ ■ Cd²⁺ ■ CdCl₃

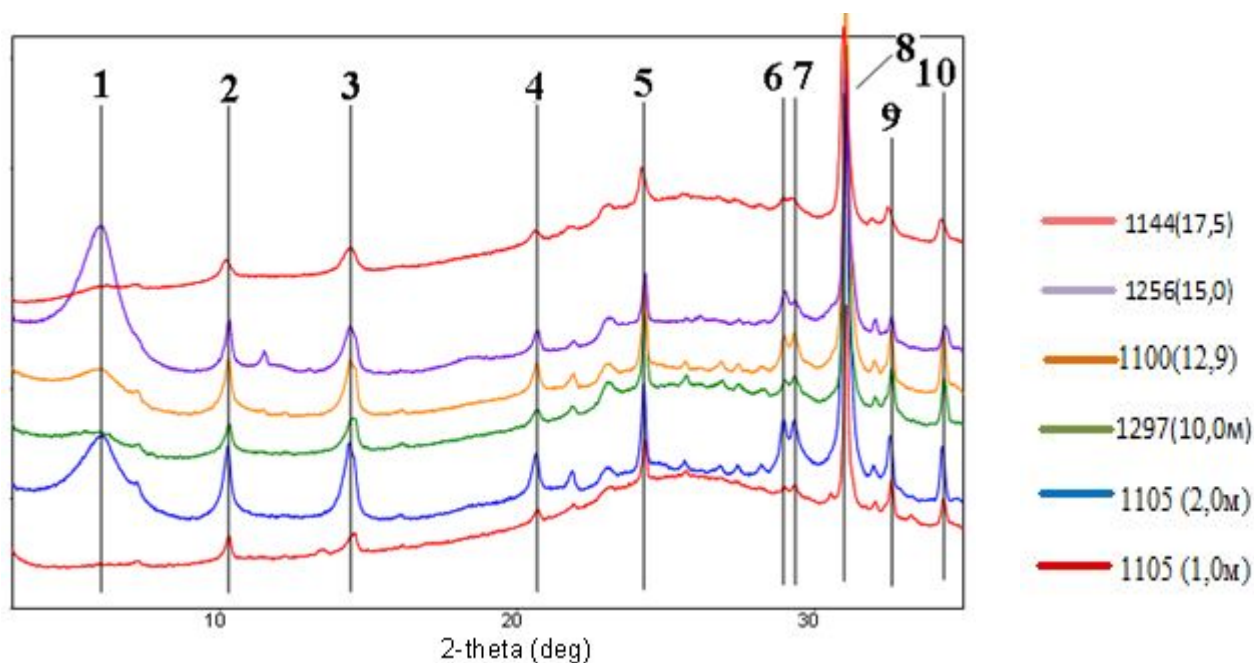


миграционные формы Fe

■ Fe(OH)₃ ■ Fe(OH)₂⁺ ■ Fe(OH)₄⁻



Определение минерального состава методом РФА



- | | |
|----------------------|-------------|
| 1) Сметит | 6) Хлорит |
| 2) Слюда | 7) Каолинит |
| 3) Хлорит + Каолинит | 8) Кварц |
| 4) Мусковит | 9) ПШ |
| 5) Кварц | 10) Кальцит |

Оценка насыщенности вод (программа *Geochemist's Workbench*)

Проба воды B08

Индекс насыщенности

Temperature = 18.6 C

Pressure = 1.013 bars

pH = 8.060

log fO₂ = -0.723

pe = 13.0203

Ionic strength = 0.334817

Activity of water = 0.991048

Solution density = 1.025g/cm³

$$SI = \lg \frac{\prod a_i^v}{IP}$$

Бёрнессит - Na(Mn³⁺Mn₃)O₈*3H₂O 41.9035s/sat

Тодорокит - MnMn₃O₇* H₂O 36.2799s/sat

Гематит - Fe₂O₃ 11.4011s/sat

Пиролюзит - MnO₂ 7.7432s/sat

Биксбиит - Mn₂O₃ 6.9115s/sat

Гетит- FeOOH 5.2302s/sat

Гаусманнит - MnMn₂O₄ 3.5484s/sat

Манганит - MnO(OH) 3.2366s/sat

Программа включает:

46 элементов,

624 твердые фазы,

551 частицу в растворе

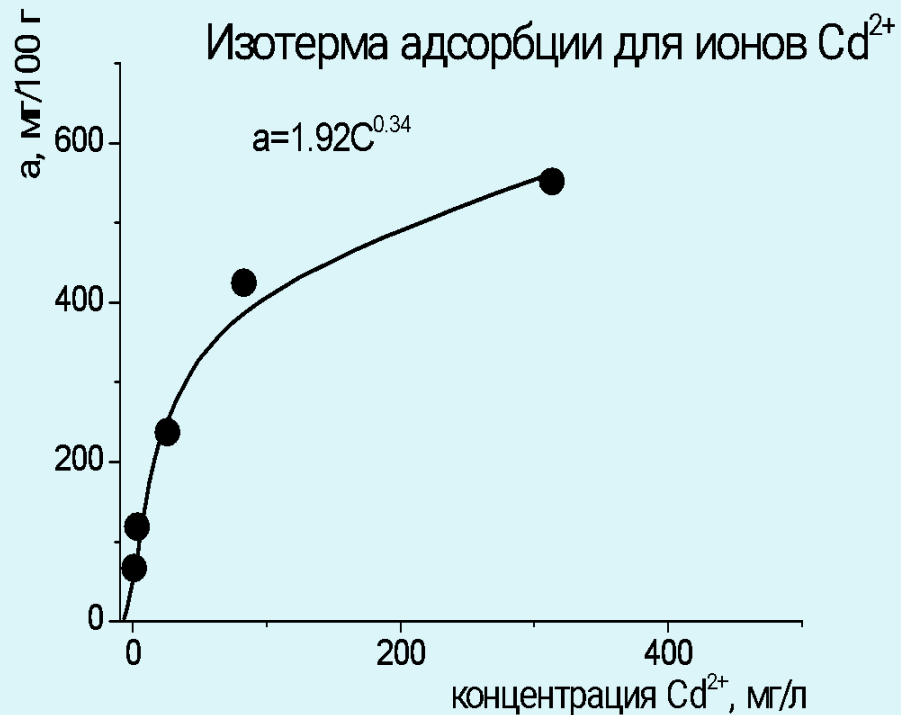
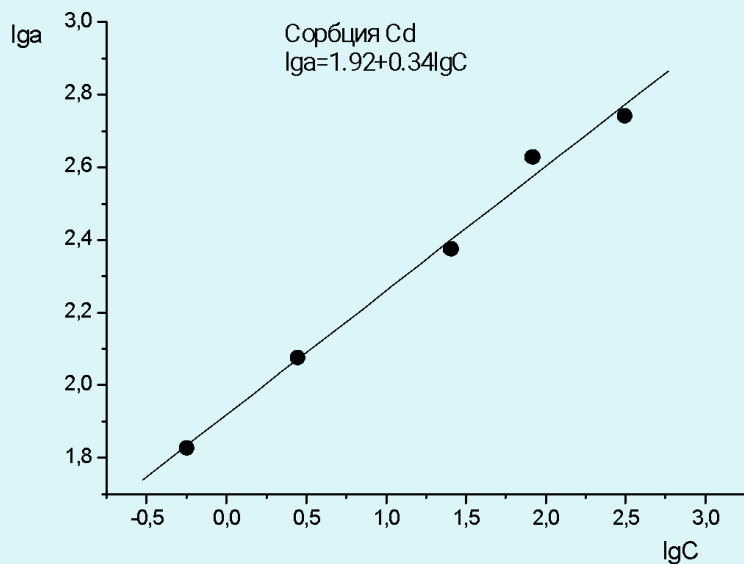
Экспериментальное изучение изотерм адсорбции методом насыщения из модельных растворов Pb^{2+} и Cd^{2+}

Уравнение изотермы адсорбции
Фрейндлиха

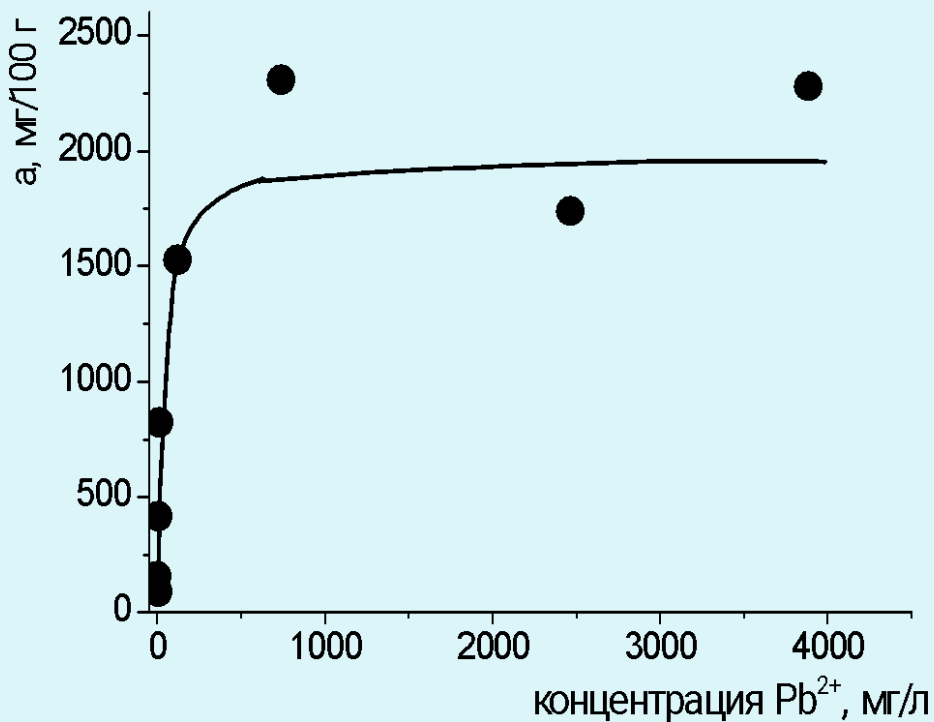
$$a = kC^n$$

a – содержание сорбированного вещества в
поверхностном слое,

C – концентрация вещества в растворе, k и n –
эмпирические коэффициенты



Изотерма адсорбции для ионов Pb^{2+}

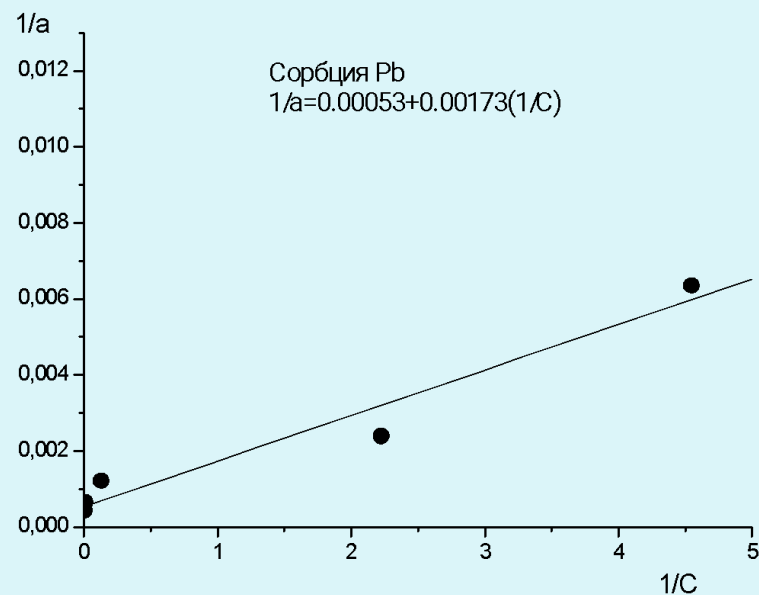


$a_0 = 1887$ мг/100 г осадка

Уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра

$$a = \frac{a_0 b C}{1 + b C}$$

a – адсорбция, мг/100 г осадка;
 a_0 – предельная адсорбция, мг/100 г осадка;
 C – концентрация вещества в растворе, мг/л;
 b – адсорбционный коэффициент



Выводы

- В акватории проектируемого морского порта не установлено загрязнения донных отложений Fe, Mn, Ni, Cu, Pb, Zn, Cd, их концентрации близки к фоновым и не превышают нормативных показателей по загрязнению. Наблюдается снижение уровня загрязнения с глубиной.
- Повышенные концентрации Pb, Cu, Ni, Zn в поверхностном слое донных отложений наблюдаются на участках с максимальным содержанием глинистой составляющей и органического вещества; повышенные концентрации Cd не связаны с этими факторами.
- Основной формой нахождения исследованных химических элементов в донных отложениях является малоподвижная форма; максимальная доля легко сорбированной обменной формы, способной к десорбции при взаимодействии с морской водой, установлена для Cd (около 6%).

- Преобладающими миграционными формами в морской воде для Mn, Zn, Ni являются свободные ионы, для Fe, Mn – гидроксокомплексы, для Pb, Cd – хлоридные комплексы. Воды являются пересыщенными по водосодержащим оксидам и гидроксидам железа и марганца.
- В ряде проб воды обнаружены повышенные по отношению к фоновым концентрации Cd и Pb. Донные отложения характеризуются высокой поглотительной способностью по отношению к ионам этих химических элементов.

Таким образом, угроза вторичного загрязнения тяжелыми металлами в результате их перехода в водную фазу из более глубоких слоев донных отложений при контакте с морской водой в ходе проведения планируемых работ представляется маловероятной.

Благодарности

- Автор работы выражает искреннюю благодарность сотрудникам кафедры геохимии, особенно Сергееву А.В. , Альхову А.С и Семеновой В.В, а также Платоновой Н.В за помощь в проведении лабораторных исследований, статистической обработке данных и построениях карт.
- Отдельная благодарность сотрудникам ОАО “Ленморниипроект” и особенно Рябову Е.М, Рыжову С.Б и Иванову В.Н за помощь в работе, предоставлении полевого материала и фондовой информационной базы.
- При выполнении работ использовалось оборудование ресурсных центров “Геомодель” и “Рентген-дифракционные методы исследования”



Спасибо за внимание!