



УДК 556.114.6:556.556:556.5.072

© 2012

Академик НАН Украины В. А. Иванов, А. В. Багаев, С. Г. Демьшев,
С. П. Любарцева

Трехмерная модель переноса полихлоробифенилов на северо-западном шельфе Черного моря

Представленная модель описывает трехмерные поля концентрации полихлоробифенилов (ПХБ) в растворенной форме, на частицах детрита и в верхнем слое донных осадков. Учтены процессы адсорбции/десорбции ПХБ на детрите и знакопеременные потоки эрозии/осаждения на границе вода — седименты. На основе модели разработано специализированное программное обеспечение для информационной поддержки управленческих решений в случае аварийных выбросов ПХБ.

Полихлоробифенилы (ПХБ) как представители стойких хлороорганических соединений ассоциируются с пагубным влиянием на морские экосистемы на всех трофических уровнях. Их можно охарактеризовать глобальной распространенностью; чрезвычайной стойкостью к физическим, химическим и биологическим трансформациям; биоаккумуляцией, порожденной низкой растворимостью в воде и высокой — в липидах; токсическим воздействием на живые организмы в крайне малых дозах.

ПХБ попадают в море с разгрузкой рек, атмосферными осадками, а также техногенными и коммунальными стоками. С момента прекращения их промышленного выпуска в 1986 г. основным источником этого загрязнения в морских экосистемах являются донные осадки шельфовой зоны Мирового океана [1]. Из всех синтетических хлороорганических соединений ПХБ обладают наибольшей сорбционной способностью на взвешенных частицах, обогащенных органическим углеродом. Конечный этап биогеохимического цикла ПХБ — захоронение их в глубоководных седиментах. Считают [2], что процесс выведения ПХБ из объектов окружающей среды займет более 100 лет при строгом соблюдении запрета выбросов. Имеющиеся натурные съемки ПХБ в Черном море [3–6] показывают значительное загрязнение водных масс и донных осадков северо-западного шельфа моря, которое сопровождается интенсивной аккумуляцией ПХБ биотой.

В данном докладе описывается разработанная авторами математическая модель динамики ПХБ в морских прибрежных акваториях с учетом их адсорбции/десорбции на оседающих частицах детрита и знакопеременных потоков на границе вода — донные осадки. Она

создавалась в рамках классической физико-химической теории сорбции с использованием опыта моделирования переноса радионуклидов в эстуариях и внутренних водоемах [7].

В качестве гидродинамического блока используется численная трехмерная z -координатная модель [8], основанная на полной системе нелинейных уравнений движения и переноса тепла и соли в приближении Буссинеска, гидростатики и несжимаемости морской воды. На поверхности задаются суточные поля тангенциального напряжения трения ветра. 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. Турбулентный обмен импульсом и турбулентная диффузия по горизонтали задаются в виде бигармонических операторов. Подсеточная турбулентная вязкость и диффузия по вертикали параметризуются с использованием гипотезы Филандера–Пакановски [9].

Перенос и трансформация детрита описывается параболическим уравнением второго порядка типа адвекция — диффузия — реакция с учетом кинетики деструкции детрита первого порядка [10]. На поверхности задается поток детрита, продуцируемый фитопланктоном. На дне используются граничные условия из модели транспорта взвешенных наносов [11], так как детрит представляет их фракцию. На боковых границах выполняется требование отсутствия потока детрита.

Эволюция поля ПХБ учитывает обмен между растворенной формой с концентрацией $C(x, y, z, t)$, сорбированной на детрите фракцией $C_d(x, y, z, t)$, и верхним слоем донных осадков $C_b(x, y, t)$:

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

где u, v, w — компоненты скорости течения; w_s — скорость гравитационного оседания детрита; κ_h, κ_v — коэффициенты турбулентной диффузии по горизонтали и вертикали; $a_{1,2}(T)$ — удельная скорость обмена в системе вода — детрит с учетом различных скоростей процессов адсорбции и десорбции ПХБ на частицах детрита:

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

β — доля детрита во взвеси; S_d — концентрация детрита; K_{ds} — константа равновесия растворенной и сорбированной форм ПХБ.

Граничные условия на поверхности ($z = 0$) и на дне ($z = H(x, y)$) имеют вид

$$\kappa_v \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0; \quad \kappa_v \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=H} = a_{1,3} (Z_* K_{db} C - C_b), \quad (2)$$

где $a_{1,3}(T)$ — удельная скорость обмена в системе вода — донные осадки:

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

K_{db} — константа равновесия в системе вода — донные осадки; Z_* — толщина эффективного слоя донных отложений.

На твердой боковой границе задаем отсутствие потока по направлению \vec{n} внешней нормали к границе. На жидкой боковой границе может функционировать источник растворенных ПХБ:

$$u_n C - \sqrt{\kappa_h} \frac{\partial C}{\partial n} \Big|_L = F_C \quad (3)$$

(здесь u_n — нормальная к жидкой границе компонента горизонтальной скорости течения; F_C — латеральный поток растворенных ПХБ с жидкой границы).

Динамика трехмерного поля концентрации ПХБ, сорбированных детритом $C_d(x, y, z, t)$, описывается уравнением:

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

и граничными условиями на поверхности ($z = 0$) и дне ($z = H(x, y)$):

$$w_s C_d + \kappa_v \frac{\partial C_d}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0; \quad w_s C_d + \kappa_v \frac{\partial C_d}{\partial z} \Big|_{z=H} = F_d^d - F_e^d; \quad (5)$$

где F_d^d и F_e^d — потоки соответственно депонирования и взмучивания для ПХБ на детрите. Полагается, что

$$F_d^d = \begin{cases} w_s C_{db} \left(1 - \frac{\tau_b}{\tau_{cd}} \right), & \tau_b \leq \tau_{cd}, \\ 0, & \text{иначе;} \end{cases} \quad F_e^d = \begin{cases} M_1 \left(\frac{\tau_b}{\tau_{ce}} - 1 \right), & \tau_b \geq \tau_{ce}, \\ 0, & \text{иначе.} \end{cases} \quad (6)$$

Здесь C_{db} — концентрация ПХБ на детрите у дна; M_1 — параметр интенсивности взмучивания ПХБ на детрите. На боковых границах задается условие отсутствия нормального потока ПХБ на детрите.

Уравнение для концентрации ПХБ в верхнем слое донных отложений $C_b(x, y, t)$ имеет вид

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = a_{1,3} (Z_* K_{db} C - C_b) + F_d^d - F_e^d. \quad (7)$$

Пространственная дискретизация реализуется на равномерной сетке C (по терминологии Аракавы) с шагом $\Delta x = \Delta y = 5$ км. По вертикали расчет переменных состояния производится на 45 неравномерно распределенных горизонтах. Вертикальная компонента скорости вычисляется между основными горизонтами. Шаг по времени Δt составляет 5 мин. Применяются явно- неявные численные схемы с использованием центральных разностей. Для аппроксимации адвективных членов в уравнениях (1), (4) применяются TVD схемы [12].

На синоптическом временном масштабе решается нестационарная задача описания трехмерных полей ПХБ, сформировавшихся в результате гипотетического мгновенного выброса 4 кг растворенных ПХБ в районе Георгиевского устья Дуная. Задача инициализируется в ранневесенний период.

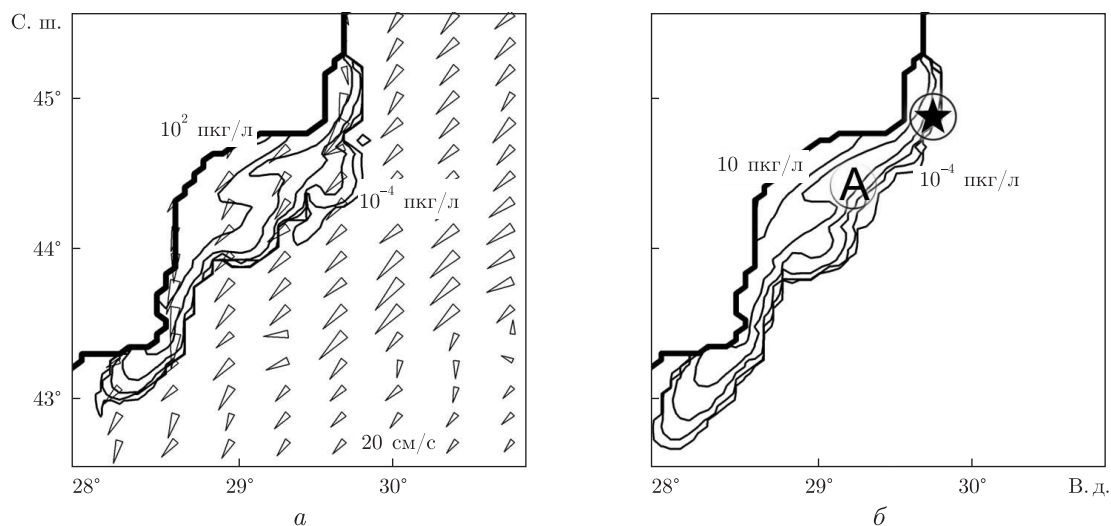


Рис. 1. Распределение концентрации ПХБ в растворе (а) и (б) на десятые сутки после выброса. Результаты численного эксперимента демонстрируют: точка выброса ПХБ, отмеченная звездой; А — станция, на которой фиксируются вертикальные профили

В соответствии с преобладанием типичных для этого сезона северо-северо-восточных ветров со скоростями 10–15 м/с, в исследуемой области формируется вдольбереговое течение со средней скоростью 20 см/с, проходящее в юго-западном направлении близ берегов Украины и Румынии. Имеет место чрезвычайно сложное пространственное распределение вертикальной скорости течения с отчетливым даунвеллингом в приустьевой зоне Дуная и множеством локальных зон субдукции, возникающих на шельфе. Фронтальная зона, характеризующаяся высоким значением градиента концентраций всех переменных состояния (ПХБ в растворе 10^2 мкг/(л·км); ПХБ на детрите 10 мкг/(л·км)), вытягивается в юго-западном направлении, что является косвенным подтверждением доминирования адвективного горизонтального потока над диффузионным.

На глубине 30 м отмечается процесс “перекачки” 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 10-е сутки (рис. 1) значительно ослабленное ядро загрязнения достигает г. Констанца, а южная авангардная часть фронтальной зоны — м. Калиакра. Граница пятна несколько размывается из-за диффузии. Эволюция вертикальных профилей концентрации переменных состояния на отдельных станциях была исследована с помощью диаграмм Хофмеллера. Так, на 4-е сутки после выброса ядро загрязнения в растворенной форме достигает станции А, расположенной юго-западнее устья Дуная (рис. 2). Максимум с концентрацией более 30 мкг/л располагается на глубине 26 м. Практически в тот же момент начинается интенсивная адсорбция на оседающем детрите. В результате ПХБ из растворенной формы переходят на детрит с концентрацией в ядре свыше 14 мкг/л. Затем начинается десорбция. На диаграмме $Sorb(z, t) = \frac{a_{1,2}}{\beta} S_d (K_{ds} C - C_d)$ смена знака данного слагаемого функции мощности источника в (1), (4) проявляется в виде ярко выраженного “диполя”. Несимметричность связана с падением концентрации детрита, вызванным в свою очередь оседанием и деструкцией частиц детрита. Видно, что в результате адсорбции/десорбции на опускающемся детрите,

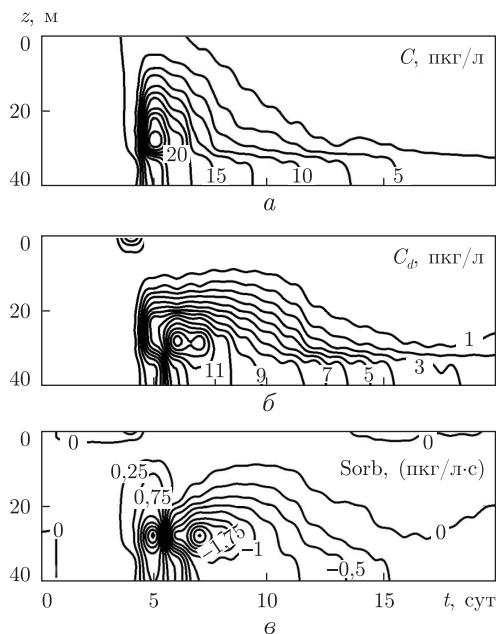


Рис. 2. Диаграммы Хофмеллера представлены по результатам численного эксперимента для станции **A**. Концентрации ПХБ в растворе (а) и на детрите (б); сорбционная слагаемая функции мощностей источников (в)

уже на 20-е сутки после аварии на станции **A** в водной толще остаются лишь достаточно низкие “доаварийные” концентрации ПХБ. Сигнал в форме растворенных ПХБ затухает на четверо суток раньше, чем аварийное загрязнение детрита.

Таким образом, анализ бюджета ПХБ позволяет сделать вывод о том, что оседающие частицы детрита образуют своеобразную буферную систему, ускоряющую очищение воды и связывание ПХБ донными осадками.

Для эффективного поиска управленческих решений на основе представленной модели был разработан прикладной программный модуль с удаленным веб-интерфейсом, позволяющий рассчитывать траекторию пятна загрязнения, визуализировать трехмерные поля ПХБ в растворе и на детрите, картировать контаминацию дна, а также планировать превентивные меры.

1. *Qingyu M., Shaogang C., Xiaobai X.* Sorption phenomena of PCBs in environment // *Chin. Sci. Bull.* – 2001. – **46**, No 2. – P. 89–97.
2. *Jonsson A., Gustaffson G., Axelman J., Sundberg H.* A global accounting of PCBs in the continental shelf sediments // *Environment. Sci. and Technol.* – 2003. – **37**. – P. 245–255.
3. *Орлова И. Г.* Хлорированные углеводороды в экосистеме Черного моря // *Исследование экосистемы Черного моря.* – Одесса: ИРЭН-Полиграф, 1994. – Вып. 1. – С. 36–46.
4. *Maldonado C., Bayona M., Bodineau L.* Sources, distribution, and water column processes of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the north-western Black Sea water // *Environment. Sci. and Technol.* – 1999. – **33**. – P. 2693–2702.
5. *Жерко Н. В., Егоров В. Н., Малахова Л. В., Артемов Ю. Г.* Хлорорганические соединения в северо-западной части Черного моря // *Экология моря.* – 2000. – № 51. – С. 88–90.
6. *Fillmann G., Readman J., Tolosa I., Bartocci J. et al.* Persistent organochlorine residues in sediments from Black Sea // *Marine Pollution Bull.* – 2002. – **44**. – P. 122–133.
7. *Koziy L., Maderich V., Margvelashvili N., Zheleznyak M.* Three-dimensional model of radionuclide dispersion in estuaries // *Environment. Model. and Software.* – 1998. – **13**. – P. 413–420.

8. Демьшев С. Г., Коротяев Г. К. Численная энергосбалансированная модель бароклинных течений океана с неровным дном на сетке C // Численные модели и результаты калибровочных расчетов течений в Атлантическом океане. – Москва: ИВМ РАН, 1992. – С. 163–231.
9. Pacanovsky R. C., Philander G. Parametrization of vertical mixing in numerical models of the tropical ocean // J. Phys. Ocean. – 1981. – 11. – P. 442–451.
10. Багаев А. В. Совершенствование параметризации детрита в задачах экологического моделирования приустьевой зоны Дуная // Экол. безопасность прибрежн. и шельф. зон и комплекс. использование ресурсов шельфа. – 2010. – Вып. 22. – С. 274–280.
11. Алексеев Д. В., Иванов В. А., Иванча Е. В. и др. Исследование полей концентрации взвеси на северо-западном шельфе Черного моря при взмучивании донных осадков движущимся циклоном // Мор. гидрофиз. журн. – 2007. – № 1. – С. 3–19.
12. Фолин В. В. Применение схем TVD для численного моделирования фронтальных зон солености в мелком море // Метеорология и гидрология. – 2006. – № 2. – С. 59–68.

Морской гидрофизический институт
НАН Украины, Севастополь

Поступило в редакцию 21.07.2011

Академік НАН України **В. О. Іванов, А. В. Багаєв, С. Г. Дьомішев,
С. П. Любарцева**

Тривимірна модель переносу поліхлоробіфенілів на північно-західному шельфі Чорного моря

Представлена модель описує тривимірні поля концентрації поліхлоробіфенілів (ПХБ) у розчині, на частинках детриту та у верхньому шарі донних осадків. Враховано процеси адсорбції/десорбції ПХБ на детриті та знакозмінні потоки ерозії/осідання на межі вода – седименти. На основі моделі розроблено спеціалізоване програмне забезпечення для інформаційної підтримки управлінських рішень у випадку аварійних викидів ПХБ.

Academician of the NAS of Ukraine **V. A. Ivanov, A. V. Bagaiev, S. G. Demyshev,
S. P. Lyubartseva**

A three-dimensional model of polychlorinated biphenyl transport on the Black Sea north-west shelf

The presented model describes the three-dimensional fields of polychlorinated biphenyls (PCB): dissolved, on the detritus particles, and in the upper layer of sediments. The processes of adsorption/desorption of PCB on detritus and the inversible fluxes at the water-sediment boundary are taken into consideration. On the basis of the model, the applied software is developed for the management decision-making support in case of the accident PCB spills.