

На правах рукописи



Шавнин Алексей Андреевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В
СИСТЕМАХ «ВОДА – ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ» ФОНОВЫХ ОЗЕР
ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

02.00.04 - физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Тюмень - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет»

Научный руководитель: доктор педагогических наук, профессор
Паничев Сергей Александрович

Официальные оппоненты: **Рыженко Борис Николаевич**
доктор химических наук,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, заведующий лабораторией «Моделирование гидрохимических и гидротермальных процессов»
Нестерова Елена Леонидовна
кандидат химических наук,
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тюменский государственный архитектурно-строительный университет», доцент кафедры общей и специальной химии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ульяновский государственный технический университет»

Защита состоится «27» марта 2015 года в 11 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.274.11 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г.Тюмень, ул. Перекопская, 15а, ауд. 410.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» и на сайте <http://d21227411.utmn.ru./defenses/>.

Автореферат разослан « » февраля 2015 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Нестерова Наталья Владимировна.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Основные представления о распределении микроэлементов в системах «вода – донные отложения» были разработаны Окли в 1981. На данный момент существует множество публикаций, посвященных этой теме, которые включают как модельные построения, так и анализ имеющегося фактического материала. Анализируя имеющуюся литературу можно придти к очевидному выводу — на распределение микроэлементов в системах «вода – донные отложения» влияют многие факторы, большинство из которых меняется в зависимости от географического региона. На данный момент нет работ, которые бы математическими средствами описывали распределение микроэлементов в донных отложениях озер Тюменской Области. Процессы накопления микроэлементов донными отложениями и последующие процессы захоронения таких токсичных элементов, как медь, ртуть, ванадий, мышьяк, имеют важное экологическое значение. После захоронения микроэлемент «выключается» из биологических циклов и уже не способен нанести вред биосфере. В связи с этим исследование процессов накопления микроэлементов особенно актуально в Тюменской области — регионе активной нефтедобычи и нефтепереработки. Из-за сложности и уникальности природных условий, в которых происходит формирование донных отложений невозможно повторить и детально исследовать эти процессы в лаборатории. Поэтому было принято решение подвергнуть научной обработке с использованием методов статистического анализа экспериментальный материал, накопленный в процессе реализации Тюменским государственным университетом проекта «Формирование качества вод и экосистем в условиях антропогенных нагрузок и изменения климата в Западной Сибири», который выполнялся в рамках гранта по Постановлению Правительства РФ № 220. При таком подходе могут быть учтены как уникальные условия каждого водоема, так и влияние конкурирующих процессов.

Цель работы заключается в выявлении физико-химических закономерностей в распределении микроэлементов в водах и донных отложениях малых фоновых озер Тюменской области. Для достижения этой цели необходимо решить две задачи.

1. Выведение уравнений материального баланса, способных отражать основные механизмы распределения микроэлементов в малых озерах Западной Сибири.
2. Определение влияния независимых параметров, значения которых характерны для изучаемого региона, на процессы формирования микроэлементного состава донных отложений.

Научная новизна. С помощью методов статистического анализа установлены уравнения, которые позволяют описывать процессы формирования микроэлементного состава донных отложений фоновых

малых озер Западной Сибири (с не более чем 15 % погрешностью) для микроэлементов: Cr, Cu, Sr, V, Zn, Mo.

На основании полученных уравнений количественно оценен вклад каждого субстрата донных отложений в формирование микроэлементного состава для каждого образца индивидуально.

Качественно изучены зависимости процессов формирования микроэлементного состава от таких показателей как общая минерализация воды, сумма активных температур, рН воды, микроэлементный состав исходных горных пород в сложных природных условиях Западной Сибири.

Практическая значимость работы. Полученные уравнения и эффективные константы Генри могут быть использованы для гидрохимических расчетов при оценке степени загрязнения водоемов Западной Сибири следующими микроэлементами: Cr, Cu, Sr, V, Zn, Mo.

Достоверность результатов. При проведении исследований использовались справочные данные по исходным горным породам, а так же экспериментальные данные, полученные с использованием аттестованных методик анализа и современной аппаратуры в аккредитованной лаборатории экологических исследований Тюменского государственного университета. Оценка погрешности уравнений дана в доле случаев, предсказанных с погрешностью менее 15 %.

На защиту выносятся:

1. Уравнения материального баланса для элементов Cr, Cu, Sr, V, Zn, Mo, в условиях пресных и ультрапресных вод Западной Сибири для донных отложений с содержанием органического вещества менее 4 %.
2. Количественная оценка процессов адсорбции, выраженная эффективными константами Генри для пары «микроэлемент – субстрат».
3. Качественная оценка влияния минерализации, суммы активных температур, рН, микроэлементного состава горных пород на адсорбцию микроэлементов.

Апробация работы. По теме диссертации опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных журналах. Работа выполнена в рамках гранта «Формирование качества вод и экосистем в условиях антропогенных нагрузок и изменения климата в Западной Сибири» (Постановление Правительства РФ № 220, договор № 11.G34.31.0036 от 25.11.2010) и материалы диссертации включены в научный отчет по данной теме.

Личный вклад автора. Результаты, представленные в работе, получены лично автором.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и 4 приложений. Общий объем работы составляет 124 страницы. Работа содержит 35 рисунков и 13 таблиц. Список цитированной литературы включает 98 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования.

В первой главе представлен обзор литературы, касающейся основных процессов формирования микроэлементного состава донных отложений, а так же методов и моделей их описания.

Во второй главе описан вывод уравнений материального баланса с позиций механистического и фазового подходов, с учетом особенностей малых фоновых озер Западной Сибири, а также охарактеризованы преимущества и недостатки этих подходов.

Фазовый подход предполагает поиск распределения микроэлемента по субстратам, а механизмы представляются как некоторая суперпозиция функций. Уравнение материального баланса для простейшего набора процессов будет выглядеть следующим образом (уравнение 1):

$$F_{\text{до}}(\text{Мидо}) = F(\text{Al}_2\text{O}_3) + F(\text{Fe}_2\text{O}_3) + F(\text{Org}) + F(\text{PO}_4^{-3}) + F(\text{S}^{-2}) + F(\text{CO}_3^{-2}) + F_{2n}(\text{Мизn}), \quad (1)$$

где F – равновесная суперпозиция всех функций, характеризующих сорбционные процессы, протекающие на соответствующем субстрате. Это значит, что решение такого уравнения сводится к поиску корреляций. У такого подхода имеется два недостатка. Первый — некоторая потеря точности, что приемлемо с учетом экономии времени и ресурсов. Второй — представление функции F как равновесной суперпозиции всех процессов, протекающих на субстрате, может приводить к изменению ее физического смысла. В рамках фазового подхода функция F означает динамическую емкость субстрата. Поэтому, применение фазового подхода возможно при наличии доминирующего процесса накопления, по сравнению с которым можно пренебречь всеми остальными процессами. В рамках данной работы выбран фазовый подход, в связи с особенностями фоновых озер Западной Сибири, которые позволяют выделить доминирующие процессы.

Особенности, влияющие на вид уравнений материального баланса таковы:

1. Пресная и ультрапресная вода. Этот факт позволяет отказаться от использования в расчетах поправки на ионную силу раствора, что значительно сокращает формулы для расчета.
2. Низкие концентрации микроэлементов, которые позволяют предположить, что на субстратах протекает лишь один доминирующий процесс.
3. В изучаемых объектах отсутствуют карбонатные пробы, что позволяет исключить $F(\text{CO}_3^{2-})$ из уравнения.

4. Изучаемый регион непригоден для активной сельскохозяйственной деятельности, что позволяет исключить $F(\text{PO}_4^{3-})$ из уравнения. Это предположение подтверждается отсутствием фосфатов в пробах.
5. Изучаемые озера не испытывают недостатка кислорода, что подтверждается отсутствием сульфидов в пробах. Следовательно, можно исключить $F(\text{S}^{2-})$ из уравнения.

Таким образом, уравнение материального баланса (уравнение 1) приобретает более компактный вид (уравнение 2):

$$F_{\text{до}}(\text{Мідо}) = F(\text{Al}_2\text{O}_3) + F(\text{Fe}_2\text{O}_3) + F(\text{Org}) + F_{\text{гп}}(\text{Мігп}) \quad (2)$$

По литературным данным $F(\text{Al}_2\text{O}_3)$ и $F(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ имеют линейный вид и соответствуют равновесным адсорбционным емкостям. $F(\text{Org})$ представляет сумму адсорбционных и хемосорбционных (обусловленных комплексообразованием) емкостей. $F_{\text{гп}}(\text{Мігп})$ выполняет роль константы и определяет количество микроэлемента, не участвующего в адсорбционных процессах. Соответственно уравнение материального баланса (уравнение 2) принимает вид (уравнение 3):

$$C(\text{Мі})\text{до} = A * C(\text{Al}_2\text{O}_3) + B * C(\text{Fe}_2\text{O}_3) + C * C(\text{Org}) + D * C(\text{Мі})\text{гп} \quad (3)$$

где числа A , B , C соответствуют равновесным емкостям соответствующих субстратов, D — коэффициент удержания микроэлемента породой, из которой образовался осадочный материал.

В третьей главе описаны примененные в данной работе методы статистического анализа и приведен список использованных экспериментальных данных и программных комплексов.

В рамках данной работы статистический анализ выполнен в следующей последовательности: дискриминантный анализ → факторный анализ → регрессионный анализ. Такая последовательность позволяет надежно разделить пробы по определенному признаку (дискриминантный анализ), статистически подтвердить (или опровергнуть) вывод уравнений на основании литературных данных (факторный анализ) и определить линейные коэффициенты полученных уравнений (регрессионный анализ). Эта последовательность позволяет также сохранить преемственность с предыдущими работами, которые направлены для опубликования в зарубежных изданиях.

В четвертой главе приведены результаты статистического анализа, параметры уравнений материального баланса, результаты расчета эффективных констант Генри, и результаты исследования зависимостей эффективных констант Генри от таких параметров как минерализации, рН, состав исходных горных пород и сумма активных температур.

Результаты дискриминантного анализа позволяют разделить имеющиеся 29 проб донных отложений на две группы по дискриминирующему параметру — содержанию органического вещества. Диаграмма рассеяния имеет вид, показанный на рисунке 1.

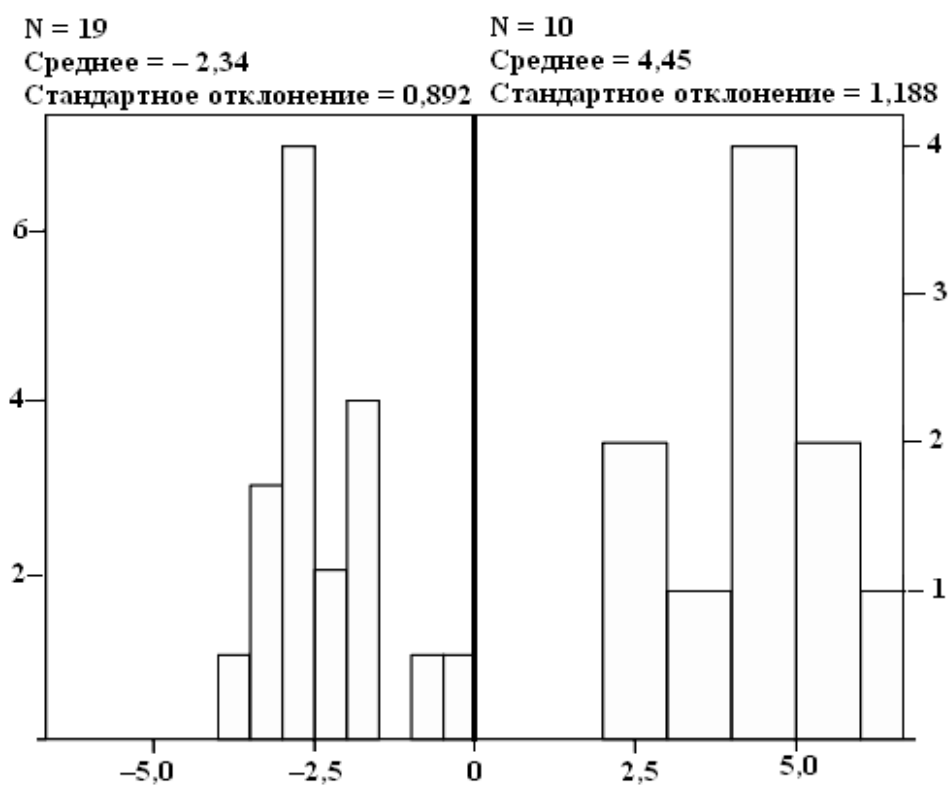


Рисунок 1 Диаграмма рассеяния (N — количество проб, вошедшее в группу, Среднее — среднее значение дискриминантной функции для группы).

На основании результатов дискриминантного анализа принято следующее решение: для первой группы ДО (содержание органического вещества менее 4 %) исключить переменную (Орг) при регрессионном анализе из уравнений массового баланса. Количество проб во второй группе недостаточно для проведения регрессионного анализа.

Факторный анализ был использован для определения групп микроэлементов, проявляющих общие закономерности в своем распределении. Факторный анализ выполнялся в двух вариантах — общий, для выявления общих закономерностей распределения микроэлементов (для всех 29 образцов) и индивидуальный — для более точного поиска корреляций и статистического подтверждения справедливости уравнений массового баланса. Результат общего факторного анализа представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Результат общего факторного анализа

Матрица компонент				
Параметр	Компонента			
	1	2	3	4
pH, ед pH	0,215	0,836	0,098	0,182
ОВ, мг/кг	0,030	0,699	0,256	- 0,537
Минерализация, мг/л	0,005	0,714	0,099	0,502
Al ₂ O ₃ , %	0,935	0,096	- 0,118	0,024
MnO, %	0,379	- 0,239	0,023	0,716
Fe ₂ O ₃ , %	0,863	- 0,214	- 0,290	0,047
Cr, мг/кг	0,928	- 0,047	0,066	- 0,174
Cu, мг/кг	0,966	0,021	- 0,040	- 0,057
Ni, мг/кг	0,949	0,091	- 0,242	- 0,121
Sr, мг/кг	0,737	0,163	- 0,134	0,259
Ti, мг/кг	0,411	- 0,431	0,781	0,029
V, мг/кг	0,975	- 0,060	0,057	- 0,107
Zn, мг/кг	0,780	- 0,045	- 0,450	- 0,159
Ag, мг/кг	0,525	0,557	0,391	0,003
Дисперсия, %	49	16	10	8

На основании результатов факторного анализа можно выделить 4 группы микроэлементов, каждая из которых имеет свой вид уравнений материального баланса:

1. Группа микроэлементов, проявляющих тесную взаимосвязь с алюмосиликатами и оксидом железа, но не проявляющая высокого сродства к оксиду марганца.
2. Серебро — единственный микроэлемент, входящий во вторую группу и проявляющий корреляцию с органическим веществом в данной выборке.
3. Группа титана и циркония. Микроэлементы этой группы объединяет третий фактор, что свидетельствует о наличии общих закономерностей их накопления в донных отложениях. Впоследствии для увеличения точности цирконий был удален.
4. Четвертый фактор, как и второй, включает только один элемент — марганец. Этот фактор имеет невысокую дисперсию (8 %) и указывает на наличие связи между накоплением марганца и содержанием органического вещества. Отсутствие корреляции содержания марганца с другими микроэлементами подтверждает его исключение из уравнений материального баланса.

Наиболее достоверными результаты построения уравнения материального баланса оказались для следующих микроэлементов: Cr, Cu, Sr, V, Zn, Mo. Молибден был добавлен в базу данных несколько позже остальных микроэлементов, поэтому не вошел в дискриминантный анализ и общий факторный анализ, однако, полученные результаты индивидуального факторного анализа и результаты предыдущей работы позволяют включить молибден в первую группу микроэлементов.

Полученные уравнения материального баланса:

$$CDO(Cr) = -8,73 \times 10^{-5} \times C(Al_2O_3) + 56,92 \times 10^{-4} \times C(Fe_2O_3) + 0,068 \times C_{гп}(Cr) \quad (4)$$

$$CDO(Cu) = -3,46 \times 10^{-5} \times C(Al_2O_3) + 9,51 \times 10^{-4} \times C(Fe_2O_3) + 0,044 \times C_{гп}(Cu) \quad (5)$$

$$CDO(Sr) = 306 \times 10^{-5} \times C(Al_2O_3) - 6,91 \times 10^{-4} \times C(Fe_2O_3) + 0,017 \times C_{гп}(Sr) \quad (6)$$

$$CDO(V) = -14,42 \times 10^{-5} \times C(Al_2O_3) + 88,47 \times 10^{-4} \times C(Fe_2O_3) + 0,051 \times C_{гп}(V) \quad (7)$$

$$CDO(Zn) = 19,46 \times 10^{-5} \times C(Al_2O_3) + 15,51 \times 10^{-4} \times C(Fe_2O_3) + 0,052 \times C_{гп}(Zn) \quad (8)$$

$$CDO(Mo) = 0,11 \times 10^{-5} \times C(Al_2O_3) + 0,25 \times 10^{-4} \times C(Fe_2O_3) + 0,036 \times C_{гп}(Mo) \quad (9)$$

Погрешность уравнений в 55-65 % случаев составляет менее 15 %. На основании полученных уравнений (уравнения 4-9) были рассчитаны эффективные константы Генри для каждой пары «микроэлемент – субстрат» (таблица 2):

Таблица 2 - Эффективные константы Генри для пар «микроэлемент – субстрат»

Место отбора пробы	- pK(Cr – Fe ₂ O ₃)	- pK(Cu – Fe ₂ O ₃)	- pK(Sr – Al ₂ O ₃)
озеро Большое Холодное	4,258	2,677	—
озеро Арантур	4,859	3,048	4,240
озеро Поктур	—	—	4,159
озеро Большое Емьеховское	4,699	—	4,690
озеро Кучак	—	2,484	—
оз. Гольцовое	5,149	2,961	4,081
озеро Долгий Сор	—	2,482	—
озеро Цынгинский Сор	4,762	—	—
озеро без названия	—	3,691	4,995
озеро Тетерталяхтур	—	—	3,485
озеро без названия	5,199	3,467	4,473
озеро Номынгмочканлор	—	—	4,688
озеро Лонттибето	—	2,769	3,420
озеро Пятунто	4,370	—	3,508
озеро Теренкуль	—	2,770	2,556
озеро Апляцкое	5,038	—	—
озеро Кучак, станция3	—	—	—
озеро Плоховское	5,047	2,995	—
озеро Рангетур	3,965	2,295	4,338

Продолжение таблицы 2

Место отбора пробы	– pK(V – Fe ₂ O ₃)	– pK(Zn – Al ₂ O ₃)	– pK(Zn – Fe ₂ O ₃)
озеро Большое Холодное	4,948	2,662	2,846
озеро Арантур	5,614	2,369	2,976
озеро Поктур	—	—	—
озеро Большое Емьеховское	—	—	—
озеро Кучак	4,919	2,442	2,214
озеро Гольцовое	5,511	—	—
озеро Долгий Сор	—	2,344	2,256
озеро Цынгинский Сор	4,787	2,211	2,431
озеро без названия	—	3,313	3,658
озеро Тетерталяхтур	—	—	—
озеро без названия	5,770	3,656	3,652
озеро Номынгмочканлор	5,008	—	—
оз. Лонтибето	3,496	—	—
озеро Пятунто	—	—	—
озеро Теренкуль	4,106	—	—
озеро Апляцкое	4,314	2,242	2,384
озеро Кучак, станция3	—	—	—
озеро Плоховское	4,274	2,429	2,580
озеро Рангетур	—	—	—

Прочерки в таблицах соответствуют тем объектам, для которых расчетное содержание микроэлемента определено с погрешностью более 15 %. Значения эффективных констант Генри позволяют качественно оценить зависимость процессов адсорбции от независимых гидрогеологических параметров. Зависимость эффективных констант Генри от минерализации общая для всех микроэлементов. Такая зависимость объясняется усилением конкурирующих процессов адсорбции основных ионов: натрия, сульфат/хлорид/нитрат – анионов. Характерный пример показан на рисунке 2.

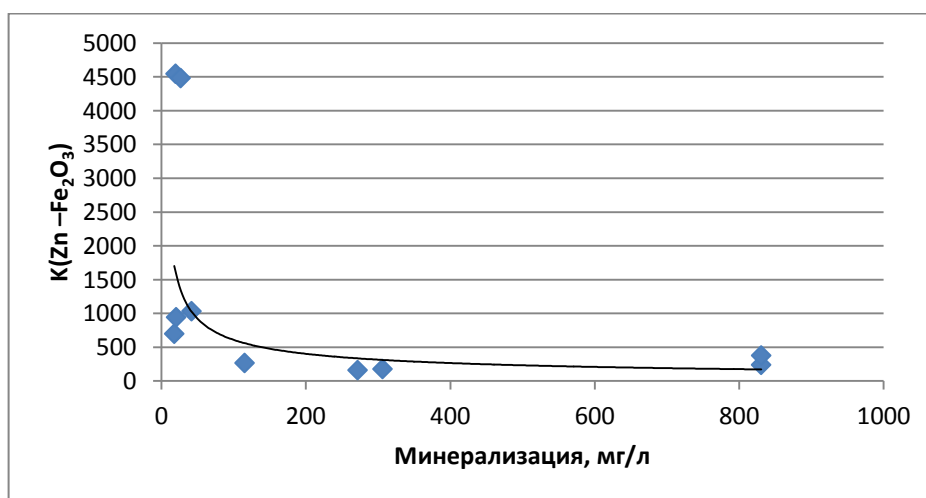


Рисунок 2 Зависимость эффективной константы Генри для пары «цинк – оксиды железа» от минерализации.

Зависимость эффективных констант Генри от суммы активных температур общая для всех микроэлементов. Характерный пример показан на рисунке 3. Такая зависимость объясняется изменением двух противоположенных факторов при росте температуры. У жидкостей падает вязкость, что способствует адсорбции, но у ионов микроэлементов растет скорость теплового движения, что осложняет адсорбцию.

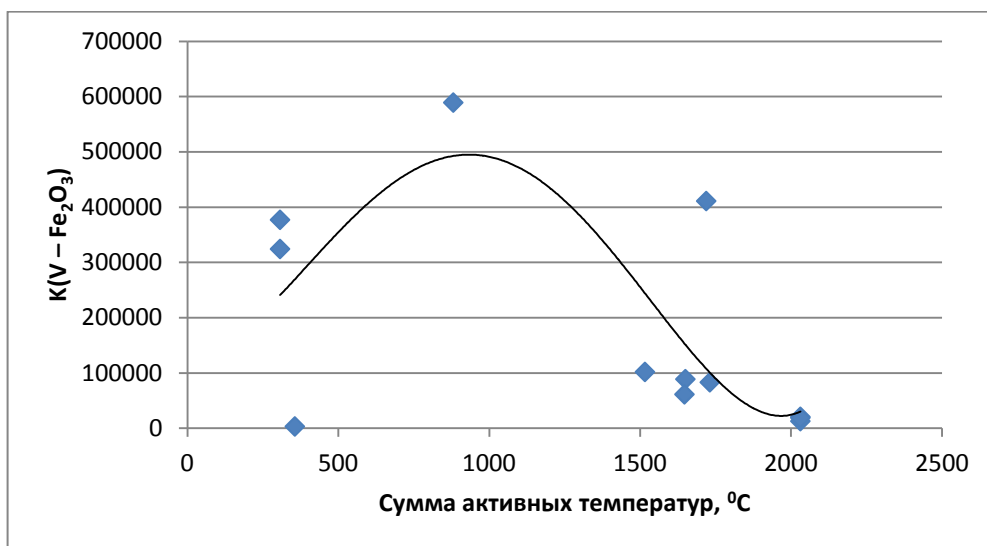


Рисунок 3 Зависимость эффективной константы Генри для пар «ванадий – оксиды железа» от суммы активных температур.

Влияние содержания микроэлемента в горной породе заключается в том, что этот показатель определяет общее количество микроэлемента в системе «вода — донное отложение». Увеличение количества микроэлемента в системе соответствует движению по изотерме Ленгмюра в сторону насыщения субстрата. Характерный пример показан на рисунке 4.

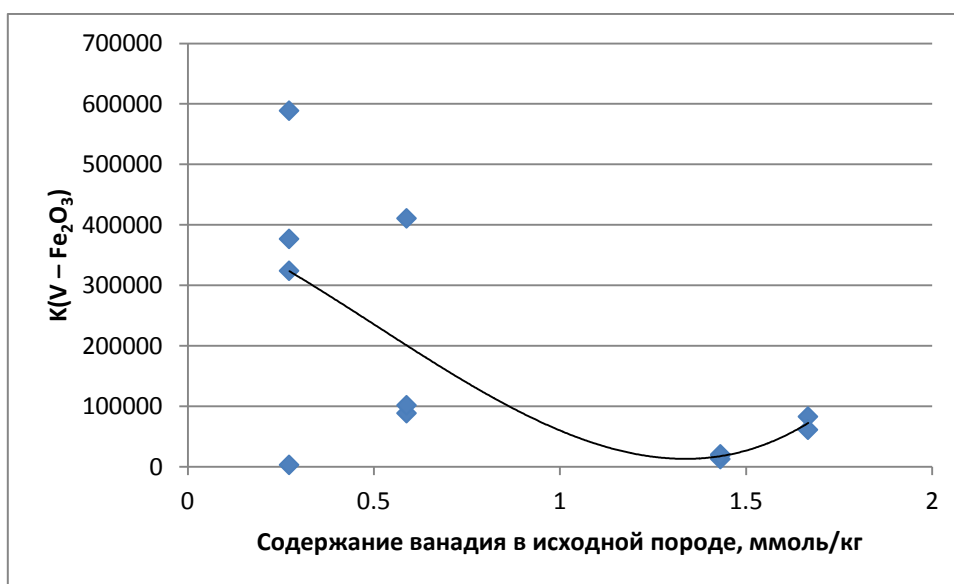


Рисунок 4 Зависимость эффективной константы Генри для пары «ванадий – оксиды железа» от содержания ванадия в исходной породе.

Влияние рН определяется индивидуальными свойствами микроэлемента. Для меди и цинка не выявлено влияние рН на процессы адсорбции. Адсорбция стронция конкурирует с карбонатным равновесием и со значения рН = 5,5 ÷ 6 наблюдается уменьшение значения эффективной константы Генри. В нейтральной и щелочной среде появляется возможность образования нерастворимого карбоната стронция, что выводит стронций из процессов адсорбции. Для ванадия наблюдается сложная зависимость. Литературные данные предоставляют слишком много возможных конкурирующих процессов, поэтому необходимо дальнейшее исследование адсорбции ванадия. На основании имеющихся расчетных результатов можно утверждать, что адсорбция ванадия наиболее интенсивно протекает при значении рН = 6 ÷ 7, изменение рН приводит к появлению конкурирующих процессов.

В пятой главе и в Заключение обсуждаются результаты, полученные в процессе выполнения исследования и степень решения поставленных задач.

В результате проведенных исследований были получены уравнения материального баланса, предсказывающие содержание микроэлемента в 55-65 % проб донных отложений пресных и ультрапресных фоновых озер Западной Сибири с погрешностью не более 15 %. Физический смысл констант *A* и *B* соответствует равновесной емкости субстрата — глинистых минералов (в пересчете на оксид алюминия) и гидроксидов/оксидов железа (пересчитаны на оксид железа(III)) соответственно. Отрицательные значения коэффициентов *A* и *B* свидетельствуют о том, что скорость десорбции превышает скорость адсорбции. Следовательно, равновесие по данному микроэлементу в исследуемых водоемах еще не установлено. Чаще всего отрицательные значения характерны для глинистых минералов, что объясняется их кислотностью Льюиса. В условиях выбора из двух субстратов на кислотах Льюиса катионы металлов не будут сорбироваться. Таким образом, стронций и цинк сорбируются не за счет адсорбционных центров, предложенных Пивоваровым (лунки), а за счет параметров кристаллической решетки (поверхностная структура и дефекты).

На основании полученных уравнений был рассчитан вклад каждого субстрата в формирование микроэлементного состава донных отложений, а также определены константы Генри для пар «микроэлемент – субстрат» в сложных природных условиях.

Проведен поиск зависимости распределения микроэлементов в системе «вода – донные отложения» от следующих параметров: минерализация, сумма активных температур, состав исходной горной породы и рН.

Зависимость констант Генри от минерализации определяется наличием в природных водах конкурентов-адсорбатов (натрий, кальций, сульфат/хлорид/нитрат-анионы), увеличение концентрации которых приводит к увеличению их адсорбции, и, следовательно, к конкуренции за адсорбционные центры с микроэлементами.

Зависимость констант Генри от суммы активных температур определяется влиянием температуры на диффузию примеси из водного раствора на поверхность твердой фазы. Повышение температуры увеличивает скорость теплового движения частиц, что препятствует адсорбции, с другой стороны повышение температуры приводит к падению вязкости воды, что способствует адсорбции. Таким образом, влияние температуры определяется суперпозицией двух противоположенных процессов. Для каждого микроэлемента влияние этой суперпозиции определяется его свойствами (массами иона и его гидратной оболочки), поскольку функция зависимости вязкости воды от температуры известна и имеет характер отрицательной экспоненты. Температурная зависимость константы Генри для микроэлементов: медь, цинк, стронций и ванадий, проходит через максимумы. На представленном диапазоне суммы активных температур определить максимум для хрома не удалось — функция демонстрирует рост на протяжении всех значений T .

Зависимость констант Генри от состава исходной породы определяется тем фактом, что горная порода является источником микроэлементов, участвующих в массообмене. Увеличение содержания микроэлемента в системе соответствует движению по изотерме Ленгмюра в сторону насыщения субстрата. Что должно приводить к резкому падению значения константы Генри. Однако, из-за ненасыщенности субстрата микроэлементами, функции микроэлементов Zn и Cr проходят через максимум, а для меди на заданном диапазоне отмечен рост, что соответствует таблицам поглощения этих микроэлементов субстратами донных отложений.

Зависимости констант Генри от pH имеют индивидуальные характеры и определяются наличием конкурирующих процессов. На адсорбцию цинка и меди pH не влияет, что позволяет сделать вывод о том, что адсорбция этих элементов в данных условиях носит физический характер, и определяется другими, более значимыми параметрами. Стронций при повышении уровня pH вовлекается в карбонатное равновесие, образуя нерастворимый карбонат стронция. Что приводит к резкому падению сорбции в щелочной среде. Адсорбция хрома, по мере роста pH , уступает процессу осаждения его гидроксидов на гидро(оксидах) железа. Поскольку уравнения оперируют валовыми показателями, то это приводит к увеличению расчетного значения константы Генри. Следовательно, коэффициенты емкости в уравнениях материального баланса хрома определяются не только процессами адсорбции, но и осаждением нерастворимых гидроксидов. Для коррекции уравнения необходимо провести дополнительные исследования адсорбции хрома донными отложениями. Зависимость константы Генри от pH для ванадия определяется многочисленными вариантами взаимодействия ванадия с компонентами природных вод. В литературе приводятся следующие процессы — осаждение в виде нерастворимых ванадатов кальция, образование комплексов с неорганическими и органическими

ионами, сложное распределение ионных форм ванадия в зависимости от pH раствора. Поэтому, для полного понимания зависимости адсорбции ванадия от pH донными отложениями необходимо провести дополнительное исследование, которое должно описывать поведение ванадия в присутствии основных ионов.

ВЫВОДЫ

1. В результате проведения статистического анализа решена первая задача данной работы — обоснованы и получены уравнения материального баланса для элементов Cr, Cu, Sr, V, Zn, Mo в донных отложениях с содержанием органического вещества менее 4 % для пресных и ультрапресных вод Западной Сибири. Применимость полученных уравнений (уравнения 4-9) доказана тем, что для 55-65 % проб донных отложений пресных и ультрапресных фоновых озер Западной Сибири они дают результат с погрешностью не более 15 %.

2. Применение полученных уравнений (уравнения 4-9) позволило решить вторую задачу работы — охарактеризовать влияние таких переменных, как сумма активных температур, минерализация, pH, состав горных пород на процессы формирования химического состава донных отложений. В результате исследования получена количественная оценка процессов адсорбции, выраженная эффективными константами Генри для ряда пар «микроэлемент – субстрат» (таблица 2).

3. Показано, что зависимость констант Генри от минерализации (рисунок 2) определяется наличием в природных водах конкурентов-адсорбатов (натрий, кальций, сульфат/хлорид/нитрат-анионы), увеличение концентрации которых приводит к увеличению их адсорбции, и, следовательно, к конкуренции за адсорбционные центры с микроэлементами.

4. Показано, что зависимость констант Генри от суммы активных температур определяется влиянием температуры на диффузию примеси из водного раствора на поверхность твердой фазы.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах

1. Геохимические особенности природных вод Западной Сибири: микроэлементный состав / Т.А. Кремлева, Т.И. Моисеенко, В.Ю. Хорошавин, А.А. Шавнин // Вестник Тюменского государственного университета. – 2012. - № 12. - С. 80-89.
2. Шавнин А.А. Взаимосвязь между содержанием металлов и растворенного органического вещества в водах малых озер Западной Сибири / А.А. Шавнин // Международный научный журнал. - 2013. - №2. - С. 112-114.
3. Оценка влияния основных природных и антропогенных факторов на формирование химического состава вод малых озер Западной Сибири

статистическими методами / Т.А. Кремлева, Л.П. Паничева, А.А. Шавнин и др. // Вестник Тюменского государственного университета. - 2013. - № 5. - С. 7-21.

4. Кремлева Т.А. Характер распределения микроэлементов в донных отложениях с низким содержанием органического вещества в озерах Западной Сибири / Т.А. Кремлева, А.А. Шавнин, С.А. Паничев // Вестник Тюменского государственного университета. - 2014. - № 5. - С.26- 35.

Другие научные публикации

5. Отчет о научном исследовании № 11.G34.31.0036 от «25» ноября 2010г. (заключительный – 3 этап) «Качество вод в условиях антропогенных нагрузок и изменения климата в регионах Западной Сибири». / ред. Т.И. Моисеенко. Тюмень: ТюмГУ, 2012. - 287 с.