ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ В ВОДОЕМАХ БАССЕЙНА НИЖНЕГО ДНЕСТРА

Р. И. Бородаев, К. Герасим, А. Морару, К. Врынчану, К. Беличук
Молдавский государственный университет
Департамент индустриальной и экологической химии, ул. А. Матеевича 60, IV корпус, лаборатория Ц3, Кишинев, МД-2009, Республика Молдова
Тел. (+373)79503937; e-mail: borusiv@mail.ru

Summary The article analyzes the migration of iron and copper in various water bodies of the Lower Dniester, provides the distribution of iron and copper by metal species, the total concentration of metals.

Введение

Железо и медь относятся к металлам, токсичность которых проявляется как при избытке металлов в водной среде, так и при их недостатке. Присутствие в поверхностных водах республики различных форм миграции исследуемых металлов обеспечивает протекание в водной среде химического и фотохимического самоочищения с участием свободных радикалов, что играет не последнюю роль в обеспечении экологического благополучия водоемов. Поэтому выявление особенностей миграции железа и меди является перспективным научным направлением при поиске путей сохранения чистоты водных объектов [1].

Объекты исследования, материалы и методы

Обобщаются результаты исследований, проведенных в 2015-2016 годах на трех створах нижнего Днестра (Дубоссары, Криуляны, Вадул-луй-Водэ), притоках Днестра – приустьевые створы малых рек Икеля и Реута, водохранилищах Гидигич и Данчены.

Отбор проб воды производили с поверхностного горизонта водных объектов в различное время года. Методом мембранного фильтрования из проб воды выделяли взвешенные (ВФ≥0.45мкм) и растворенно-коллоидные (РКФ≤0.45мкм) формы миграции металлов. Растворение фильтров производили «мокрым сжиганием» в смеси концентрированных серной и азотной кислот. Фильтраты и растворы, содержащие растворенно-коллоидные и взвешенные формы миграции металлов, соответственно, анализировали на наличие металлов на атомно-абсорбционном спектрофотометре IL-551 [2].

Кроме концентраций металлов переменной валентности в пробах воды определяли многие физико-химические параметры: температуру, мутность воды, pH, Eh и др.

Таблица1. Распределение меди (II) и железа (III) между формами миграции в бассейне Нижнего Днестра (2015г.) [3].

Название створа	Средняя валовая концентрация, мкг/л	Формы миграции металла	Концентрация металла, мкг/л		Процент от валовой концентрации , %	
			Средняя	Диапазон	Средний	Диапазон
Нижний бьеф Дубоссарской ГЭС	Медь, 2.38 мкг/л	ВФ	0.13	0.00 ÷ 0.50	3.57	0.00 ÷ 14.29
		РКФ	2.25	2.00 ÷ 3.00	96.42	85.71 ÷ 100.00
	Железо, 28.69 мкг/л	ВФ	28.19	4.00 ÷ 52.50	91.67	66.67 ÷ 100.00
		РКФ	0.50	0.00 ÷ 2.00	8.33	0.00 ÷ 33.33
Реут	Медь, 9.64 мкг/л	ВФ	6.64	0.50 ÷ 20.83	48.62	14.29 ÷ 87.41
		РКФ	3.00	3.00 ÷ 3.00	51.38	12.59 ÷ 85.71
	Железо, 374.08 мкг/л	ВФ	372.58	159.50 ÷ 672.00	99.41	98.89 ÷ 100.00
		РКФ	1.50	0.00 ÷ 3.00	0.59	0.00 ÷ 1.11
Криуляны	Медь, 1.94 мкг/л	ВФ	0.44	0.00 ÷ 0.75	23.48	0.00 ÷ 33.33
		РКФ	1.50	1.00 ÷ 2.00	76.52	66.67 ÷ 100.00
	Железо, 15.50 мкг/л	ВФ	15.00	12.25 ÷ 20.00	96.60	92.45 ÷ 100.00
		РКФ	0.50	0.00 ÷ 1.00	3.40	0.00 ÷ 7.55
Икель	Медь, 3.91 мкг/л	ВФ	1.58	0.50 ÷ 2.75	39.35	14.29 ÷ 57.89
		РКФ	2.33	2.00 ÷ 3.00	60.65	42.11 ÷ 85.71
	Железо, 189.16 мкг/л	ВФ	187.83	156.25 ÷ 235.00	99.18	98.12 ÷ 100.00
		РКФ	1.33	0.00 ÷ 3.00	0.82	0.00 ÷ 1.88
Вадул-луй-Водэ	Медь, 2.75 мкг/л	ВФ	1.25	1.00 ÷ 1.50	46.55	33.33 ÷ 60.00
		РКФ	1.50	1.00 ÷ 2.00	53.45	40.00 ÷ 66.67
	Железо, 24.94 мкг/л	ВФ	24.94	8.25 ÷ 39.00	100.00	100.00 ÷ 100.00
		РКФ	0.00	0.00	0.00	0.00 ÷ 0.00
Данчены	Медь, 4.22 мкг/л	ВФ	1.97	0.00 ÷ 5.13	34.80	0.00 ÷ 71.95
		РКФ	2.25	2.00 ÷ 3.00	65.20	28.05 ÷ 100.00
	Железо, 133.34 мкг/л	ВФ	131.59	65.00 ÷ 214.10	98.71	97.72 ÷ 100.00
		РКФ	1.75	0.00 ÷ 3.00	1.29	0.00 ÷ 2.28
Гидигич	Медь, 2.92 мкг/л	ВФ	0.92	0.00 ÷ 2.00	25.76	0.00 ÷ 50.00
		РКФ	2.00	2.00 ÷ 2.00	74.24	50.00 ÷ 100.00
	Железо, 113.25 мкг/л	ВФ	112.25	73.00 ÷ 162.50	98.78	97.33 ÷ 100.00
		РКФ	1.00	0.00 ÷ 2.00	1.22	0.00 ÷ 2.67

Большой привнос взвешенных форм железа малыми реками (Икель и Реут) в Днестр способствует перераспределению в миграции другого металла – меди. Процент взвешенных форм меди в пробах воды Днестра возрастал по течению реки как в 2015 году (3.57% у Нижнего бьефа Дубоссарской ГЭС → 23.48% у Криулян → 46.55% у Вадул-луй-Водэ), так и в 2016 году (5.56% у нижнего бьефа Дубоссарской ГЭС → 16.82% у Криулян → 19.30% у Вадул-луй-Водэ). Рост концентрации взвешенных форм меди можно объяснить высокой сорбционной способностью ВФ железа по отношению к растворенной меди. В зависимости от объекта и времени года медь мигрировала по-разному. Порой преобладали РКФ, а иногда

- взвешенные формы миграции металла. Наибольшая концентрация РКФ меди была зарегистрирована в Днестре у Вадул-луй-Водэ, составив 8.00 мкг/л (2016 год).

Таблица 2. Распределение меди (II) и железа (III) между формами миграции в бассейне Нижнего Днестра (2016г.)

Название створа	Средняя валовая концентрация, мкг/л	Формы миграции металла	Концентрация металла, мкг/л		Процент от валовой концентрации , %	
			Средняя	Диапазон	Средний	Диапазон
Нижний бьеф Дубоссарской ГЭС	Медь, 3.08 µg/l	ВФ	0.08	0.00 ÷ 0.50	5.56	0.00 ÷ 33.33
		РКФ	3.00	1.00 ÷ 4.00	94.45	66.67 ÷ 100.00
	Железо, 26.83 µg/l	ВФ	26.33	3.00 ÷ 91.75	99.14	96.99 ÷ 100.00
		РКФ	0.50	0.00 ÷ 2.00	0.86	0.00 ÷ 3.01
Реут	Медь, 3.17 µg/l	ВФ	1.00	0.00 ÷ 2.25	35.95	0.00 ÷ 100.00
		РКФ	2.17	0.00 ÷ 4.00	64.05	0.00 ÷ 100.00
	Железо, 207.21 µg/l	ВФ	205.54	10.75 ÷ 336.50	99.35	97.96 ÷ 100.00
		РКФ	1.67	0.00 ÷ 7.00	0.65	0.00 ÷ 2.04
Криуляны	Медь, 2.17 µg/l	ВФ	0.50	0.00 ÷ 1.75	16.82	0.00 ÷ 36.84
		РКФ	1.67	0.00 ÷ 3.00	83.18	0.00 ÷ 100.00
	Железо, 43.58 µg/l	ВФ	43.42	1.00 ÷ 171.50	98.89	93.33 ÷ 100.00
		РКФ	0.16	0.00 ÷ 1.00	1.11	0.00 ÷ 6.67
Икель	Медь, 4.37 µg/l	ВФ	1.54	0.00 ÷ 4.00	29.46	0.00 ÷ 50.00
		РКФ	2.83	2.00 ÷ 4.00	70.54	50.00 ÷ 100.00
	Железо, 231.96 µg/l	ВФ	230.13	45.50 ÷ 361.00	99.03	97.85 ÷ 99.65
		РКФ	1.83	1.00 ÷ 4.00	0.97	0.35 ÷ 2.15
Вадул-луй-Водэ	Медь, 4.38 µg/l	ВФ	0.88	0.00 ÷ 2.25	19.30	0.00 ÷ 52.94
		РКФ	3.50	2.00 ÷ 8.00	80.70	47.06 ÷ 100.00
	Железо, 40.04 µg/l	ВФ	39.71	1.75 ÷ 87.75	99.63	97.77÷ 100.00
		РКФ	0.33	0.00÷ 2.00	0.37	0.00÷ 2.23
Данчены	Медь, 2.96 µg/l	ВФ	0.63	0.00 ÷ 2.25	20.09	0.00 ÷ 52.94
		РКФ	2.33	1.00 ÷ 4.00	79.91	47.06 ÷ 100.00
	Железо, 95.42 µg/l	ВФ	91.25	13.00 ÷ 268.50	90.33	56.52 ÷ 100.00
		РКФ	4.17	0.00 ÷ 10.00	9.67	0.00 ÷ 43.48
Гидигич	Медь, 4.13 µg/l	ВФ	0.96	0.00 ÷ 2.25	26.03	0.00 ÷ 60.00
		РКФ	3.17	1.00 ÷ 6.00	73.97	40.00 ÷ 100.00
	Железо, 63.63 µg/l	ВФ	61.46	10.25 ÷ 229.00	88.59	77.36 ÷ 99.57
		РКФ	2.17	1.00 ÷ 3.00	11.41	0.43 ÷ 22.64

Высокие значения редокс-потенциала Eh водной среды объектов указывают на то, что в поверхностном горизонте водных экосистем миграция меди и железа происходит в двух- и трехвалентных состояниях, соответственно. Результаты специальных экспериментов на водах днестровских створов, включавших выделение коллоидных и растворенных форм миграции металлов с оценкой ингибиторной способности [4] образцов природной воды, показывают, что в процессах радикального самоочищения активное участие в зависимости от времени года принимают не только растворенные, но и коллоидные формы миграции металлов.

Результаты и обсуждения

Полученные результаты приводятся в таблицах 1(2015 год) и 2(2016 год), где представлена информация о средних концентрациях металлов сосуществующих форм миграции, а также валовые количества меди и железа, выраженные в мкг/л и процентах от валового количества металлов.

2015 (более засушливый) и 2016 годы – годы с различной водностью, что косвенно подтверждается данными из таблиц, где имеется значительные отличия в концентрациях среднегодовых валовых концентраций железа, полученных для одного и того же створа в разные годы. Как известно, на содержание в водоемах железа активно влияет интенсивность осадков в теплый период года.

В меньшей степени, за исключением створа на Реуте, варьирует в зависимости от года валовая среднегодовая концентрация меди.

Железо, в основном, мигрирует в виде взвешенных форм, количество растворенно-коллоидных форм миграции не превышает 43.48% от валового количества металла в пробе воды (водохранилище Данчены). Максимальные количества взвешенных форм железа переносится водами Реута, где концентрация железа достигает 672 мкг/л.

Согласно нашим результатам, на исследованном участке Днестра с ростом температуры воды происходит изменение природы взвешенных форм железа, по-видимому, оксидные и гидроксидные минеральные формы железа заменяются на-высокомолекулярные органические формы миграции металла.

Выводы

1. В водных объектах Нижнего Днестра железо мигрирует в основном во взвешенной форме, растворенно-коллоидные формы не превышают значения 10 мкг/л (Данчены).
2. Миграция меди за исследованный период проходила по-разному. Чаще превалировали растворенно-коллоидные формы миграции, содержание которых достигало 100 % от общего содержания меди в пробе воды.
3. Превышений гигиенических нормативов по меди и железу в Нижнем Днестре зарегистрировано не было.

Список использованной литературы

1. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г. Загрязнение и самоочищение природной водной среды. În: Mediul ambiant. Chişinău. 2003, N 3(8), p. 4-11

2. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат, 1986 . 271 с.
3. Руслан Бородаев, Кристина Герасим. Миграция металлов переменной валентности в Нижнем Днестре и его бассейне. În: „Integrare prin cercetare şi inovare”, conferinţa ştiinţifică naţională cu participare internaţională: Rezumatele ale comunicărilor, 28-29 sept., an 2016, p. 224-228.
4. РД 52.18.24.83-89 Руководящий документ. Методические указания. Методика определения кинетических показателей качества поверхностных (пресных) вод. М.: Гидрометеоиздат, 1990, 35 с.