

В.А. Иванов, А.В. Багаев, С.Г. Демьшев, С.П. Любарцева

Моделирование трехмерных полей полихлорбифенилов на северо-западном шельфе Черного моря

Представлена трехмерная численная модель, предназначенная для расчета загрязнения водной толщи и донных осадков северо-западного шельфа Черного моря полихлорбифенилами (ПХБ). Модель состоит из вихререзающего 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 – осадки, деструкция детрита. Приводится расчет сценария мгновенного аварийного выброса ПХБ из Георгиевского Гирла Дуная. Показано, что северо-западный шельф представляет собой природную буферную зону, демпфирующую распространение устойчивого хлорорганического загрязнения.

Ключевые слова: ПХБ, трехмерная модель, детрит, адсорбция, десорбция, северо-западный шельф Черного моря.

Введение

Решение современных экологических проблем и обеспечение безопасности окружающей среды сводится не только к ее очистке от контролируемых загрязнителей и внедрению малоотходных технологий. Важны также прогнозирование и учет воздействия различного рода аварийных выбросов на существующие экосистемы. Данные аспекты становятся особенно актуальными на локальном уровне, в местах с большой плотностью населения, в крупных населенных и промышленных центрах, в регионах активной эксплуатации морских ресурсов.

Современная концепция эколого-аналитического контроля стимулирует научные исследования биогеохимических циклов группы стойких органических загрязнителей, которые даже в низких концентрациях пагубно влияют на морскую экосистему. Данные соединения принадлежат к классу хлорорганических, они обладают рядом специфических признаков, к числу которых относятся следующие: глобальная распространенность; чрезвычайная стойкость к физическим, химическим и биологическим трансформациям; биоаккумуляция, порожденная низкой растворимостью в воде и высокой – в липидах; токсическое воздействие на живые организмы даже в малых дозах.

В настоящее время *United Nations Environment Programme (UNEP)* особо выделяет группу из 12 соединений, на которые следует обращать первоочередное внимание при экологических исследованиях. Эта так называемая «грязная дюжина» включает в себя следующие вещества: полихлорированные бифенилы, полихлорированные дибензо-п-диоксины, полихлорированные дибензофураны, алдрин, диэлдрин, дихлор-дифенил-трихлорэтан, эндрин, хлордан, гексахлорбензол, мирекс, токсафен и гептахлор [1].

© В.А. Иванов, А.В. Багаев, С.Г. Демьшев, С.П. Любарцева, 2013

В данной работе выполнено моделирование динамики полихлорированных бифенилов в морской среде.

Одни из самых распространенных и токсичных синтетических веществ – ПХБ относятся к классу ароматических соединений, состоящих из двух бензольных колец, соединенных через межъядерную связь С-С. В них происходит замещение от одного до десяти атомами хлора в орто-, мета- или пара-положениях. Хотя теоретически может существовать 209 конгенов ПХБ, отличающихся числом и положением атомов хлора в молекуле и имеющих общую формулу $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, где $n = 1 - 10$, на практике в морской среде обнаруживается до 100 индивидуальных конгенов. По мере включения ПХБ в биологические пищевые цепи благодаря их селективной биотрансформации происходит прогрессивная потеря низкохлорированных компонентов. Поэтому в организмах человека и животных накапливаются наиболее опасные высокохлорированные ПХБ.

ПХБ массово производились начиная с 1929 г. С тех пор и до прекращения их промышленного выпуска в 1986 г. в мире было произведено ~ 2 млн. т ПХБ [1]. Синтез и массовое использование ПХБ объясняется рядом их уникальных физических и химических свойств: исключительными теплофизическими и электроизоляционными характеристиками, термостойкостью, инертностью по отношению к кислотам и щелочам, огнестойкостью, хорошей растворимостью в жирах, маслах и органических растворителях, высокой совместимостью со смолами, отличной адгезионной способностью. Это обуславливало их широчайшее применение: в качестве гидравлических жидкостей; теплоносителей и хладагентов; смазочных масел; компонентов красок, лаков и клеевых составов; пластификаторов и наполнителей в пластмассах и эластомерах; антипиренов; растворителей; диэлектриков в трансформаторах и конденсаторах.

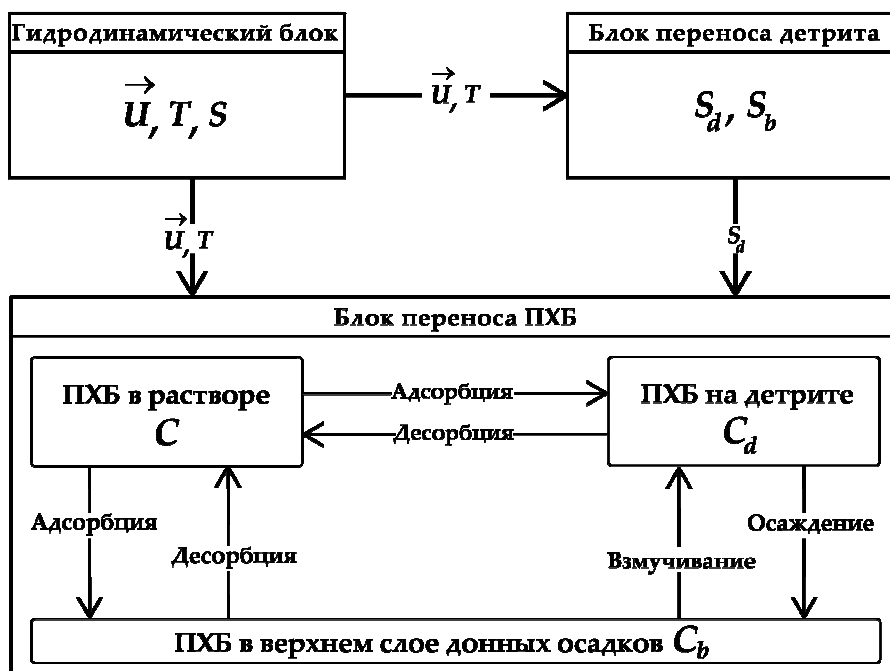
ПХБ попадают в море с разгрузкой рек, атмосферными осадками, а также с техногенными и коммунальными стоками. Однако в данный момент основным, кроме нелегальных сбросов, источником этого загрязнения в морских экосистемах являются седименты прибрежной и шельфовой зон Мирового океана [2]. Из всех представителей «грязной дюжины» ПХБ обладают наибольшей сорбционной способностью на взвешенных частицах, обогащенных органическим углеродом. Конечным этапом биогеохимического цикла ПХБ является их накопление в глубоководных донных осадках. Согласно [3], процесс выведения ПХБ из объектов окружающей среды займет более 100 лет при соблюдении строгого запрета их выпусков.

Имеющиеся немногочисленные натурные съемки ПХБ в Черном море [4 – 8] показывают значительное загрязнение водных масс и донных осадков северо-западного шельфа, которое сопровождается интенсивной аккумуляцией ПХБ биотой [9]. Учитывая, что водосборная площадь Черного моря в пять раз превышает его собственную и что воды Дуная дренируют импактную зону, в которой проживает около 81 миллиона человек, полученные экспериментальные данные не выглядят неожиданными.

Цель данного исследования – описание разработанной авторами математической модели динамики ПХБ в морских прибрежных акваториях с учетом их адсорбции/десорбции на оседающих частицах детрита и знакопеременных потоков на границе вода – донные осадки. Модель создавалась в рамках классического подхода с использованием уравнения адсорбции Фрейндлиха [10] и трехмерной модели переноса радионуклидов в эстуариях и внутренних водоемах [11].

Описание модели

На рис. 1 представлена блок-схема модели. В качестве гидродинамического блока используется численная трехмерная z -координатная модель [12], которая основана на полной системе нелинейных уравнений движения и переноса тепла и соли в приближении Буссинеска, гидростатики и несжимаемости морской воды.



Р и с. 1. Блок-схема модели

На поверхности задаются суточные поля тангенциального напряжения трения ветра. Соответствующий массив получен в результате осреднения данных 1988 – 1998 гг. с дискретностью 6 ч, которые восстановлены по распределениям приземного давления. Ежедневные значения потоков тепла, осадков, испарения [13], полученные по реальным измерениям, ассимилируются согласно алгоритму [14]. 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 задаются потоки импульса, тепла и соли на выходе.

Турбулентный обмен импульсом по горизонтали задается в виде бигармонического оператора с коэффициентами: $2 \cdot 10^{16}$ см⁴/с – до глубины 550 м; $3 \cdot 10^{16}$ см⁴/с – в диапазоне 600 – 900 м; $4 \cdot 10^{16}$ см⁴/с – в диапазоне 700 – 1500 м; до $10 \cdot 10^{16}$ см⁴/с (линейное увеличение) – в интервале глубин 1600 – 2100 м. Турбулентная диффузия также имеет бигармоническое представление с коэффициентом $5 \cdot 10^{16}$ см⁴/с. Подсеточная турбулентная вязкость и диффузия по вертикали параметризуются с использованием гипотезы Филандера – Пакановского [15].

В блоке переноса детрита рассчитываются нестационарные поля его концентрации $S_d(x, y, z, t)$, которые определяются уравнением четвертого порядка типа адвекция – диффузия – реакция, граничными и начальными условиями:

$$\frac{\partial S_d}{\partial t} + u \frac{\partial S_d}{\partial x} + v \frac{\partial S_d}{\partial y} + w \frac{\partial S_d}{\partial z} + w_s \frac{\partial S_d}{\partial z} = -\kappa_h \nabla^2 S_d + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_v \frac{\partial S_d}{\partial z} \right) - \gamma S_d, \quad (1)$$

где u, v, w – компоненты скорости течения; w_s – скорость гравитационного оседания детрита; κ_h, κ_v – коэффициенты турбулентной диффузии по горизонтали и вертикали; $\gamma(T)$ – удельная скорость элиминации детрита, которая учитывает суммарный эффект от микробиологической деструкции, перехода в другой размерный класс и гидролиза детрита (в общем случае зависит от температуры). В рамках данного подхода предполагается, что концентрация детрита не влияет на изменчивость полей течений, температуры и солености.

На поверхности ($z = 0$) выполняется граничное условие

$$w_s S_d + \kappa_v \left. \frac{\partial S_d}{\partial z} \right|_{z=0} = F_s, \quad (2)$$

где F_s – поток детрита.

Так как детрит, взвешенное мертвое органическое вещество, является фракцией донных наносов, на дне ($z = H(x, y)$) в соответствии с моделью их переноса [16] задается условие

$$w_s S_d - \kappa_v \frac{\partial S_d}{\partial z} = F_d - F_e, \quad (3)$$

где F_d и F_e – потоки седиментации и взмучивания соответственно, являющиеся функциями придонных сдвиговых напряжений τ_b , вычисляемых по формуле

$$\tau_b = \rho_w K^2 \left[\ln \left(\frac{z_b}{z_0} \right) \right]^{-2} (u^2 + v^2), \quad (4)$$

здесь ρ_w – плотность воды; K – постоянная Кармана; z_b – толщина слоя трения (расстояние до дна); z_0 – шероховатость дна.

Считается, что

$$F_d = \begin{cases} w_s S_{db} \left(1 - \frac{\tau_b}{\tau_{cd}} \right), & \tau_b \leq \tau_{cd}, \\ 0, & \text{иначе,} \end{cases} \quad F_e = \begin{cases} M_0 \left(\frac{\tau_b}{\tau_{ce}} - 1 \right), & \tau_b \geq \tau_{ce}, \\ 0, & \text{иначе,} \end{cases} \quad (5)$$

где S_{db} – концентрация детрита у дна; M_0 – параметр интенсивности взмучивания детрита; τ_{cd} и τ_{ce} – критические значения напряжений.

Запас детрита в донных осадках $S_b(x, y, t)$ описывается уравнением

$$\frac{\partial S_b}{\partial t} = F_d - F_e. \quad (6)$$

На боковых границах, твердых G и жидких L , выполняется условие отсутствия потока детрита по направлению \vec{n} внешней нормали к границе:

$$\sqrt{\kappa_h} \frac{\partial S_d}{\partial n} \Big|_{G+L} = 0. \quad (7)$$

Транспорт ПХБ описывается с учетом обмена между растворенной формой, сорбированной на детрите фракцией и верхним слоем донных осадков. На начальном этапе моделирования мы пренебрегаем переносом ПХБ биотой и не рассматриваем коллоидную фазу. Соответствующие уравнения и граничные условия выписываются для концентрации ПХБ в растворе $C(x, y, z, t)$, на детрите $C_d(x, y, z, t)$ и в верхнем слое седиментов $C_b(x, y, t)$:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} + v \frac{\partial C}{\partial y} + w \frac{\partial C}{\partial z} = -\kappa_h \nabla^2 C + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_v \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{a_{1,2}}{\beta} S_d (K_{ds} C - C_d), \quad (8)$$

где $a_{1,2}(T)$ – 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; K_{ds} – константа равновесия растворенной и сорбированной форм ПХБ.

Граничные условия на поверхности и дне имеют следующий вид:

$$\kappa_v \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad \kappa_v \frac{\partial C}{\partial z} \Big|_{z=H} = a_{1,3} (Z_* K_{db} C - C_b), \quad (9)$$

где $a_{1,3}(T)$ – удельная скорость обмена в системе вода – донные осадки, $a_{1,3} = \begin{cases} a_{13}, & K_{db} > C_b / (CZ_*) \\ a_{31}, & K_{db} < C_b / (CZ_*) \end{cases}$; K_{db} – константа равновесия в системе вода – донные осадки; Z_* – толщина эффективного слоя донных отложений.

На твердой боковой границе задаем условие отсутствия потока вещества по направлению \vec{n} внешней нормали к границе:

$$\sqrt{\kappa_h} \frac{\partial C}{\partial n} \Big|_G = 0. \quad (10)$$

На жидкой боковой границе может функционировать источник растворенных ПХБ

$$u_n C - \sqrt{\kappa_h} \frac{\partial C}{\partial n} \Big|_L = F_C, \quad (11)$$

где 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

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_d}{\partial t} + u \frac{\partial C_d}{\partial x} + v \frac{\partial C_d}{\partial y} + w \frac{\partial C_d}{\partial z} + w_s \frac{\partial C_d}{\partial z} = \\ = -\kappa_h \nabla^4 C_d + \frac{\partial}{\partial z} \left(\kappa_v \frac{\partial C_d}{\partial z} \right) + \frac{a_{1,2}}{\beta} S_d (K_{ds} C - C_d) \end{aligned} \quad (12)$$

и граничными условиями на поверхности и дне соответственно:

$$w_s C_d + \kappa_v \frac{\partial C_d}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0, \quad w_s C_d - \kappa_v \frac{\partial C_d}{\partial z} \Big|_{z=H} = F_d^d - F_e^d, \quad (13)$$

где F_d^d и F_e^d – потоки депонирования и взмучивания для ПХБ на детрите. Условия, при которых происходят эти процессы на дне, аналогичны условиям, инициирующим седиментацию и эрозию в блоке переноса детрита (5):

$$F_d = \begin{cases} w_s C_{db} \left(1 - \frac{\tau_b}{\tau_{cd}} \right), & \tau_b \leq \tau_{cd}, \\ 0, & \text{иначе,} \end{cases} \quad F_e = \begin{cases} M_1 \left(\frac{\tau_b}{\tau_{ce}} - 1 \right), & \tau_b \geq \tau_{ce}, \\ 0, & \text{иначе,} \end{cases} \quad (14)$$

здесь C_{db} – концентрация ПХБ на детрите у дна; M_1 – параметр интенсивности взмучивания ПХБ на детрите.

По аналогии с (7) на боковых границах задается условие отсутствия нормального потока ПХБ на детрите:

$$\sqrt{\kappa_h} \frac{\partial C_d}{\partial n} \Big|_{G+L} = 0. \quad (15)$$

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

$$\frac{\partial C_b}{\partial t} = a_{1,3} (Z_* K_{db} C - C_b) + F_d^d - F_e^d. \quad (16)$$

В начальный момент ($t = 0$) задаются концентрации всех переменных состояния:

$$\begin{aligned} S_d = S_d^0(x, y, z), \quad C = C^0(x, y, z), \quad C_d = C_d^0(x, y, z), \\ S_b = S_b^0(x, y), \quad C_b = C_b^0(x, y). \end{aligned} \quad (17)$$

Пространственная дискретизация реализуется на равномерной сетке C (по терминологии Аракавы) с шагом $\Delta x = \Delta y = 5$ км. По вертикали расчет скорости течений, температуры, солёности, уровня моря, концентрации детрита, ПХБ в растворе и на детрите проводится на 45 неравномерно распределённых горизонтах. Вертикальная компонента скорости вычисляется между основными горизонтами. Шаг по времени Δt составляет 5 мин. Дифференциальные уравнения на этой сетке заменяются конечно-разностными аналогами и решаются с помощью явно-неявной схемы с использованием центральных

разностей. Уравнения переноса детрита и ПХБ с учетом граничных и начальных условий решаются численно совместно с уравнениями гидродинамического блока с помощью TVD-схем [17], для аппроксимации оператора адвективного переноса используется схема *superbee*. Как показано в [18], этот подход позволяет удовлетворительно описать поля с большими градиентами концентрации, в частности фронтальные зоны.

Численный эксперимент

Представленная модель была использована для расчета трехмерных полей ПХБ, сформировавшихся в результате гипотетического аварийного сброса в устьевой зоне Дуная. Для моделирования выбран ранневесенний период, так как он характеризуется:

- значительным потоком детрита, типичным для периода, следующего за цветением холодоустойчивых форм фитопланктона на северо-западном шельфе Черного моря. В этих условиях процесс адсорбции/десорбции ПХБ детритом проявляет себя максимально;

- достаточно большими скоростями течений у дна, что позволяет оценить наибольший вклад процессов взмучивания и формирования вторичного потока загрязнения ПХБ водной толщи.

На синоптическом временном масштабе решается нестационарная задача. На фоне развитого пятна детрита, которое поддерживается постоянным потоком на поверхности

$$F_s = \begin{cases} 320 \text{ мгС}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут}) & \text{при } (x, y) \in \Omega, \\ 0 & \text{при } (x, y) \notin \Omega, \end{cases}$$

в устье Дуная происходит мгновенный выброс растворенных ПХБ. Считается, что

$$F_c = Q \delta(x - \xi^*) \delta(y - \eta^*) \delta(z - \zeta^*) \delta(t - \tau^*),$$

где $Q = 2 \cdot 10^9$ г·см, что соответствует мгновенному поступлению в некоторый момент времени τ^* в точку (ξ^*, η^*, ζ^*) , которая располагается в районе Георгиевского Гирла, суммарной массы ПХБ, равной 4 кг. Заметим, что ежегодная поставка ПХБ со стоком Дуная оценивается в 20 кг [5]. В начальный момент времени область Ω имеет размер 20×5 км и располагается в приустьевой зоне Дуная. Предполагается, что источник ПХБ на детрите пренебрежимо мал. Такое представление опирается на постулат о существовании зоны лавинной седиментации [19], в которой ПХБ на детрите речного происхождения практически полностью оседают на дно. Считается, что расчетная область не включает в себя эту зону. Начальное распределение концентрации ПХБ в растворе и на детрите однородно по пространству и характеризуется небольшими «фоновыми» значениями $\sim 10^{-5}$ пкг/л. Для ПХБ на дне порядок «фоновой» концентрации составляет 10^{-4} пкг/м².

Для выбора значений полуэмпирических параметров (таблица) была проведена серия тестовых расчетов с использованием параметров модели [11], а также приведенных в литературе оценок [2, 10]. Критерием выбора значения полуэмпирического параметра является близость модельных распределений к экспериментальным данным [5]. На синоптическом масштабе можно пренебречь зависимостью $\gamma(T)$, $a_{1,2}(T)$ и $a_{1,3}(T)$ от температуры и считать значения этих параметров постоянными.

Полуэмпирические параметры модели транспорта ПХБ

Параметр	Символ	Значение
Блок переноса и трансформации детрита		
Скорость гравитационного оседания детрита	w_s	10^{-3} см/с
Удельная скорость элиминации детрита	γ	$1,16 \cdot 10^{-6}$ с $^{-1}$
Постоянная Кармана	K	0,4
Шероховатость дна	z_0	0,05 см
Параметр интенсивности взмучивания детрита	M_0	10^{-4} гС/(см $^2 \cdot$ с)
Критическое по отношению к взмучиванию напряжение	τ_{ce}	0,26 г/(см $^2 \cdot$ с)
Критическое по отношению к седиментации напряжение	τ_{cd}	0,25 г/(см $^2 \cdot$ с)
Блок переноса ПХБ		
Удельная скорость адсорбции/десорбции ПХБ в системе вода – детрит	$a_{1,2}$	$1,16 \cdot 10^2$ см 3 /(г·с)
Удельная скорость обмена в системе вода – донные осадки	$a_{1,3}$	$1,16 \cdot 10^{-7}$ с $^{-1}$
Коэффициент равновесного распределения ПХБ в системе вода – детрит	K_{ds}	1/2
Коэффициент равновесного распределения ПХБ в системе вода – донные осадки	K_{db}	1/8
Эффективная толщина слоя донных осадков	Z_*	10 см
Доля детрита во взвеси	β	1/3
Параметр интенсивности взмучивания ПХБ на детрите	M_1	10^{-18} г/(см $^2 \cdot$ с)

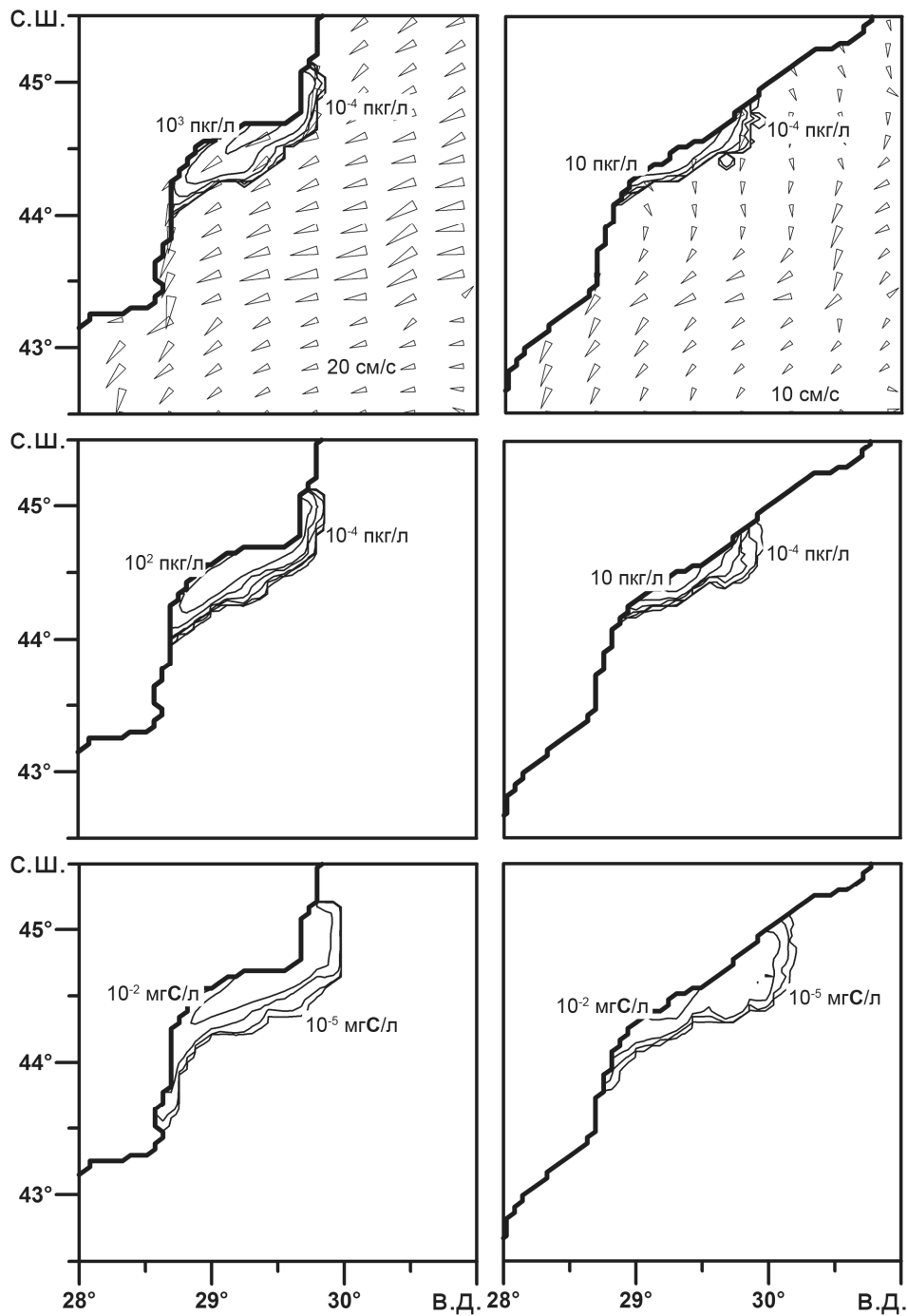
Задача (1) – (17) инициализируется на 9600-й модельный день расчета гидродинамического блока (что соответствует дате 4 марта климатического массива данных), когда по всему бассейну устанавливается квазипериодический режим циркуляции.

Отслеживание переноса и трансформации детрита и ПХБ проводится в течение одного модельного месяца с дискретностью в одни сутки. Анализируются первые две недели.

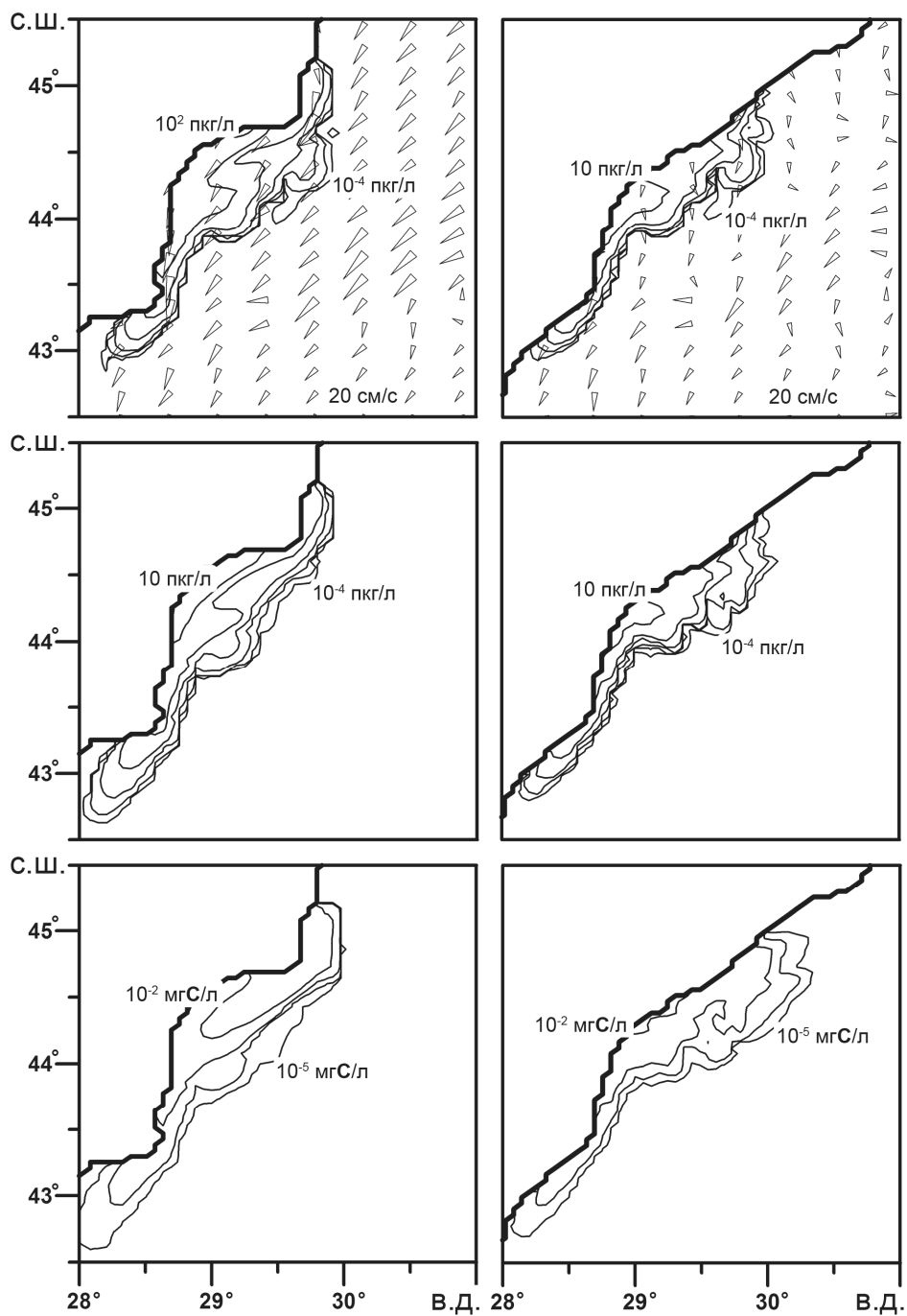
Обсуждение результатов

В соответствии с преобладанием типичных для этого сезона северо/северо-восточных ветров со скоростями 10 – 15 м/с в исследуемой области формируется вдольбереговое течение, проходящее в юго-западном направлении близ берегов Украины и Румынии (рис. 2). Оно имеет среднюю скорость 20 см/с, которая уменьшается с приближением к границам бассейна. Необходимо подчеркнуть, что данный сезон характеризуется чрезвычайно сложным пространственным распределением вертикальной скорости течения с отчетливым даунвеллингом в приустьевой зоне Дуная и множеством локальных зон субдукции, возникающих на шельфе. Вследствие слабого уклона дна на исследуемом участке континентальной отмели область распространения детрита и ПХБ в сторону открытого моря на выбранном временном масштабе фактически оказывается ограниченной изобатой 75 м. Видно, что на третьи сутки после аварии на горизонте 3 м ядро загрязнения с концентрацией растворенных ПХБ, превышающей 10^3 пкг/л, сносится в район г. Тулча (Румыния). Фронтальная зона, которая характеризуется высоким значением градиента концентраций всех переменных состояния (ПХБ в растворе составляет 10^2 пкг/(л·км), ПХБ на детрите 10 пкг/(л·км), детрит 10^{-3} мгС/(л·км)), вытягивается в юго-западном направлении, что является косвенным подтверждением доминирования адвективного горизонтального потока над диффузионным. Адвекция обеспечивает поставку детрита, на котором происходит адсорбция ПХБ. В результате пространственное распределение ПХБ на детрите (10^2 пкг/л) и ПХБ в растворе различается только значениями концентраций. На глубине 30 м наблюдается 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. 3) значительно ослабленное ядро загрязнения достигает г. Констанца, а южная авангардная часть фронтальной зоны – м. Калиакра. Граница пятна несколько размывается в результате действия диффузии. В поле переменных состояния, описывающих концентрацию взвесей на глубине, наблюдается исчезновение прежних линз и формирование новых.

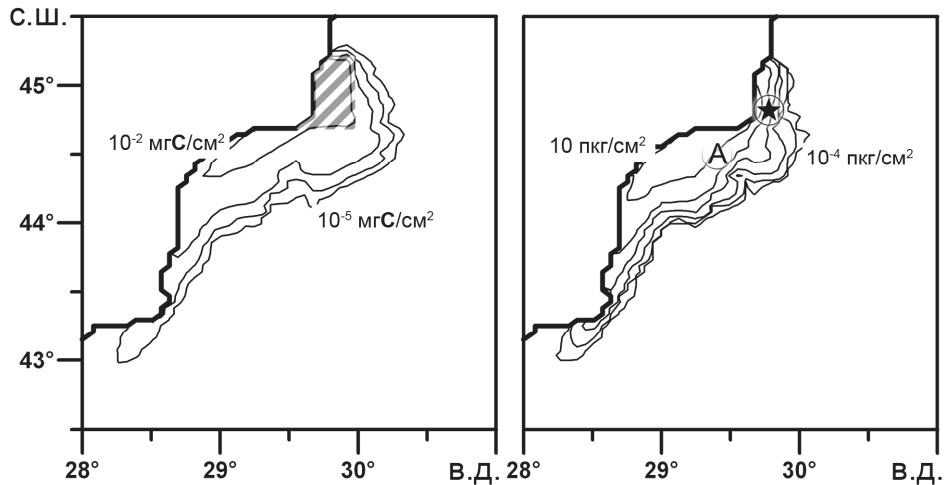
Разделим участки дна по их батиметрическим параметрам на три класса [20]: эрозийный, транспортирующий и аккумулятивный. Анализ динамики полей концентрации ПХБ в верхнем слое донных осадков (рис. 4) показал, что там присутствуют седименты второго и третьего типов. Очевидное подобие в распределениях детрита и ПХБ на дне указывает, что основным механизмом загрязнения верхнего слоя донных осадков является «быстрый транспорт» ПХБ на взвешенных частицах детрита. Седименты транспортирующего типа, которые не только поглощают ПХБ, но и эффективно выделяют их при взмучивании, были зафиксированы в районе м. Калиакра. Эта зона северо-западного шельфа является наиболее динамически активной, так как к ней вплотную приближается Основное Черноморское течение.



Р и с. 2. Распределение вектора горизонтальной скорости и концентрации ПХБ в растворе (сверху), ПХБ на детрите (в середине) и детрита (внизу) на горизонте 3 м (слева) и 30 м (справа) на третьи сутки после выброса. Результаты численного эксперимента



Р и с. 3. То же, что на рис. 2, на 10-е сутки после выброса. Результаты численного эксперимента

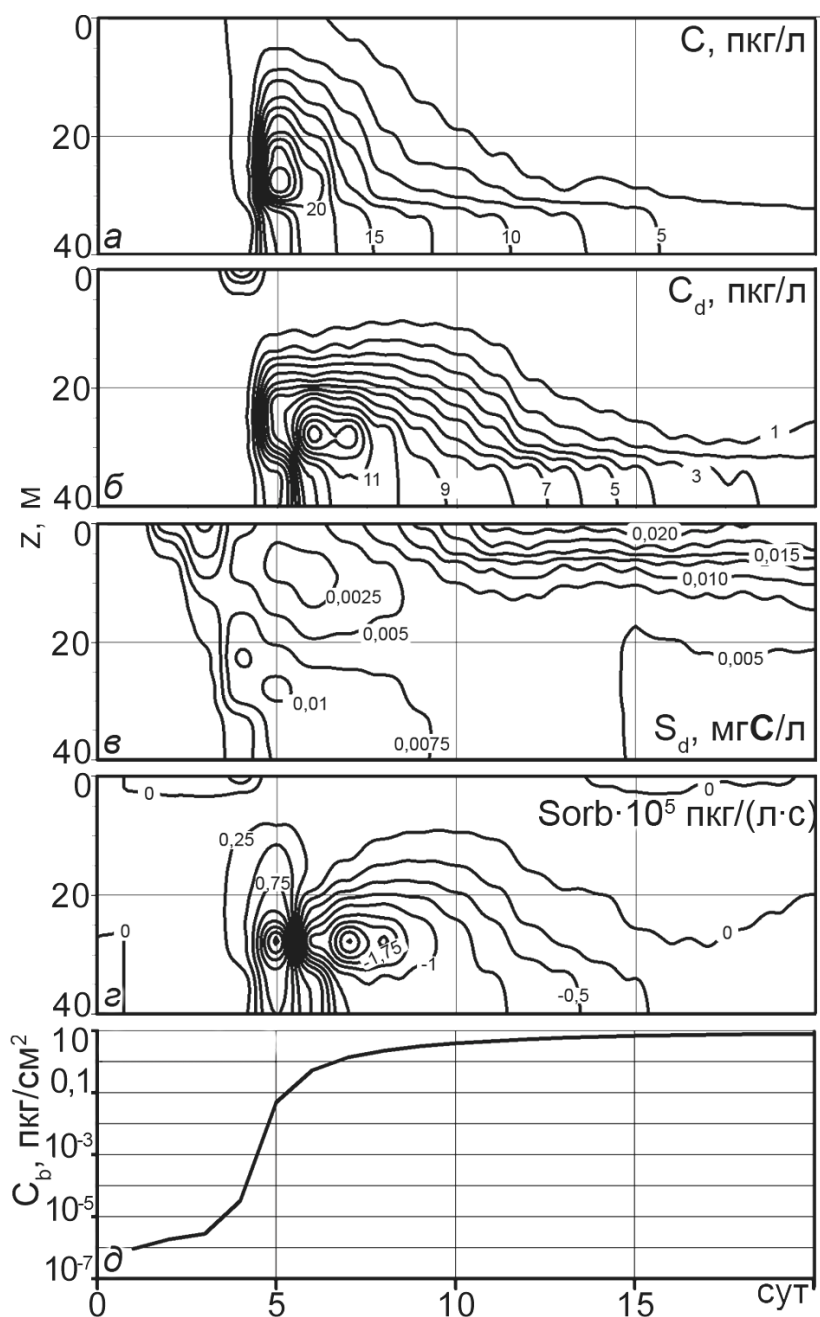


Р и с. 4. Распределение концентрации детрита (слева) и ПХБ (справа) в верхнем слое донных отложений на 10-е сутки после выброса. Заштрихованная область – положение пятна детрита, звездочкой обозначена точка выброса ПХБ, буквой А – станция, на которой визуализируются вертикальные профили. Результаты численного эксперимента

Эволюция вертикальных профилей концентрации переменных состояния на отдельных станциях была исследована с помощью диаграмм Хофмеллера, которые широко используются в океанологии [21]. В качестве примера на рис. 5 приводится распределение концентрации загрязнения на станции А, расположенной юго-западнее устьевой зоны Дуная. Отчетливо видно (рис. 5, а), что ядро загрязнения в растворенной форме достигает станции на четвертые сутки после выброса. Максимум с концентрацией более 30 пкг/л располагается на глубине 26 м. Практически в тот же момент начинается интенсивная адсорбция на оседающем детрите, концентрация которого достигает локального максимума 0,01 мгС/л на том же горизонте (рис. 5, в). В результате ПХБ из растворенной формы переходят на детрит с концентрацией в ядре свыше 14 пкг/л (рис. 5, б). Загрязненный детрит быстро оседает на дно, что хорошо видно на графике зависимости концентрации ПХБ от времени в верхнем слое донных осадков (рис. 5, д), который имеет максимум производной на пятый день после выброса. Оставшийся в воде детрит настолько насыщен ПХБ, что затем на частицах начинается обратный процесс десорбции.

На диаграмме $Sorb(z,t) = \frac{a_{1,2}}{\beta} S_d (K_{ds} C - C_d)$, смена знака данного слагаемого

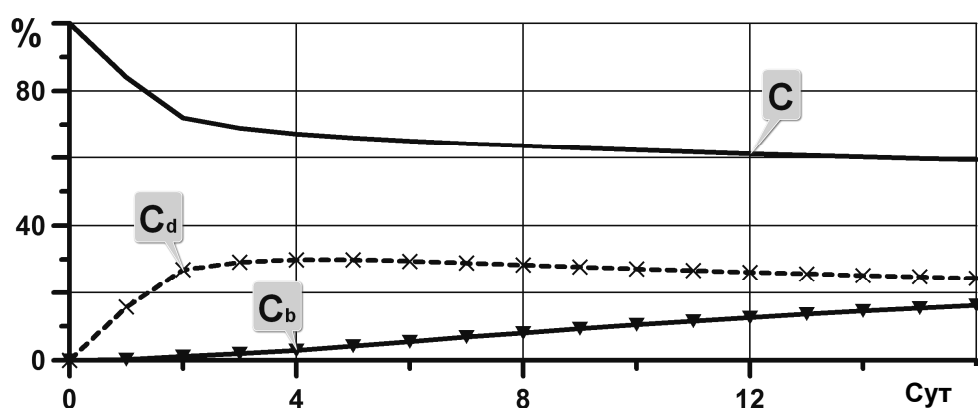
функции мощности источника в (8), (12) проявляется в виде ярко выраженного «диполя» (рис. 5, з). Несимметричность связана с падением концентрации детрита на 10-е сутки на глубинах свыше 30 м, которое вызвано в свою очередь оседанием и деструкцией частиц детрита. Видно, что в результате адсорбции/десорбции на опускающемся детрите уже на 20-е сутки после аварии на станции А в водной толще остаются лишь достаточно низкие доаварийные концентрации ПХБ. При этом сигнал в форме растворенных ПХБ затухает на четверо суток раньше, чем аварийное загрязнение детрита.



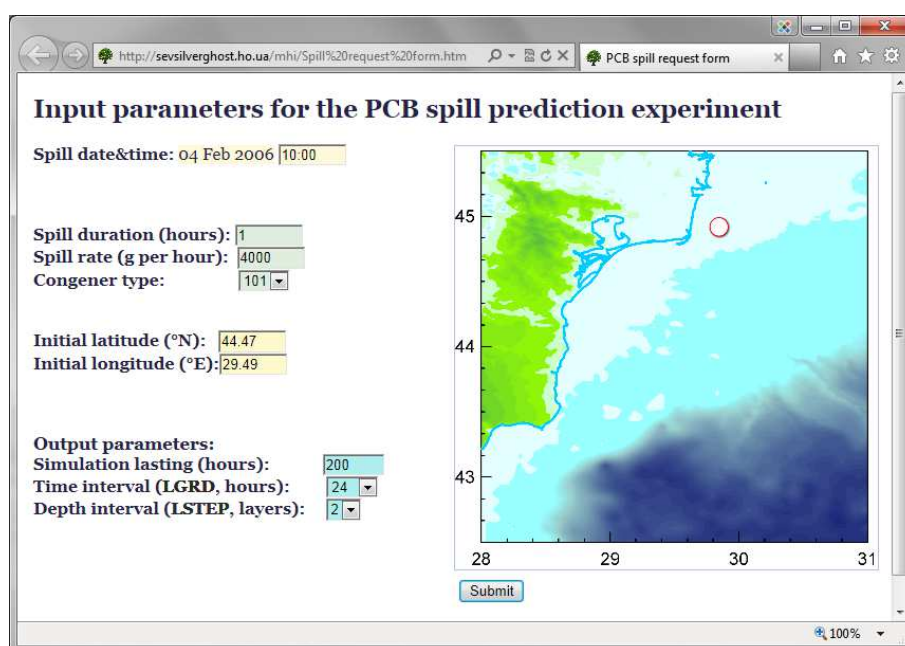
Р и с. 5. Диаграммы Хофмеллера для станции А: концентрации ПХБ в растворе (а), ПХБ на детрите (б), детрита (в); сорбционное слагаемое функции мощности источников (г); зависимость концентрации ПХБ в верхнем слое донных осадков от времени (д). Результаты численного эксперимента

Бюджет ПХБ (рис. 6) иллюстрирует перераспределение контаминанта со временем между переменными состояниями. В течение первых двух суток по-

сле аварии доминирует адсорбция. Она приводит к уменьшению на 20% интегральной массы растворенных ПХБ. На 16-е сутки после аварии донные осадки поглощают такое же количество загрязняющего вещества. Достаточно медленно «включается» десорбция. На 22-е сутки после аварии доли ПХБ, которые накоплены седиментами и сорбированы детритом, становятся эквивалентными. Таким образом, опускающиеся частицы детрита образуют своеобразную буферную систему, ускоряющую очищение воды и связывание ПХБ донными осадками. На данном масштабе седименты шельфа аккумулируют загрязнение, поэтому значимого интегрального потока, вызванного взмучиванием, мы не наблюдаем.



Р и с. 6. Бюджет ПХБ на северо-западном шельфе Черного моря. Результаты численного эксперимента



Р и с. 7. Веб-интерфейс программного модуля для расчета последствий выбросов ПХБ на северо-западном шельфе Черного моря

Для эффективного поиска управленческих решений на основе представленной модели был разработан прикладной программный модуль с удаленным веб-интерфейсом (рис. 7). Он позволяет рассчитывать траекторию пятна загрязнения, визуализировать трехмерные поля ПХБ в растворе и на детрите, картировать контаминацию дна, а также планировать превентивные меры. Они, прежде всего, связаны с использованием нетоксичных искусственных сорбентов, обладающих мощными адсорбирующими свойствами.

Суммируя вышесказанное, констатируем, что невозможность мониторинга сбросов ПХБ стимулирует развитие как аналитических методов, так и метода математического моделирования. Разработанная трехмерная модель включает в себя гидродинамический блок с современным физическим наполнением, блок переноса и трансформации детрита, а также блок переноса ПХБ с учетом важнейших физико-химических процессов. Предложенный подход обладает не только общенаучной, но и прикладной значимостью, он позволяет моделировать различные сценарии аварийных выбросов ПХБ с целью минимизации негативных последствий для экосистемы шельфа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клюев 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. Qingyu M., Shaogang C., Xiaobai X. Sorption phenomena of PCBs in environment // Chin. Sci. Bull. – 2001. – 46, № 2. – P. 89 – 97.
3. Jonsson A., Gustaffson G., Axelman J. et al. A global accounting of PCBs in the continental shelf sediments // Environm. Sci. Technol. – 2003. – 37. – P. 245 – 255.
4. Орлова И.Г. Хлорированные углеводороды в экосистеме Черного моря // Исследование экосистемы Черного моря. – Одесса: ИРЭН-Полиграф, 1994. – Вып. 1. – С. 36 – 46.
5. Maldonado C., Bayona M., Bodineau L. Sources, distribution, and water column processes of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons in the northwestern Black Sea water // Environm. Sci. Technol. – 1999. – 33. – P. 2693 – 2702.
6. Жерко Н.В., Егоров В.Н., Малахова Л.В. и др. Хлорорганические соединения в северо-западной части Черного моря // Экология моря. – 2000. – № 51. – P. 88 – 90.
7. Fillmann G., Readman J., Tolosa I. et al. Persistent organochlorine residues in sediments from Black Sea // Mar. Pollut. Bull. – 2002. – 44. – P. 122 – 133.
8. Bakan G., Ariman S. Persistent organochlorine residues in sediments along the coast of mid-Black Sea region of Turkey // Ibid. – 2004. – 48. – P. 1031 – 1039.
9. Tanabe S., Madhusree B., Ozturk A. et al. Persistent organochlorine residues in harbour porpoise (*Phocoena phocoena*) from the Black Sea // Ibid. – 1997. – 34. – P. 338 – 347.
10. Wildish D., Metcalfe C., Akagi H. et al. Flux of Aroclor 1254 between estuarine sediments and water // Bull. Environm. Contam. Toxicol. – 1980. – 24. – P. 20 – 26.
11. Koziy L., Maderich V., Margvelashvili N. et al. Three-dimensional model of radionuclide dispersion in estuaries // Environm. Model. Software. – 1998. – 13. – P. 413 – 420.
12. 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. – М.: ИВМ РАН, 1992. – С. 163 – 231.

13. *Белокопытов В.Н.* Термохалинная и гидролого-акустическая структура вод Черного моря: Автореф. дисс. ... канд. геогр. наук. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 2004. – 20 с.
14. *Кныш В.В., Демьяшев 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.
15. *Racanovsky R.C., Philander G.* Parametrization of vertical mixing in numerical models of the tropical ocean // J. Phys. Oceanogr. – 1981. – 11. – P. 1442 – 1451.
16. *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 // Морской гидрофизический журнал. – 2007. – № 1. – С. 3 – 19.
17. *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.
18. *Фомин В.В.* Применение схем TVD для численного моделирования фронтальных зон солености в мелком море // Метеорология и гидрология. – 2006. – № 2. – С. 59 – 68.
19. *Витюк Д.М.* Взвешенное вещество и его биогенные компоненты. – Киев: Наук. думка, 1983. – 210 с.
20. *Jonsson A., Carman R.* Distribution of PCBs in sediment from different bottom types and water depths in Stockholm Archipelago, Baltic Sea // AMBIO. – 2000. – 29, № 4. – P. 277 – 281.
21. *Alexander M., Capotondi A., Miller A. et al.* Decadal variability in the northeast Pacific in a physical-ecosystem model: role of mixed layer depth and trophic interactions // J. Geophys. Res. – 2008. – 113. – P. C02017(1 – 12).

Морской гидрофизический институт НАН Украины,
Севастополь
E-mail: svitlana.lyubartseva@gmail.com,
bagaiev.andrii@gmail.com

Материал поступил
в редакцию 11.07.11
После доработки 13.10.11

АНОТАЦІЯ Представлена тривимірна чисельна модель, призначена для розрахунку забруднення водної товщі та донних осадів північно-західного шельфу Чорного моря поліхлорбіфенілами (ПХБ). Модель складається з вихоророздільного гідродинамічного блоку, а також модулів переносу та трансформації детриту та ПХБ. Враховуються процеси адсорбції/десорбції ПХБ на осідаючих частинках детриту, знакозмінний потік на межі вода – седименти, деструкція детриту. Наводиться розрахунок сценарію миттєвого аварійного викиду ПХБ з Георгіївського Гирла Дунаю. Показано, що північно-західний шельф є природною буферною зоною, яка демпфує розповсюдження стійкого хлороганічного забруднення.

Ключові слова: ПХБ, тривимірна модель, детрит, адсорбція, десорбція, північно-західний шельф Чорного моря.

ABSTRACT 3-D model intended for simulating contamination of the water column and bottom sediments of the Black Sea northwestern shelf with polychlorinated biphenyl (PCB) is presented. The model consists of the eddy-resolving hydrodynamic block as well as the modules of detritus and PCB transport and transformation. The processes of PCB adsorption/desorption on the settling detritus particles, alternating-sign flux at the water-sediment boundary and detritus destruction are taken into consideration. The calculated scenario of an instantaneous PCB spill from the St. George Arm of the Danube is given. It is shown that the northwestern shelf represents a natural buffer zone damping propagation of persistent organochlorine pollutant.

Keywords: PCB, 3-D model, detritus, adsorption, desorption, northwestern shelf of the Black Sea.