

А.В. Багаев, С.П. Любарцева

*Морской гидрофизический институт НАН Украины, г. Севастополь*

**МОДЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
АКТИВНОГО СОРБЕНТА ПРИ АВАРИЙНОМ ВЫБРОСЕ  
ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ В УСТЬЕВОЙ ЗОНЕ ДУНАЯ**

Трехмерная численная модель, предназначенная для расчета загрязнения водной толщи и донных осадков северо-западного шельфа Черного моря полихлорбифенилами (ПХБ), состоит из физически полного гидродинамического блока, а также модулей переноса и трансформации детрита и ПХБ. Учитываются процессы адсорбции/десорбции ПХБ на оседающих частицах детрита; знакопеременный поток на границе вода – седименты; деструкция детрита. Реализуется *spin-up* расчет сценария мгновенного аварийного выброса ПХБ из Георгиевского Гирла Дуная. Анализируется динамика полей ПХБ, сформированных в результате применения искусственного сорбента для минимизации пагубного воздействия на экосистему.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА:** *междисциплинарная численная модель, адсорбция, десорбция, детрит, активный сорбент, северо-западный шельф Черного моря.*

Полихлорбифенилы (ПХБ) принадлежат к группе стойких органических загрязнителей, которые даже в низких концентрациях пагубно влияют на морскую экосистему. Им присущи:

- глобальная распространенность;
- исключительная стойкость к физическим, химическим и биологическим трансформациям;
- биоаккумуляция и токсическое воздействие на живые организмы.

ПХБ попадают в море с разгрузкой рек, атмосферными осадками, а также с техногенными и коммунальными стоками. Считается [1], что в данный момент, основным, кроме нелегальных сбросов, источником этого загрязнения в морских экосистемах являются донные осадки прибрежной и шельфовой зоны Мирового океана. Конечным этапом биогеохимического цикла ПХБ является их захоронение в глубоководных седиментах. Среди всех хлорорганических загрязнителей ПХБ обладают наибольшей сорбционной способностью на взвешенных частицах, обогащенных органическим углеродом.

Была разработана математическая модель динамики полихлорбифенилов на северо-западном шельфе Черного моря. С ее помощью был реализован *spin-up* расчет сценария аварийного выброса 4 кг ПХБ из Георгиевского Гирла Дуная. В результате было показано, что на основе адсорбции/десорбции на оседающих частицах детрита в экосистеме шельфа поддерживается эффективный буферный механизм, препятствующий распространению загрязняющего вещества в экосистеме. Целью данной работы является проведение численного эксперимента по оценке эффективности применения искусственного сорбента для снижения концентрации полихлорированных бифенилов в водной толще.

**Описание модели.** Реализованная трехмерная численная модель является междисциплинарной и объединяет в себе три блока: гидродинамический, модуль переноса и трансформации детрита, а также блок транспорта ПХБ. Биогеохимические модули связаны с физическим в *off-line* режиме. То есть, изначально рассчитываются физические поля, которые затем используются в качестве входных для биогеохимических блоков. При этом поддерживается односторонняя связь между блоками. Это означает, что пренебрегается влиянием биогеохимических переменных состояния на циркуляцию и термодинамику моря. Для решения поставленной задачи – модельной оценки эффективности использования активного сорбента при аварийном выбросе ПХБ, данная модель была дополнена уравнениями переноса активного сорбента и уравнением переноса ПХБ на активном сорбенте.

Для расчета скорости течений, температуры и солёности воды используется численная трехмерная  $z$ -координатная модель [2] со свободной поверхностью, которая основана на полной системе нелинейных уравнений движения и переноса тепла и соли в приближении Буссинеска, гидростатики и несжимаемости морской воды. Горизонтальный турбулентный обмен импульсом, теплом и солью задается в виде бигармонических операторов. Подсеточная турбулентная вязкость и диффузия по вертикали параметризуются с использованием гипотезы Филандера-Пакановски [3]. На поверхности задаются суточные поля тангенциального напряжения трения ветра, суммарный поток тепла и соли. На дне и твердых боковых стенках используются условия непротекания для нормальной составляющей вектора скорости и прилипания для тангенциальной составляющей, а также отсутствия потоков тепла и соли. На жидкой границе ставится условие Дирихле на входе и потоки импульса, тепла и соли на выходе.

Перенос и трансформация детрита определяются уравнением для его концентрации  $S_d(x, y, z, t)$  [4], в котором учитывается оседание в поле силы тяжести монодисперсных частиц детрита и их деструкция, которая формализуется кинетикой первого порядка. На поверхности моря задается поток детрита, моделирующий продукционно-деструкционные процессы в экосистеме. На дне в соответствии с моделью транспорта донных наносов [5] ставятся условия седиментации и эрозии. На боковой границе принимается условие отсутствия потока детрита.

Для формализации транспорта ПХБ активным сорбентом по аналогии с уравнением для концентрации детрита [4] вводится уравнение, описывающее концентрацию активного сорбента  $S_a(x, y, z, t)$ . Блок транспорта полихлорбифенилов представляется уравнениями для концентрации растворенных ПХБ  $C(x, y, z, t)$ ; концентрации ПХБ на детрите  $C_d(x, y, z, t)$  и концентрации ПХБ в верхнем слое донных осадков  $C_b(x, y, t)$ . Выписывается дополнительное уравнение для концентрации ПХБ на активном сорбенте  $C_a(x, y, z, t)$ :

$$\frac{\partial S_a}{\partial t} + u \frac{\partial S_a}{\partial x} + v \frac{\partial S_a}{\partial y} + w \frac{\partial S_a}{\partial z} + w_s^a \frac{\partial S_a}{\partial z} = -\kappa_h \nabla^4 S_a + \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa_v \frac{\partial S_a}{\partial z} \right), \quad (1)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z} = -\kappa_h \nabla^4 C + \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa_v \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{a_{1,2}}{\beta} S_d (K_{ds} C - C_d) - a_{1,4} S_a (K_{as} C - C_a), \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_d}{\partial t} + u \frac{\partial C_d}{\partial x} + v \frac{\partial C_d}{\partial y} + w \frac{\partial C_d}{\partial z} + w_s \frac{\partial C_d}{\partial z} = \\ = -\kappa_h \nabla^4 C_d + \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa_v \frac{\partial C_d}{\partial z} \right) + \frac{a_{1,2}}{\beta} S_d (K_{ds} C - C_d), \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_a}{\partial t} + u \frac{\partial C_a}{\partial x} + v \frac{\partial C_a}{\partial y} + w \frac{\partial C_a}{\partial z} + w_s^a \frac{\partial C_a}{\partial z} = \\ = -\kappa_h \nabla^4 C_a + \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa_v \frac{\partial C_a}{\partial z} \right) + a_{1,4} S_a (K_{as} C - C_a), \end{aligned} \quad (4)$$

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = a_{1,3} (Z_* K_{db} C - C_b) + F_d^d - F_e^d + E_d^a - E_e^a. \quad (5)$$

Здесь  $w_s^a$  – скорость гравитационного оседания активного сорбента;  $a_{1,2}(T)$  – удельная скорость обмена в системе вода-детрит с учетом различных скоростей процессов адсорбции и десорбции ПХБ на частицах детрита:

$$a_{1,2} = \begin{cases} a_{12}, & K_{ds} > C_d / C; \\ a_{21}, & K_{ds} < C_d / C; \end{cases}$$

$\beta$  – доля детрита во взвеси;  $K_{ds}$  – константа равновесия растворенной и сорбированной на детрите форм ПХБ;  $a_{1,4}(T)$  – удельная скорость обмена в системе вода-активный сорбент:

$$a_{1,4} = \begin{cases} a_{14}, & K_{as} > C_a / C; \\ a_{41}, & K_{as} < C_a / C; \end{cases}$$

$K_{as}$  – константа равновесия растворенной и сорбированной на активном сорбенте форм ПХБ;  $a_{1,3}(T)$  – удельная скорость обмена в системе вода-донные осадки:

$$a_{1,3} = \begin{cases} a_{13}, & K_{db} > C_b / (CZ_*); \\ a_{31}, & K_{db} < C_b / (CZ_*); \end{cases}$$

$Z_*$  – толщина эффективного слоя донных отложений;  $K_{db}$  – константа равновесия в системе вода – донные осадки;  $F_d^d, F_e^d, E_d^a, E_e^a$  – потоки депонирования и взмучивания для ПХБ на детрите и на активном сорбенте соответственно.

На поверхности ( $z = 0$ ) задается концентрация активного сорбента  $S_s^a$ , отсутствие потока растворенных ПХБ и равенство нулю полных потоков ПХБ на детрите и активном сорбенте:

$$S_a = S_s^a, \quad \kappa_v \frac{\partial C}{\partial z} = 0, \quad w_s C_d + \kappa_v \frac{\partial C_d}{\partial z} = 0, \quad w_s^a C_a + \kappa_v \frac{\partial C_a}{\partial z} = 0, \quad (6)$$

На дне ( $z = H(x, y)$ ) задаются диффузионный обмен растворенными ПХБ с верхним слоем донных осадков, а также потоки депонирования и взмучивания для активного сорбента, ПХБ на детрите и активном сорбенте:

$$\begin{aligned} \kappa_v \frac{\partial C}{\partial z} &= a_{1,3}(Z^* K_{db} C - C_b), & w_s^a S_a - \kappa_v \frac{\partial S_a}{\partial z} &= F_d^a - F_e^a, \\ w_s C_d - \kappa_v \frac{\partial C_d}{\partial z} &= F_d^d - F_e^d, & w_s^a C_a - \kappa_v \frac{\partial C_a}{\partial z} &= E_d^a - E_e^a, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $F_d^a, F_e^a$  – потоки депонирования и взмучивания для активного сорбента.

В соответствии с моделью переноса донных наносов [5] потоки  $F_d^a, F_e^a, F_d^d, F_e^d, E_d^a, E_e^a$  являются функциями придонных сдвиговых напряжений  $\tau_b$ :

$$\left. \begin{aligned} F_d^a &= \begin{cases} w_s^a S_{ab} \left(1 - \frac{\tau_b}{\tau_{cd}}\right), & \tau_b \leq \tau_{cd} \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}; & F_e^a &= \begin{cases} M_2 \left(\frac{\tau_b}{\tau_{ce}} - 1\right), & \tau_b \geq \tau_{ce} \\ 0, & \text{иначе} \end{cases} \\ F_d^d &= \begin{cases} w_s C_{db} \left(1 - \frac{\tau_b}{\tau_{cd}}\right), & \tau_b \leq \tau_{cd} \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}; & F_e^d &= \begin{cases} M_1 \left(\frac{\tau_b}{\tau_{ce}} - 1\right), & \tau_b \geq \tau_{ce} \\ 0, & \text{иначе} \end{cases} \\ E_d^a &= \begin{cases} w_s^a C_{ab} \left(1 - \frac{\tau_b}{\tau_{cd}}\right), & \tau_b \leq \tau_{cd} \\ 0, & \text{иначе} \end{cases}; & E_e^a &= \begin{cases} M_3 \left(\frac{\tau_b}{\tau_{ce}} - 1\right), & \tau_b \geq \tau_{ce} \\ 0, & \text{иначе} \end{cases} \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\tau_b = \rho_0 K^2 \left[ \ln \left( \frac{z_b}{z_0} \right) \right]^{-2} (u^2 + v^2). \quad (9)$$

Здесь  $S_{ab}, C_{db}, C_{ab}$  – концентрация на дне: активного сорбента, ПХБ на детрите и на активном сорбенте соответственно;  $M_1, M_2, M_3$  – соответствующие параметры интенсивности взмучивания;  $\tau_{cd}$  и  $\tau_{ce}$  – критические по отношению к седиментации и эрозии значения придонных сдвиговых напряжений;  $K$  – постоянная Кармана;  $z_b$  – толщина слоя трения,  $z_0$  – шероховатость дна.

На боковых границах для концентрации активного сорбента, растворенных ПХБ, ПХБ на детрите и активном сорбенте задаются граничные условия, подобные граничным условиям для температуры и солености [2] за исключением латерального потока растворенных ПХБ  $F_C$ , который поступает с речным стоком на интервалах жидкой границы  $L$ , где впадают реки:

$$u_n C - \sqrt{\kappa h} \frac{\partial C}{\partial n} \Big|_L = F_C. \quad (10)$$

Начальные условия ( $t = 0$ ) для (1) – (10) следующие:

$$S_a = S_a^0(x, y, z), C = C^0(x, y, z), C_d = C_d^0(x, y, z), C_a = C_a^0(x, y, z), C_b = C_b^0(x, y).$$

Пространственная дискретизация реализуется на равномерной сетке В.И. Лебедева [6]. По вертикали расчет скорости течений, температуры, солёности, уровня моря, концентрации детрита, растворенных ПХБ и ПХБ на детрите проводится на 45 неравномерно распределенных горизонтах. Вертикальная компонента скорости вычисляется между основными горизонтами. Шаг по времени  $\Delta t$  составляет 5 мин. Уравнения переноса и трансформации активного сорбента и ПХБ, с учетом граничных и начальных условий, решаются численно с помощью  $TVD^1$  схем [7], для аппроксимации оператора адвективного переноса используется схема *superbee*. Как было показано в [8], этот подход позволяет удовлетворительно описать поля с большими градиентами концентрации, в частности – фронтальные зоны.

**Постановка численного эксперимента.** Представленная модель была использована для расчета трехмерных полей ПХБ, сформировавшихся в результате гипотетического аварийного сброса 4 кг ПХБ из Георгиевского Гирла Дуная. Исследовалась динамика загрязнения акватории северо-западного шельфа в ранневесенний период. Напряжение трения ветра было получено по приземному давлению на основании данных наблюдений за 1988 – 1998 гг. с дискретностью 6 ч. Ежедневные значения потоков тепла, осадков, испарения, рассчитывались по натурным данным [9]. На заданном интервале по времени (20 сут) решалась нестационарная задача переноса пятна ПХБ на фоне развитого поля детрита, которое поддерживалось постоянным потоком на поверхности в устьевой зоне Дуная [4]. Чтобы минимизировать негативные последствия аварии, через 5 часов после ее начала в поверхностные 12 ячеек, расположенные перпендикулярно среднему вектору перемещения пятна (см. рис. 1, правая колонка, фрагмент «1 сут»), мгновенно сбрасывается по 10 т активного сорбента в каждую. Такая схема соответствовала значению концентрации сорбента  $S_s^a = 0,16$  мг/л в соответствующих ячейках расчетной сетки в момент выброса сорбента. Конкретное место оптимального «впрыскивания активного сорбента» было выбрано в результате специальной серии расчетов. Эффективность применения активного сорбента контролировалась с помощью бюджета ПХБ. Физико-химические свойства активного сорбента определяются набором полуэмпирических параметров (перечислены в таблице), который был найден в процессе тщательного тюнинга – многократного решения задачи с различными значениями параметров. Они выбирались из соображения оптимизации. С одной стороны, необходимо было максимизировать эффективность сорбента, с другой стороны, – сохранить реальный порядок варьируемых величин. Рассматриваемый нами сорбент был назван активным, так как удельная скорость адсорбции на его частицах превышает скорость адсорбции на детрите в три раза; удельная скорость десорбции на порядок меньше скорости таковой для детрита, а также скорости адсорбции на сорбенте. Отдельно варьировался параметр скорости

---

<sup>1</sup>  $TVD$  – Total Variation Diminishing – уменьшение полной вариации.

гравитационного оседания активного сорбента с целью поиска оптимального значения этого показателя. В качестве начального для  $w_s^a$  было выбрано значение  $10^{-3}$  см/с, равное скорости оседания детрита. Затем значение  $w_s^a$  увеличивалось до  $5 \cdot 10^{-3}$  см/с, что приводило к небольшому возрастанию эффективности сорбента. Дальнейшее увеличение  $w_s^a$  до  $15 \cdot 10^{-3}$  см/с приводило к обратному эффекту, т.к. сорбент оседал много быстрее, чем происходящая на его поверхности адсорбция.

Т а б л и ц а . Полуэмпирические параметры модели.

Наименование параметра	Обозначение параметра	Значение параметра
<u>Блок переноса ПХБ</u>		
1. Скорость гравитационного оседания детрита	$w_s$	$10^{-3}$ см/с
2. Удельная скорость адсорбции/десорбции ПХБ в системе вода-детрит	$a_{1,2}$	$1,16 \cdot 10^2$ см <sup>3</sup> /(г·с)
3. Скорость обмена растворенной фазой ПХБ в системе вода-донные осадки	$a_{1,3}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$ с <sup>-1</sup>
4. Коэффициент равновесного распределения ПХБ в системе вода-детрит	$K_{ds}$	1/2
5. Коэффициент равновесного распределения ПХБ в системе вода-донные осадки	$K_{db}$	1/8
6. Эффективная толщина слоя донных осадков	$Z^*$	10 см
7. Доля детрита во взвеси	$\beta$	1/3
8. Параметр интенсивности взмучивания ПХБ на детрите на границе вода-донные осадки	$M_1$	$10^{-18}$ г/(см <sup>2</sup> ·с)
<u>Блок переноса активного сорбента и ПХБ на нем</u>		
1. Скорость гравитационного оседания активного сорбента	$w_s^a$	$5 \cdot 10^{-3}$ см/с
2. Параметр интенсивности взмучивания активного сорбента	$M_2$	$10^{-4}$ г/(см <sup>2</sup> ·с)
3. Удельная скорость адсорбции ПХБ в системе вода-активный сорбент	$a_{14}$	$5 \cdot 10^2$ см <sup>3</sup> /(г·с)
4. Удельная скорость десорбции ПХБ в системе вода-активный сорбент	$a_{41}$	$50$ см <sup>3</sup> /(г·с)
5. Коэффициент равновесного распределения ПХБ в системе вода-активный сорбент	$K_{as}$	1/2
6. Параметр интенсивности взмучивания ПХБ на активном сорбенте на границе вода-донные осадки	$M_3$	$10^{-18}$ г/(см <sup>2</sup> ·с)

**Анализ результатов моделирования.** На рис. 1 показана временная эволюция пятна растворенных ПХБ на горизонте 3 м без сорбента (слева) и с его применением (справа). Пятно ограничено контуром с концентрацией растворенных ПХБ  $10^{-3}$  пкг/л. Пятно активного сорбента ограничено конту-

ром с концентрацией 1 мкг/л. Ядро загрязнения, которое определяется максимальными значениями концентраций, локализовано в толще воды. Тем не менее, приведенное на рис. 1 распределение соответствует проекции ядра на горизонт 3 м, который соответствует поверхностному слою в модели.

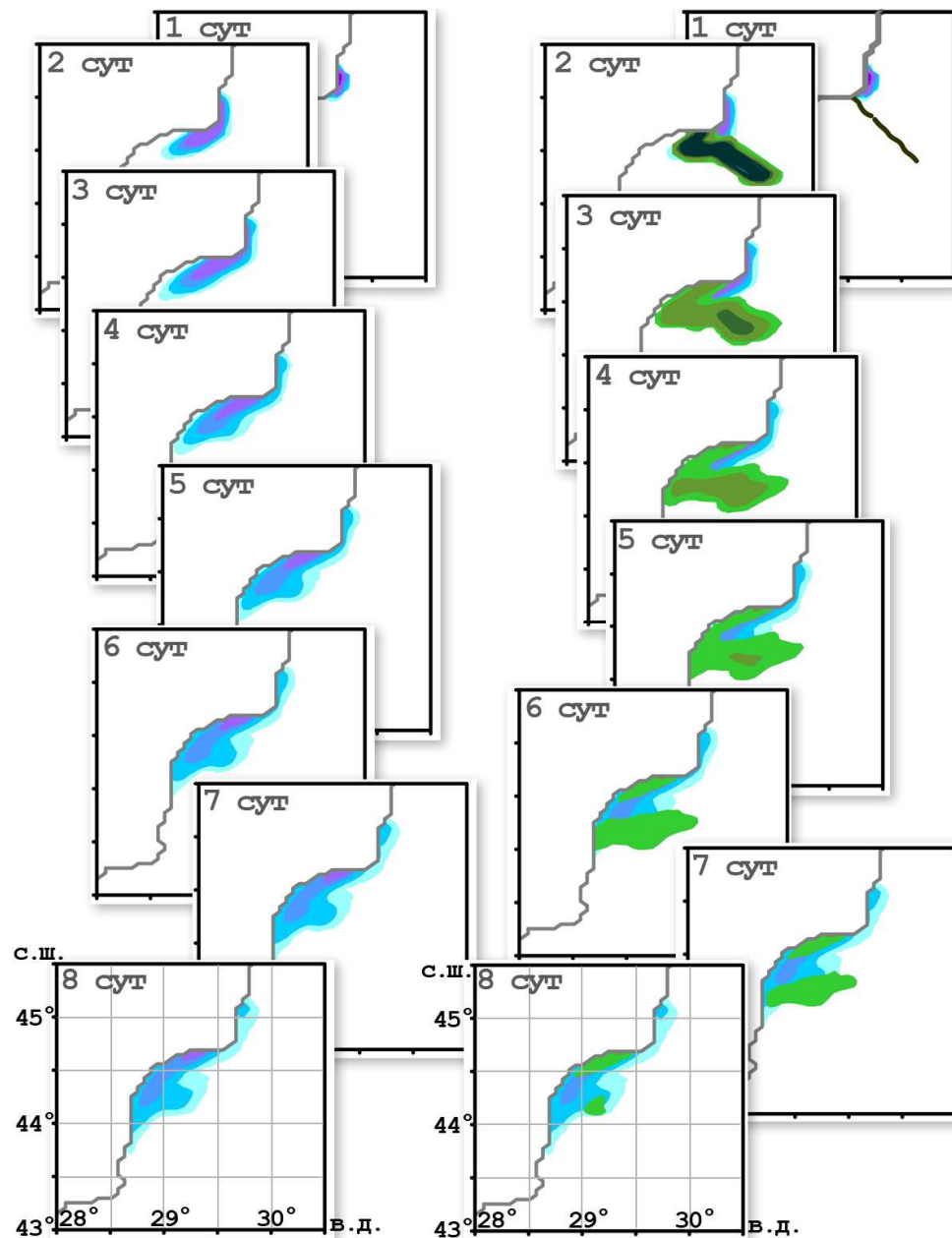


Рис. 1. Траектория пятна растворенных ПХБ на горизонте 3 м (фиолетово-синяя гамма). Левая колонка – без сорбента, правая – с его применением. Пятно сорбента показано зеленым цветом.

Из-за преобладания типичных для этого сезона северо/северо-восточных ветров со скоростями до 10 – 15 м/с в исследуемой области формиру-

ется вдольбереговое течение, проходящее в юго-западном направлении. Оно имеет среднюю скорость 20 см/с, которая уменьшается с приближением к границам бассейна. Расчеты показали, что область распространения детрита и ПХБ в сторону открытого моря ограничена изобатой 75 м. Видно, что на третьи сутки после аварии ядро сносится в район г. Тулча (Румыния). Фронтальная зона вытягивается в юго-западном направлении, что является косвенным подтверждением доминирования адвективного горизонтального переноса над диффузионным. Адвекция обеспечивает поставку детрита, на котором происходит адсорбция ПХБ. В результате пространственное распределение ПХБ на детрите отличается от ПХБ в растворе только значениями концентраций, которые достигают  $10^2$  пкг/л. На горизонтах 25 – 40 м отчетливо фиксируется «перекачка» растворенных ПХБ в сорбированную на детрите форму. В полях детрита и ПХБ на детрите прослеживается образование линз за счет взмучивания на границе вода-донные осадки. На верхнем правом фрейме обозначена линия, по которой «впрыскивается» активный сорбент. На правой серии фрагментов (фреймов) пятно сорбента отображается поверх пятна ПХБ, так как распределения ПХБ без сорбента и с его применением мало отличаются друг от друга. Едва заметные отличия прослеживаются на фреймах, соответствующих 8 сут после аварии.

На рис. 2 показаны распределения разности между концентрациями растворенных ПХБ на горизонте 3 м без сорбента и с его использованием.

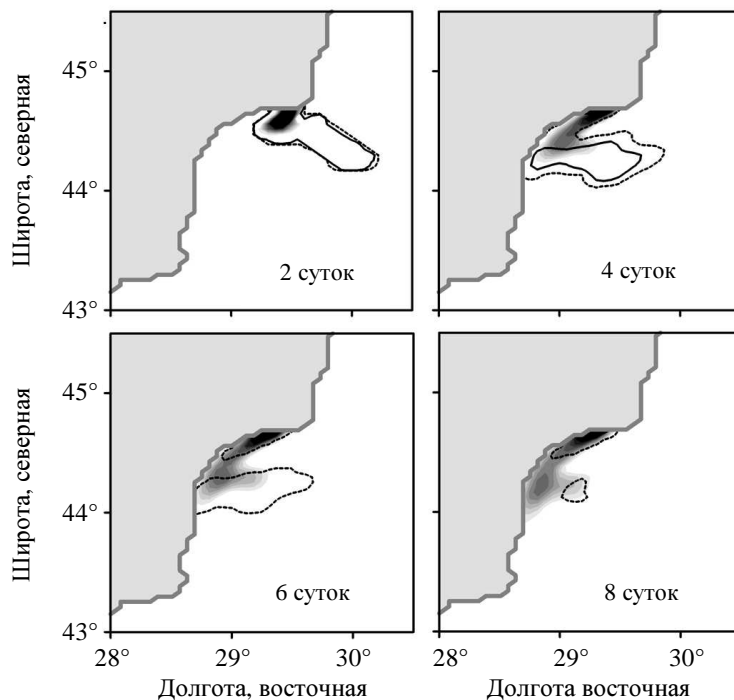


Рис. 2. Разность между концентрациями растворенных ПХБ без сорбента и с его использованием. Пунктиром околнурена концентрация сорбента 1 мкг/л. Приведенные распределения соответствуют горизонту 3 м.



На рис. 1 и рис. 2 видно, как деформируется поле концентрации активного сорбента на поверхности за счет динамически активной струйной структуры вдольберегового течения. К шестым суткам происходит разрыв пятна сорбента. Одна его часть уносится в мористую часть акватории, другая – накапливается в угловой области прибрежной зоны. Максимальное значение отображенной на рис. 2 разности, достигающее 20 мкг/л, характерно для локальных пространственных кластеров, в которых активный сорбент работает наиболее эффективно. Таковыми оказываются прибрежные кутовые зоны, слабо промываемые течениями.

Рис. 3 иллюстрирует временной ход компонент материального бюджета ПХБ.

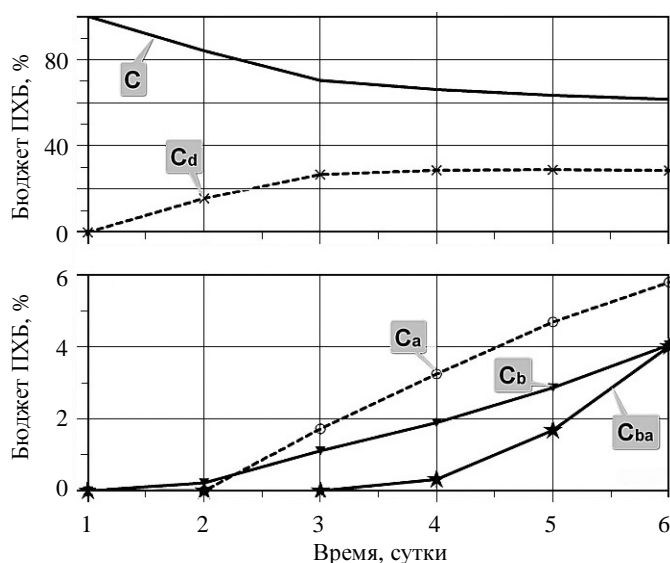


Рис. 3. Бюджет ПХБ в случае применения активного сорбента.

Видно, что за первые двое суток после аварии масса растворенных в воде полихлорбифенилов падает на 24 % в основном за счет сорбции на детрите. Если на пятые сутки после аварии около 30 % ПХБ сорбируются оседающими частицами детрита, то лишь 6 % выводятся из раствора за счет адсорбции на активном сорбенте и 4 % за счет поглощения седиментами. Накопленная активным сорбентом масса ПХБ значительно меньше таковой на детрите. Тем не менее, активный сорбент накапливает ПХБ значительно быстрее, чем верхний слой донных отложений. На пятые сутки после аварии массы ПХБ в седиментах и на частицах активного сорбента на дне уравниваются. Расчет компонент бюджета ПХБ показал, что использование активного сорбента не приводит к значительному усилению накопления ПХБ на дне.

На рис. 4 представлены диаграммы Хофмеллера на станции В, которая находится под прямым воздействием загрязнения. Вертикальное движение вод в исследуемый период характеризуется режимом слабого даунвеллинга со скоростями  $(2,5 - 7,5) \cdot 10^{-3}$  см/с (см. рис. 4, д). Пятно растворенных ПХБ с ядром, концентрация в котором достигает 60 мкг/л, проходит через станцию на 4 – 9 сутки после аварии (см. рис. 4, а). На станции В фиксируются также достаточно высокие концентрации активного сорбента (до 0,02 мг/л), что позволяет

оценить эффективность его применения (см. рис. 4, *ж*). Видно, что, несмотря на заложенные при постановке задачи доминирующие по сравнению с детритом сорбирующие способности искусственного реагента, в динамически активной зоне он не может конкурировать с детритом. Действительно, концентрация ПХБ на детрите достигает 30 пкг/л, в то время, как на активном сорбенте всего 15 пкг/л (см. рис. 4, *е*). Причиной низкой эффективности активного сорбента является его нехватка, усугубленная быстрым адвективным

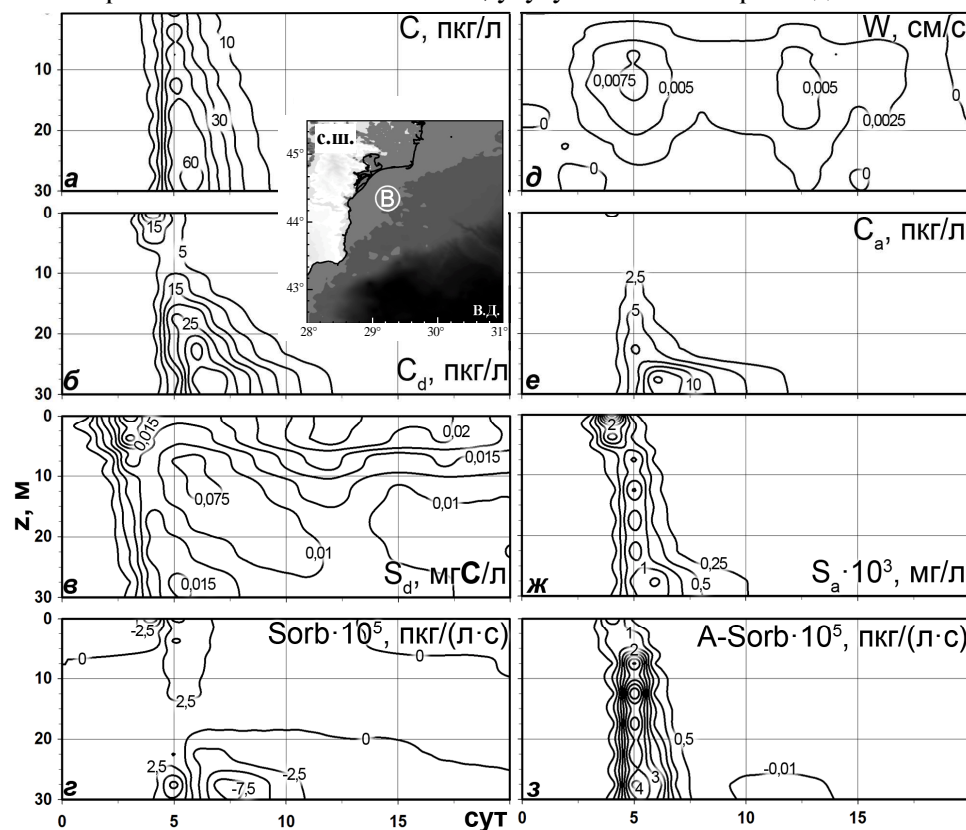


Рис. 4. Диаграммы Хофмеллера на станции *B*, обозначенной на врезке: *a* – концентрация ПХБ в растворе; *б* – концентрация ПХБ на детрите; *в* – концентрация детрита; *г* – значение сорбционного слагаемого на детрите; *д* – вертикальная скорость; *е* – концентрация ПХБ на сорбенте; *ж* – концентрация сорбента; *з* – значение сорбционного слагаемого на активном сорбенте.

транспортом. В результате получается, что, будучи изначально достаточно неравномерно концентрированным, сорбент переносится узкими филаментами, и зачастую, просто не достигает цели. В то время, как детрит, пусть в небольших концентрациях (до 0,075 мгС/л) присутствует во всей водной толще (см. рис. 4, *в*). Хотя скорости адсорбции на активном сорбенте (см. рис. 4, *з*) имеют тот же порядок, что и на детрите (см. рис. 4, *г*), сорбция на активном сорбенте имеет импульсный характер, и мощности этих импульсов явно недостаточно, чтобы остановить перенос пятна загрязнения.

Сравнение временного хода концентрации ПХБ на дне без применения сорбента и с его применением (см. рис. 5) показывает, что выбранная нами станция *B* является достаточно удачной для иллюстрации полезных свойств

активного сорбента, которые проявляются в верхнем слое донных осадков. Действительно, на его частицах происходит очень быстрое, ( $0,12 \text{ пкг}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$  против  $0,024 \text{ пкг}/(\text{м}^3 \cdot \text{сут})$ ), выведение взвешенного ПХБ из водной толщи.

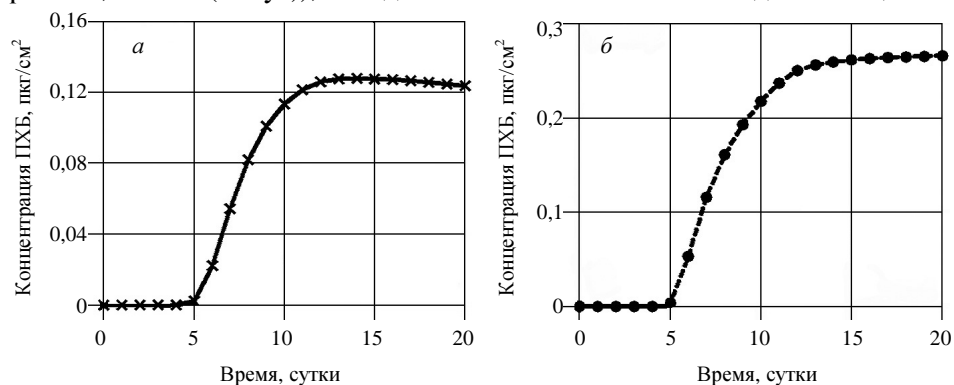


Рис. 5. Временной ход концентрации ПХБ в верхнем слое донных отложений, сорбированных: *а* – детритом; *б* – активным сорбентом.

Кроме того, активный сорбент блокирует реконтаминацию водной толщи загрязненными частицами, которая проявляется на более длительных промежутках времени. Таким образом, расчеты показали, что активный сорбент хорошо работает в донных осадках на временных масштабах, превышающих 15 дней. Этот вывод согласуется с результатами натуральных экспериментов [10].

**Выводы.** Разработанная междисциплинарная модель динамики ПХБ позволяет оценить эффективность использования активного сорбента для очистки водной толщи от загрязнения. Для этого реализуется специальный численный эксперимент, в котором рассчитываются концентрация ПХБ в растворе; на детрите; в верхнем слое донных осадков; а также концентрация активного сорбента и ПХБ на его монодисперсных частицах.

Было показано, что в условиях интенсивного адвективного транспорта, характерного для весеннего периода, связать на сорбенте удастся около 6% от начального выброса ПХБ. Примерно половина сорбента оказывается выброшенной далеко в море, т.е. оказывается практически бесполезной. Отношение площади контаминированного дна с применением сорбента к таковой без него составляет примерно 95 %. Загрязненный полихлорбифенилами сорбент начинает накапливаться в верхнем слое седиментов мелководной южной кутовой (вершинной) части приустьевой зоны Дуная. Учитывая стоимость сорбента, его доставки и размещения, а также токсичность всех продуктов реакций можно сказать, что пока не разработаны высокоэффективные сорбенты, с сорбционными свойствами, значительно превосходящими детрит, проведение подобных акций в динамически активных прибрежных зонах следует признать малоэффективными. С другой стороны, в районах со слабым водообменом эффективность использования искусственных сорбентов возрастает.

*Авторы выражают благодарность С.Г. Демьшеву за предоставленную модель циркуляции.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ключев Н.А., Бродский Е.С. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте // Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. – М.: ВИНТИ, 2000. – № 5. – С.31-63.
2. Демьшев С.Г., Коротаев Г.К. Численная энергосбалансированная модель бароклинных течений океана с неравным дном на сетке C // Численные модели и результаты калибровочных расчетов течений в Атлантическом океане. – М.: ИВМ РАН, 1992. – С. 163-231.
3. Pacanovsky R.C., Philander G. Parametrization of vertical mixing in numerical models of the tropical ocean // J. Phys. Oceanogr. – 1981. – vol. 11. – P. 442-1451.
4. Багаев А.В. Совершенствование параметризации детрита в задачах экологического моделирования приустьевой зоны Дуная // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. – Севастополь: НПЦ «ЭКОСИ-Гидрофизика». – 2010. – вып.22. – С. 274-280.
5. Алексеев Д.В., Иванов В.А., Иванча Е.В., Фомин В.В., Черкесов Л.В. Исследование полей концентрации взвеси на северо-западном шельфе Черного моря при взмучивании донных осадков движущимся циклоном // Морской гидрофизический журнал. – 2007. – № 1.– С. 3-19.
6. Лебедев В.И. Разностные аналоги ортогональных разложений, основных дифференциальных операторов и некоторых краевых задач математической физики // Журн. вычисл. матем. и матем. физ. – 1964. – № 3. – С. 449-465.
7. Pietrzak J. The use of TVD limiters for forward-time upstream-biased advection schemes in ocean modeling // Mon. Wea. Rev. – 1998. – 126. – P. 812-830.
8. Фомин В.В. Применение схем TVD для численного моделирования фронтальных зон солености в мелком море // Метеорология и гидрология. – 2006. – № 2. – С. 59-68.
9. Кныш В.В., Демьшев С.Г., Коротаев Г.К. Методика реконструкции климатической сезонной циркуляции Черного моря на основе ассимиляции гидрологических данных в модели // Морской гидрофизический журнал. – 2002, № 2. – С. 36-52.
10. Ghosh U., Talley J., Luthy R. Particle-scale investigation of PAH desorption kinetics and thermodynamics from sediments // Environ. Sci. Technol. – 2001. – vol. 35, № 17. – P. 3468-3475.

Материал поступил в редакцию 30.10.2011 г.

**АНОТАЦІЯ** Тривимірна чисельна модель, призначена для розрахунку забруднення водної товщі і донних опадів північно-західного шельфу Чорного моря поліхлорбіфенілів (ПХБ), складається з фізично повного гідродинамічного блоку, а також модулів переносу і трансформації детриту і ПХБ. Враховуються процеси адсорбції/десорбції ПХБ на осідаючих частках детриту; знакозмінний потік на кордоні вода – седимент; деструкція детриту. Реалізується *spin-up* розрахунок сценарію миттєвого аварійного викиду ПХБ з Георгіївського Гирла Дунаю. Аналізується динаміка полів ПХБ, сформованих в результаті застосування штучного сорбенту для мінімізації згубного впливу на екосистему.

**ABSTRACT** The 3-D model, which is aimed at simulation of polychlorinated biphenyl (PCB) contamination of the water column and sediment on the Black Sea north-western shelf, consists of full physics hydrodynamic block as well as modules which describe detritus transport and transformation and PCB transport. PCB adsorption/desorption on the settling particles of detritus; alternating-sign flux at the water – sediment boundary; destruction of detritus are taken into consideration. Spin-up simulation of the scenario of the accident instantaneous accident PCB spill from the St George Arm of Danube is carried out. PCB field dynamics, which comes from artificial sorbent use in order to minimize hazardous impact on the ecosystem, is analyzed.