ПРИБЛИЗИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА НАКОПЛЕНИЯ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА НА УЧАСТКЕ НИЖНЕГО ДНЕСТРА

Руслан Бородаев, Татьяна Городиштяну

Молдавский госуниверситет
Матеевича 60, Кишинев, МД-2009, Республика Молдова
Тел.+37379503937, e-mail: borusiv@mail.ru

Введение

Комплексное управление водными ресурсами невозможно без учета процессов массопереноса сосуществующих форм миграции металлов переменной валентности. Медь и железо относятся к металлам, присутствие которых в водах республики исследователи отмечают постоянно. Учитывая, что для меди и железа установлены два уровня токсичности, связанные как с недостатком биологически доступных форм миграции, так и с их избытком, становится понятным практический и научный интерес к переносу сосуществующих форм миграции исследуемых металлов на участке Нижнего Днестра.

Объекты и методы исследования

Работы проводили в 2017-2019 годах на трех створах Нижнего Днестра: ниже плотины Дубоссарской ГЭС (Дубоссары Н.П.), Криуляны, Вадул-луй-Водэ. Кроме того, исследование вели и на приустьевых створах крупных притоков Днестра – Реуте и Икеле.

В дни отбора проб определяли расходы воды притоков и днестровских створов [1]. Методом мембранной фильтрации из проб воды выделяли растворенно-коллоидные (РКФ<0.45 мкм) и взвешенные формы (ВФ≥0.45 мкм) миграции металлов [2], которые потом анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии на содержание железа и меди.

Балансовые расчеты по меди и железу, включавшие поступление металлов через створ Дубоссары Н.П. и притоки Днестра, а также вынос металлов через створ Вадул-луй-Водэ, позволили произвести ориентировочную оценку накопления металлов на исследованном участке Днестра.

Результаты и их обсуждение

Содержание железа и меди в исследуемых объектах представлено в таблицах 1-5. Для каждого года исследования приводятся суммарная среднегодовая концентрация металла, среднегодовые концентрации каждой из форм миграции металлов (ВФ и РКФ), диапазоны варьирования концентраций. Концентрации сосуществующих форм металлов представлены в мкг/л и в процентах от суммарной концентрации металла в пробе воды.

Результаты, приведенные в табл. 1-5, указывают на то, что миграция меди в исследованных объектах происходит, в основном, в виде растворенно-коллоидных форм. Доминирующими миграционными формами для железа являются взвешенные формы.

Сравнение среднемноголетних суммарных концентраций металлов в Днестре и его притоках позволяет констатировать, что концентрация меди в притоках приблизительно в 1.6 раза больше, а железа в 7.1 раза выше днестровских концентраций металлов.

Превышений санитарно-гигиенических нормативов, установленных для растворенных форм миграции металлов, не выявлено.

Природа растворенно-коллоидных форм миграции металлов изменяется в зависимости от объекта исследования, створа Днестра. Согласно нашим работам [3], в Реуте можно предположить доминирование минерально-органических форм железа и меди. Икель можно охарактеризовать преобладанием органических форм миграции металлов. В Днестре, при переходе от створа Дубоссары Н.П. к створу Вадул-луй-Водэ, с помощью косвенных методов фиксируется переход от минерально-органических форм миграции к органическим сосуществующим формам металлов. Можно утверждать, что в створе Вадул-луй-Водэ реализуется химический канал самоочищения природной воды с участием свободных радикалов и растворенно-коллоидных форм меди в качестве катализаторов. При наличии такого канала самоочищения экологическое благополучие вод Днестра в створе Вадул-луй-Водэ будет значительно выше по этому показателю по сравнению с водами реки вышерасположенных створов [4].

Таблица 1. Среднегодовые концентрации сосуществующих форм миграции Cu(II) и Fe(III). (Дубоссары Н.П.)

Год проведения исследований	Средняя суммарная концентрация металла, мкг/л	Форма миграции	Концентрация металла, мкг/л		Процент от суммарной концентрации, %	
			Средняя	Диапазон	Средний	Диапазон
2017	Медь, 3.40 мкг/л	ВФ	0.40	0.00÷1.00	13.52	0.00÷33.33
		РКФ	3.00	2.00÷5.00	86.48	66.67÷100.00
	Железо, 22.95 мкг/л	ВФ	22.15	0.00÷57.25	78.28	0.00÷100.00
		РКФ	0.80	0.00÷2.00	21.72	0.00÷100.00
2018	Медь, 4.35 мкг/л	ВФ	1.55	0.00÷4.25	18.54	0.00÷51.52
		РКФ	2.80	0.00÷5.00	61.46	0.00÷100.00
	Железо, 33.15 мкг/л	ВФ	33.15	11.50÷77.00	100.00	100.00÷100.00
		РКФ	0.00	0.00÷0.00	0.00	0.00÷0.00
2019	Медь, 2.70 мкг/л	ВФ	0.70	0.00÷1.50	19.91	0.00÷42.86
		РКФ	2.00	1.00÷3.00	80.09	57.14÷100.00
	Железо, 13.05 мкг/л	ВФ	12.25	1.00÷26.75	87.98	50.00÷100.00
		РКФ	0.80	0.00÷3.00	12.02	0.00÷50.00

Таблица 2. Среднегодовые концентрации сосуществующих форм миграции Cu(II) и Fe(III). (Криуляны)

Год проведения исследований	Средняя суммарная концентрация металла, мкг/л	Форма миграции	Концентрация металла, мкг/л		Процент от суммарной концентрации, %	
			Средняя	Диапазон	Средний	Диапазон
2017	Медь, 4.25 мкг/л	ВФ	1.25	0.00÷2.50	28.26	0.00÷60.00
		РКФ	3.00	1.00÷4.00	71.74	40.00÷100.00
	Железо, 47.90 мкг/л	ВФ	47.30	0.00÷124.75	80.00	0.00÷100.00
		РКФ	0.60	0.00÷3.00	20.00	0.00÷100.00
2018	Медь, 3.00 мкг/л	ВФ	0.75	0.00÷1.75	32.61	0.00÷100.00
		РКФ	2.25	0.00÷4.00	67.39	0.00÷100.00
	Железо, 55.81 мкг/л	ВФ	55.31	0.00÷113.75	75.00	0.00÷100.00
		РКФ	0.50	0.00÷2.00	25.00	0.00÷100.00
2019	Медь, 1.60 мкг/л	ВФ	0.00	0.00÷0.00	0.00	0.00÷0.00
		РКФ	1.60	0.00÷3.00	80.00	0.00÷100.00
	Железо, 11.40 мкг/л	ВФ	11.20	2.50÷20.50	98.14	90.70÷100.00
		РКФ	0.20	0.00÷1.00	1.86	0.00÷9.30

Таблица 3. Среднегодовые концентрации сосуществующих форм миграции Cu(II) и Fe(III). (Вадул-луй-Водэ)

Год проведения исследований	Средняя суммарная концентрация металла, мкг/л	Форма миграции	Концентрация металла, мкг/л		Процент от суммарной концентрации, %	
			Средняя	Диапазон	Средний	Диапазон
2017	Медь, 4.25 мкг/л	ВФ	1.25	0.00÷4.00	23.42	0.00÷66.67
		РКФ	3.00	2.00÷4.00	76.58	33.33÷100.00
	Железо, 28.15 мкг/л	ВФ	26.95	0.00÷111.75	75.86	0.00÷ 100.00
		РКФ	1.20	0.00÷ 3.00	24.14	0.00÷ 100.00
2018	Медь, 2.00 мкг/л	ВФ	0.00	0.00÷0.00	0.00	0.00÷0.00
		РКФ	2.00	0.00÷4.00	75.00	0.00÷100.00
	Железо, 58.88 мкг/л	ВФ	58.38	0.00÷102.75	75.00	0.00÷ 100.00
		РКФ	0.50	0.00÷ 2.00	25.00	0.00÷ 100.00
2019	Медь, 2.10 мкг/л	ВФ	0.30	0.00÷1.00	10.67	0.00÷33.33
		РКФ	1.80	1.00÷3.00	77.33	66.67÷100.00
	Железо, 18.75 мкг/л	ВФ	18.15	0.00÷37.75	76.08	0.00÷ 100.00
		РКФ	0.60	0.00÷ 2.00	3.92	0.00÷ 17.02

Таблица 4. Среднегодовые концентрации сосуществующих форм миграции Cu(II) и Fe(III). (Реут)

Год проведения исследований	Средняя суммарная концентрация металла, мкг/л	Форма миграции	Концентрация металла, мкг/л		Процент от суммарной концентрации, %	
			Средняя	Диапазон	Средний	Диапазон
2017	Медь, 4.65 мкг/л	ВФ	1.85	0.99÷4.00	39.32	20.00 ÷ 80.00
		РКФ	2.80	1.00÷4.00	60.68	20.00÷80.00
	Железо, 215.33 мкг/л	ВФ	213.53	119.50÷302.75	99.02	97.55÷100.00
		РКФ	1.80	0.00÷3.00	0.98	0.00÷2.45
2018	Медь, 4.75 мкг/л	ВФ	2.00	0.00÷4.00	43.46	0.00÷100.00
		РКФ	2.75	0.00÷5.00	56.54	0.00÷100.00
	Железо, 322.13 мкг/л	ВФ	319.88	33.50÷597.00	98.18	94.37÷99.61
		РКФ	2.25	1.00÷3.00	1.82	0.39÷5.63
2019	Медь, 2.55 мкг/л	ВФ	0.35	0.00÷1.00	6.82	0.00÷33.33
		РКФ	2.20	1.00÷4.00	87.88	66.67÷100.00
	Железо, 89.05 мкг/л	ВФ	87.65	5.75÷154.50	98.87	97.02÷100.00
		РКФ	1.40	0.00÷3.00	1.13	0.00÷2.98

Таблица 5. Среднегодовые концентрации сосуществующих форм миграции Cu(II) и Fe(III). (Икель)

Год проведения исследований	Средняя суммарная концентрация металла, мкг/л	Форма миграции	Концентрация металла, мкг/л		Процент от суммарной концентрации, %	
			Средняя	Диапазон	Средний	Диапазон
2017	Медь, 5.95 мкг/л	ВФ	2.15	1.00÷3.75	35.85	20.00÷60.00
		РКФ	3.80	2.00÷5.00	64.15	40.00÷80.00
	Железо, 198.75 мкг/л	ВФ	196.55	35.25÷432.25	96.24	83.43÷100.00
		РКФ	2.20	0.00÷7.00	3.76	0.00÷16.57
2018	Медь, 4.44 мкг/л	ВФ	1.44	0.00÷3.75	37.10	0.00÷100.00
		РКФ	3.00	0.00÷5.00	62.90	0.00÷100.00
	Железо, 243.13 мкг/л	ВФ	241.13	43.00÷430.50	97.77	93.48÷100.00
		РКФ	2.00	0.00÷3.00	2.24	0.00÷6.52
2019	Медь, 3.25 мкг/л	ВФ	1.05	0.00÷3.00	20.59	0.00÷52.94
		РКФ	2.20	1.00÷3.00	79.41	47.06÷100.00
	Железо, 160.30 мкг/л	ВФ	158.70	26.25÷351.75	96.94	92.92÷100.00
		РКФ	1.60	0.00÷3.00	3.06	0.00÷7.08

Проведенные балансовые расчеты по меди показывают, что с участка Нижнего Днестра между створами Дубоссары Н.П. и Вадул-луй-Водэ медь, в основном, выносится в зимне-весеннее и осенне-зимнее время года. Накопление или аккумулирование металла на исследованном участке Днестра происходит в весенне-летнее время года. Если процессы аккумулирования металла преобладают над процессами выноса или эмиссии, то балансовые расчеты дают положительный результат. Такие результаты нами были получены для 2018 и 2019 годов, когда на исследуемом участке Днестра было аккумулировано 29.221 т и 3.84 т меди, соответственно. В 2017 году процессы эмиссии превалировали над процессами аккумулирования меди для исследованного участка Днестра, в результате чего было получено отрицательное значение - 2.028 тонны.

В случае балансовых расчетов по железу на исследованном участке Нижнего Днестра для 2017, 2018 и 2019 годов установлены отрицательные значения -5.406 т, -23.834 т и -67.5 тонн, соответственно. Массовая эмиссия железа происходила, в основном, в летне-осеннее время года и связана, по-видимому, с отмиранием флоры, накопление железа в которой происходило из неучтенного в нашем исследовании источника. Аккумулирование железа в 2017-2019 годах происходило, в основном, в зимне-весеннее время года. Значительным было поступление железа с водами притока Реута, количество которого иногда превышало днестровский сток железа в створе Дубоссары Н.П.

Таким образом, можно заключить, что на исследованном участке Нижнего Днестра может аккумулироваться до 29.221 т/год меди, эмиссия меди с участка Дубоссары Н.П. -Вадул-луй-Водэ может составлять 2.028 т/год, а железа – 67.5 т/год.

Выводы:

- выявлено, что миграция железа в Днестре и его притоках происходила, в основном, в виде взвешенных форм;
- установлено, что среди сосуществующих форм меди в исследованных водных объектах чаще доминировали растворенно-коллоидные формы миграции;
- показано, что концентрация меди в Реуте и Икеле приблизительно в 1.6 раз больше, а железа в 7.1 раза выше днестровских концентраций металлов;
- констатировано, что на участке Нижнего Днестра может аккумулироваться до 29.221 т/год меди, эмиссия меди может достигать 2.028 т/год, а железа – 67.5 т/год.

Библиография

1. www.meteo.md
2. Линник Р. П., Линник П. Н., Запорожец О. А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (Обзор) // Методы и объекты химического анализа. 2006, т.1, №1, с. 4-26.
3. Р.И. Бородаев. Влияние различных форм миграции железа и меди на интенсивность редокс процессов водных систем Нижнего Днестра // Hydropower Impact on River Ecosystem Functioning: Proc. Int. Conf., Oct. 8-9, 2019, Tiraspol: Eco-TIRAS, 2019. P. 22-25.
4. Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г. Загрязнение и самоочищение природной водной среды // Mediul ambiant. Chişinău. 2003, N 3(8), p. 4-11.