

Д.О. Клебанов, Н.М. Осадча

ОЦІНКА ВІНОСУ СПОЛУК ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ВОДАМИ р. ДУНАЙ У СУЧАСНИЙ ПЕРІОД

На основі обробки даних державної мережі гідрометеорологічних спостережень за період 1990-2010 рр. розраховано щорічний винос *Fe*, *Zn*, *Mn*, *Cu*, *Cr* з водозбору Дунаю. Обговорено закономірності кількісного співвідношення окремих елементів у стоці важких металів. Показано динаміку вносу окремих металів за багаторічний період та в різні фази гідрологічного режиму. Представлено інформацію про зміни стоку металів у роки з різною водністю. На підставі розрахункових даних встановлено, що винос важких металів значною мірою зумовлений впливом точкових джерел.

Ключові слова: стік, важкі метали, Рені, Дунай.

Вступ

Річковий басейн належить до термодинамічно відкритих систем, стаціонарність яких підтримується дисипацією речовини та енергії. Параметри дії різноманітних процесів, що визначають хімічний склад річкових вод, задаються фізико-географічними умовами, а водні маси, як основний носій енергії, переміщують продукти міжфазової взаємодії. В умовах інтенсивного використання територій водозборів значного впливу набуває також антропогенний чинник. Винос речовини з території басейну, з одного боку, є важливим геохімічним показником, що характеризує перебіг основних процесів надходження речовин та їхню трансформацію, а з іншого, дає кількісну характеристику ступеня впливу річкового басейну на водойму-приймач. Вивчення умов формування хімічного складу вод річкових басейнів нерозривно пов'язано з параметрами вносу речовин з водозбірних басейнів.

Річка Дунай – друга за довжиною річка Європи, у межах водозбору якої повністю або частково розташована більшість європейських країн. Це зумовлює інтенсивне використання водних ресурсів річки і не може не позначатися на хімічному складі її води. З метою збереження екосистеми Дунаю та сталого використання його ресурсів у 1998 р. було створено

Міжнародну комісію із захисту басейну р. Дунай, до якої також увійшла Україна, та діє програма Транскордонної національної мережі моніторингу (TNMN) [1]. Спільними зусиллями науковців дунайських країн розроблено План управління водними ресурсами річки, який було прийнято в 2010 р. Низка запропонованих заходів передбачає регулювання виносу небезпечних речовин з водами Дунаю, до складу яких входять важкі метали (ВМ).

Передусім, внесемо ясність у понятійний апарат, оскільки термін ВМ має неоднозначності з хімічного погляду. Його англійський аналог звучить як *trace elements*, що в перекладі значить «слідові елементи». У російськомовному середовищі історично закріпився термін ВМ, з яким фактично ототожнюють d-елементи. У такому ж значенні цей термін буде використовуватись у цій публікації.

Елементи групи біометалів (*Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo*) у біотичних дозах беруть участь у механізмах регуляції обміну речовин, входять до складу вітамінів, ферментів гормонів, а в надлишкових кількостях призводять до порушення життєво важливих фізіологічних функцій. Інші (*Hg, Pb, Cd*) мають виразно токсичні властивості та виявляють канцерогенну й мутагенну дію. Важливою особливістю ВМ є те, що вони на відміну від органічних сполук, не зазнають розкладання, а схильні до накопичення в екосистемі, перерозподіляючись лише між її різноманітними компонентами.

Найзначнішими джерелами забруднення вод ВМ є підприємства гірничодобувної галузі та переробки руди, теплоенергетики й металургії.

За даними МАГАТЕ (Міжнародної агенції з атомної енергії) [2] у басейні Дунаю існує багато «гарячих плям» забруднення ВМ (в основному сполуками *Ni, Pb, Zn, Cu, Al* та *Hg*). Більшість із них зафіксовано в нижній течії Дунаю, на території Румунії та Болгарії, і, відповідно, вище української ділянки. Особливо великих екологічних та матеріальних збитків завдають великі аварії, останні з яких трапились у 2000 р. та 2010 р.

Дослідження розподілу ВМ у річках та визначення їхнього стоку в морські басейни розпочато співробітниками Гідрохімічного інституту колишнього СРСР у 1954 р. Висновки проведених робіт свідчать про складність проблеми отримання об'єктивних та надійних результатів. Розрахунок стоку мікроелементів ускладнюється тим, що концентрації ВМ схильні до значних коливань у часі і не мають достатньо тісних

зв'язків зі стоком води [3]. Тут же зазначено, що розрахунок виносу середньобагаторічних величин ВМ річковим стоком необхідно систематично повторювати через 5-10 років.

Протягом 80-х – поч. 90-х років ХХ ст. проводились детальні експедиційні дослідження української частини Дунаю, відбулись дві міжнародні експедиції, роботи яких охопили ділянку від м. Відня (Австрія) до м. Вилкове (Україна) [4]. Після розпаду СРСР детальних досліджень нижньої частини Дунаю практично не проводили та винос ВМ не обчислювали. Саме тоді в науковій літературі відзначено наявність чіткої тенденції до покращення екологічного стану поверхневих вод України після розвалу СРСР, що пов'язують із значною перебудовою економічного устрою [5, 6, 19].

Мета нашої роботи – дати кількісну оцінку стоку важких металів нижнього Дунаю та дослідити основні закономірності змін їхнього виносу.

Матеріали та методи

Як вхідні дані використано результати систематичних спостережень організації гідрометеорологічної служби України щодо *Fe, Zn, Mn, Cu, Cr*.

Розрахунок проведено для періоду 1990-2010 рр., який характеризувався значними коливаннями економічного потенціалу України та сусідніх держав. Період досліджень налічував п'ять років із водністю 25 %, десять – 25-75 % та шість – >75 % забезпеченості.

За розрахунковий обрано створ м. Рені (168-й км), розташований нижче останнього притоку та вище розгалуження дельти Дунаю.

Для визначення стоку ВМ застосували загальновідомий метод прямого розрахунку:

$$R = W \cdot C,$$

де R – стік елемента, тис. т/ за розрахунковий період; W – об'єм водного стоку за розрахунковий період, км³/рік; C – середня концентрація елемента за розрахунковий період, мкг/дм³.

Відповідно до методики [3] вихідна інформація, що використовується для розрахунку, має задовольняти умови повноти даних, а саме, не менше ніж 6 проб за рік, що охоплюють основні гідрологічні фази. За регламентом гідрометеорологічних спостережень у створі м. Рені проби води відбираються щомісячно.

Аналіз вихідної інформації показав, що для річки з паводковим режимом такої кількості проб виявилось замало, оскільки в період паводка гідрохімічний режим відзначається нестационарністю. З метою підвищення точності розрахунків було проведено графічну інтерполяцію даних про вміст ВМ апроксимуючим поліномом. Для аналізу відбиралися три найближчі точки із досліджуваного часового відрізка, між двома з яких послідовно виконували інтерполяцію. У разі відрізка великої тривалості з наявністю відносно великої кількості вузлових крапок застосовували часткову інтерполяцію нижчого порядку. Отримані дані поєднувалися в загальну інтерполяційну функцію. Це пов'язано з тим, що на великих відстанях між вузловими крапками точність, як правило, невисока, інтерполяційні багаточлени високого порядку на кінцях відрізка значно коливаються, що істотно спотворює поведінку функції.

Середню за сезон концентрацію хімічних елементів визначали шляхом інтегрування апроксимуючої функції, а річний стік хімічних речовин отримували як суму результатів розрахунків за гідрологічні фази [3, 8, 9].

Обчислення стоку проводили в річному розрізі з узагальненням за окремими гідрологічними фазами. На основі розчленування гідрографа виокремлювали генетично однорідні періоди межені, повені, паводків. Питання про період повені в басейні Дунаю містить певну неоднозначність. Численні гідрологічні дослідження [10, 11] свідчать, що річка характеризується паводковим водним режимом. Однак у нижній частині Дунаю весняний паводок спостерігається в усталені строки, що дозволяє розглядати його як повінь [10].

Характеристика вмісту ВМ у воді проводилась за середньорічними та строковими концентраціями. Для оцінки внутрісезонного розподілу досліджуваних речовин було вибрано репрезентативні роки з водністю різної забезпеченості. Середні концентрації за межінь, повінь, паводок розраховувались як середньозважені величини за кожен гідрологічну фазу.

Результати та їх обговорення

Стік важких металів із водозбору р. Дунай

Кількісні характеристики виносу сполук ВМ з водами Дунаю за досліджуваний період представлено в табл. 1.

Серед досліджуваних елементів максимальні величини стоку властиві сполукам заліза, а найменші – хрому. Такий розподіл у найзагальнішому вигляді пояснюється поширеністю елементів у природі. Так, за кларковим числом (масовим %) ВМ розташовуються в такому порядку: Fe (7,57) > Mn (0,085) > Cr (0,019) > Zn (0,012) > Cu (0,01) > Pb (0,002). Тоді як отримана нами послідовність елементів у стоці Дунаю суттєво відрізняється від загальних закономірностей їхнього поширення в земній корі, що, на нашу думку, пов'язано з істотними відмінностями здатності окремих елементів до міграції у водотоках.

Таблиця 1

Винос ВМ з басейну р. Дунай (м. Рені), тис. т/рік

Рік	<i>Fe</i>	<i>Zn</i>	<i>Mn</i>	<i>Cu</i>	<i>Cr</i>
1990	47,65	5,13	4,63	2,24	0,22
1991	134,08	15,83	9,09	4,27	Дані відсутні
1992	55,98	12,15	6,25	2,17	1,07
1993	57,84	21,43	4,56	1,28	0,03
1994	58,05	23,17	4,68	1,59	0,26
1995	76,53	17,64	5,29	0,75	0,36
1996	37,75	8,64	5,54	0,60	0,57
1997	123,59	8,58	3,76	1,13	1,57
1998	79,61	14,89	Дані відсутні	2,09	0,97
1999	63,80	11,30	6,76	0,63	0,90
2000	19,67	12,69	2,70	0,87	0,63
2001	20,45	2,47	2,07	0,82	1,09
2002	5,89	3,49	1,35	1,46	0,60
2003	9,28	2,55	1,52	0,61	0,40
2004	37,91	4,51	3,75	0,82	0,10
2005	67,55	2,23	4,03	1,63	1,32
2006	28,87	3,27	3,72	1,99	1,58
2007	82,09	3,31	7,66	1,97	1,06
2008	46,96	5,24	4,58	1,20	1,07
2009	62,28	8,29	3,31	1,47	1,68
2010	107,63	6,63	3,65	1,17	1,64
СЕРЕДНЄ	58,26	9,21	4,44	1,46	0,81

На сьогодні накопичено значний обсяг фактичних даних, який свідчить про різні фізико-хімічні форми міграції ВМ, серед яких у річках домінує зависла форма. Це свідчить про переважаючу роль сорбційних процесів у самоочищенні водних мас, особливо під час виникнення аварійних скидів. У роботі [13] показано, що кількість завислих форм металів прямо пов'язана з каламутністю води. Води Дунаю характеризуються високими значеннями вказаного показника, на його нижній ділянці вміст зависей варіює в межах від 50 до 199 мг/дм³ з максимумом у період повені та мінімумом під час межені [11]. У речовинному складі зависей Дунаю переважає мінеральна складова (кварц > польовий шпат > кальцит > гідролюда > монтморилоніт [14].

Основним носієм завислих форм металів є мулисті частки розмірністю 0,05-0,005 мм. ВМ за їх вмістом у складі завислих форм р. Дунай розташовують у такій послідовності: Fe > Mn > Cr > Zn > Cu [2], що пояснюється високою спорідненістю іонів Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} до глинистих мінералів. Через 6-7 год відстоювання вміст завислих форм ВМ зменшується на 70-80 % [12, 13]. Зарегулювання Дунаю каскадом водосховищ призвело до розвитку седиментаційних процесів, з моменту вводу в експлуатацію водосховища «Залізні ворота» каламутність води зменшилась на 65,4 %. Наслідком цього стало зменшення завислих форм ВМ.

Міжфазовий перерозподіл ВМ визначається дією низки чинників, насамперед індивідуальними хімічними властивостями ВМ, дисперсністю зависей, фізико-хімічними умовами водного середовища [12, 14, 15], і у водах Дунаю сумарно направлений у бік їхнього накопичення в донних відкладах. За даними [14] вміст ВМ (мг/кг с. м.) у донних відкладах у створі м. Рені становив Fe (7600) > Mn (440) > Zn (60) > Ni (42) > Co (22) > Cu (18) > Pb (12) > Cd (0,6).

У дослідженні представлено результати вивчення розчинених форм ВМ, які є фізіологічно найактивнішими. Кількісний вміст зазначеної форми ВМ контролюється двома взаємопротилежними процесами: гідролізом та комплексоутворенням. Якщо перший спричиняє осадження ВМ у вигляді гідроксидів, то другий, навпаки, сприяє збільшенню міграційної здатності елементів і утриманню їх у фазі розчину. Важливими чинниками гідролізу є рН і Eh водної фази, для комплексоутворення найбільш значимим є стабільність сполук ВМ з органічними лігандами.

Аналіз результатів багаторічних досліджень вітчизняних і зарубіжних авторів [1, 7, 13, 14, 16, 17] показав, що основною формою міграції розчинених у воді ВМ є комплексні сполуки з розчиненою органічною речовиною. У нижній течії Дунаю [13] ступінь зв'язування в комплексні сполуки становив: Cu (85,4-73,4%), Zn (93,2-73,6%), Pb (99,5-94,2 %), Cr (95,2-80,0 %).

Серед більшості металів тільки для мангану було виявлено неістотне комплексоутворення з органічними речовинами – 10-20 %. Манган у природних водах здатний існувати в різних ступенях окиснення (від *Mn(II)* до *Mn(VII)*), однак через повільну кінетику окиснення та необхідність високих значень *Eh*, домінуючою формою залишається *Mn(II)*.

Як показали наші експериментальні дослідження, серед різних комплексних сполук ВМ домінують комплекси аніонної природи. Незважаючи на невисокий вміст гумусових речовин у водах Дунаю, у середньому 0,26 мг/дм³ для гумінових кислот і 3,2 мг/дм³ для фульвокислот, саме ці природні органічні кислоти відіграють основну роль у зв'язуванні ВМ. Виходячи із середніх за період 1990-2010 рр. величин ВМ та фульвокислот у дунайській воді, ми провели термодинамічне моделювання співіснуючих форм ВМ на нижній ділянці р. Дунай (табл. 2).

Таблиця 2

Співіснуючі форми ВМ у воді р. Дунай (м. Рені) за результатами термодинамічного розрахунку, (% від загального вмісту)

Метал	Форма	Метал	Форма
Mn	Mn^{2+} – 84,4%	Cu	Cu^{2+} – 4,1%
	$MnHCO_3^+$ – 8,6%		$CuOH^+$ – 9,8%
	$MnSO_4^0$ – 3,7%		$Cu(OH)_2^0$ – 7,4%
	$MnFA$ – 2,1%		$CuCO_3^0$ – 16,1%
Zn	Zn^{2+} – 58,8%		$CuHCO_3^+$ – 3,3%
	$ZnCO_3^0$ – 8,5%		$Cu(OH)_2FA^{2-}$ – 59,0%
	$ZnHCO_3^+$ – 11,7%	$Fe(OH)_2FA^-$ – 83,0%	
	$ZnSO_4^0$ – 3,2%	$Fe(OH)_2FA_2^{3-}$ – 16,4%	
	$ZnFA$ – 17,0%		

Виконані розрахунки загалом збігаються з даними експериментальних досліджень, отриманими різними авторами [7, 15]. Ферум, купрум та цинк відзначаються високим ступенем закомплексованості з фульвокислотами, а манган переважно мігрує у формі гідратованих іонів.

Таким чином, кларкове число елемента та його здатність до підвищення міграційної здатності шляхом утворення комплексних сполук визначили послідовність розташування досліджуваних ВМ у стоці Дунаю : Fe (5,9-134,1 тис. т/рік) > Zn – (2,2-23,1 тис. т/рік) > Mn – 1,3-26,3 тис. т/рік > Cu – (0,6-4,3 тис. т/рік) > Cr (0,0-1,7 тис. т/рік).

Стік розчинених у воді ВМ за досліджуваний період змінювався порізному: у 56 разів для Cr; ~ у 20 разів для Fe і Mn; у 10 разів – для Zn; і в 7 разів – для Cu.

Динаміка стоку ВМ за період 1990-2010 рр. мала неоднорідний характер (див. табл. 1 і рис. 1). Досліджувані нами метали чітко розділяються на 2 основні групи. У першій із них – ферум, манган, цинк і мідь.

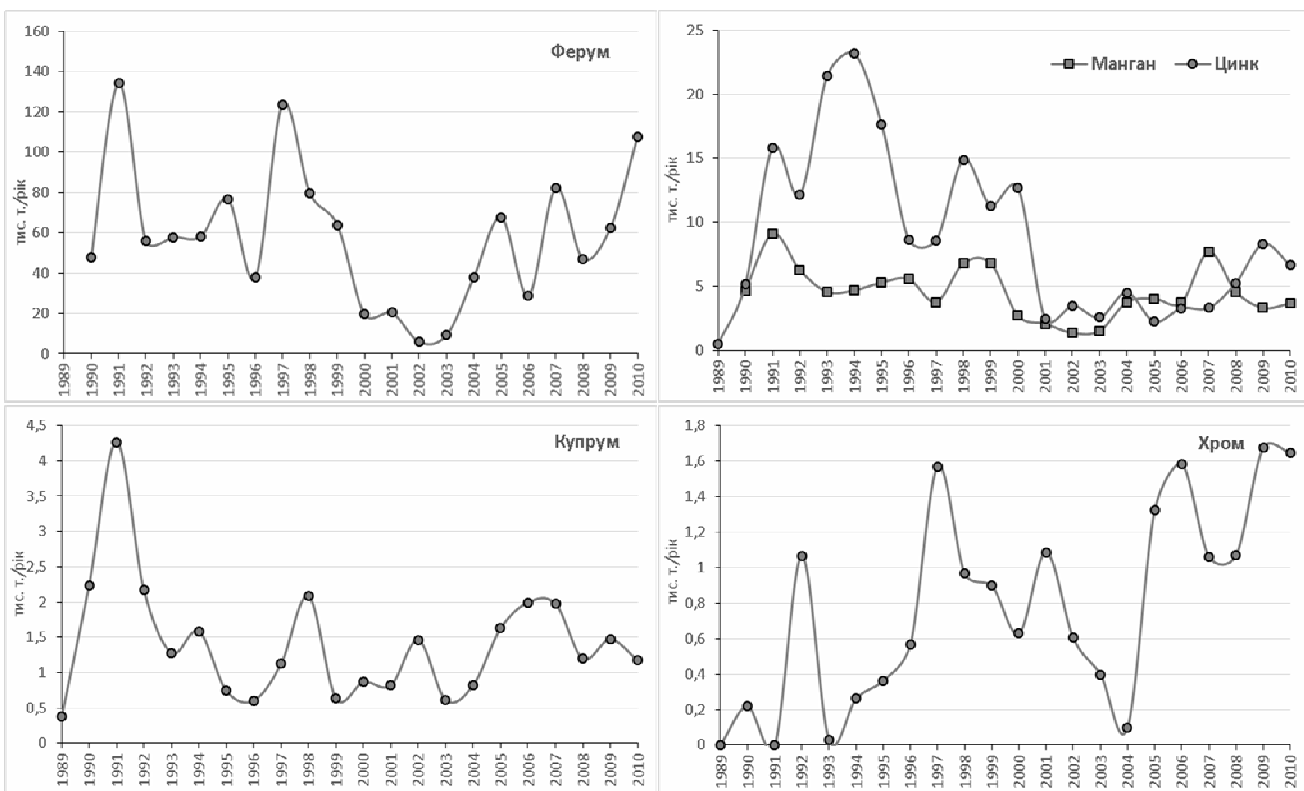


Рис. 1. Динаміка стоку феруму, мангану, міді, цинку та хрому з водозбору р. Дунай (м. Рені) за період 1990-2010 рр., тис. т/рік

На поч. 90-х років ХХ ст. для вказаних елементів відзначалися найвищі значення стоку, після чого їхній винос зменшувався до поч. 2000-х років. Це, найвірогідніше, пов'язано із різким зменшенням промислового виробництва в Україні та країнах Східної Європи у зв'язку з перебудовою моделі господарювання. Поступове відновлення економічних показників призвело до появи зворотної тенденції, що проявилась у зростанні стоку феруму, мангану, цинку та міді, однак рівень 90-х років ХХ ст. не перевищено. Для хрому характерна принципово інша тенденція. Його стік за досліджуваний період має виразну тенденцію до збільшення (рис. 1).

Надходження ВМ у річкову мережу може відбуватися як від точкових джерел – водовипусків стічних вод, так і шляхом дифузного вимивання з поверхні водозбору. У першому випадку їхнє надходження спричинено господарською діяльністю людини, а в другому може мати як природне, так і антропогенне походження. Припустимо, якщо стік ВМ тісно корелює з водним, такі елементи переважно вимиваються з поверхні водозбору, у протилежному випадку – основним джерелом стоку ВМ є точкові скиди. Дослідження змін водності та стоку ВМ свідчить про синхронний характер їхніх коливань, що показано на прикладі феруму (рис. 2).

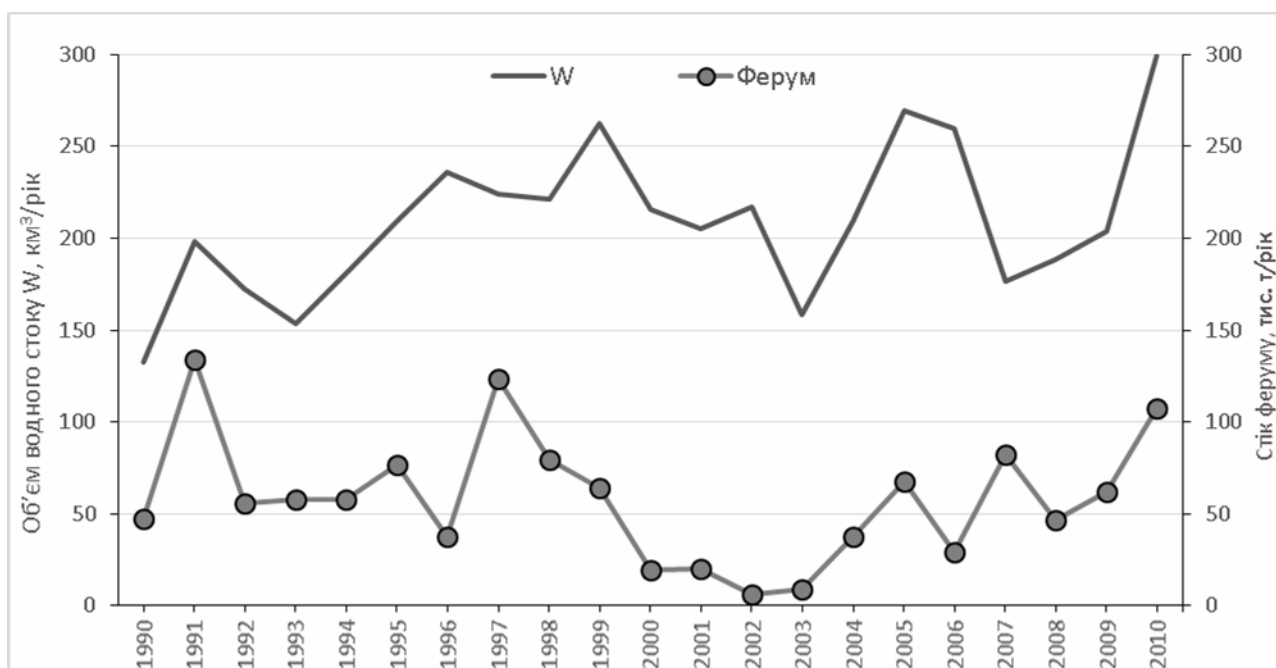


Рис. 2. Динаміка зміни водного стоку та виносу феруму в басейні р. Дунай (м. Рені), 1990-2010 рр.

У той же час, тісних кореляційних зв'язків між водністю та виносом феруму, мангану, купруму і цинку не знайдено, отримані значення коливались у межах $r = 0,05-0,21$. Серед досліджуваних нами металів лише для хрому значення коефіцієнта кореляції $r = 0,58$, значимість якого встановлювали на підставі розподілу Ст'юдента, $p = 0,05$; $r > 0,57$ вважали прийнятним (рис. 3).

Отримані результати дозволили зробити висновок, що надходження феруму, мангану, купруму і цинку відбувається завдяки дифузійним і точковим джерелам, тоді як винос хрому більшою мірою залежить від процесів його вимивання з водозбору. Це дозволяє правильно розробляти заходи з покращення екологічного стану річки.

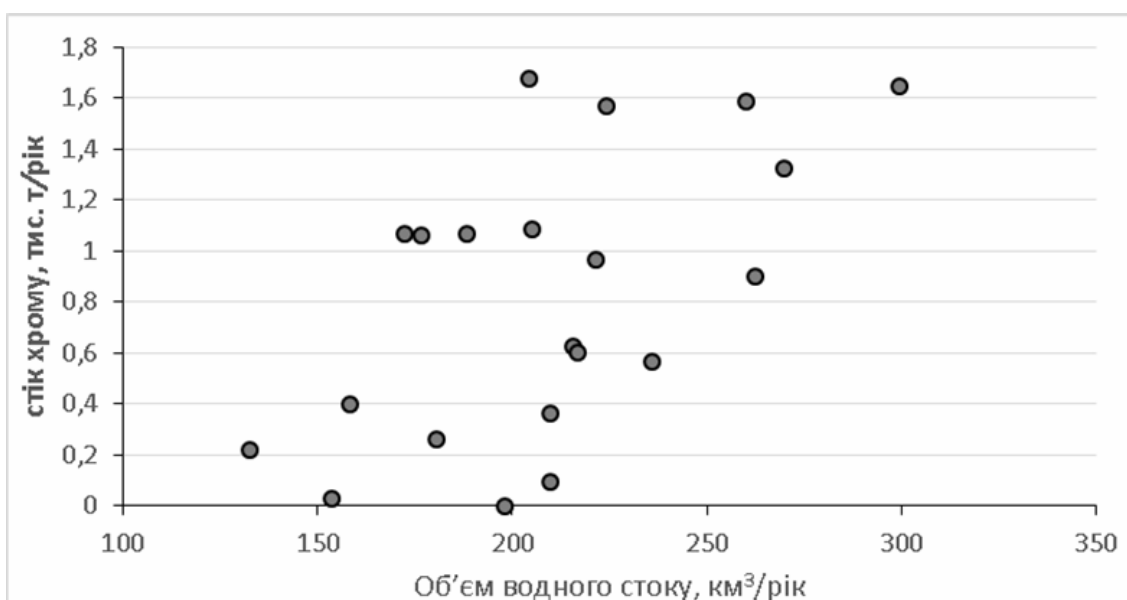


Рис. 3. Залежність виносу хрому від водного стоку в басейні р. Дунай (м. Рені)

Для аналізу причин, що визначають винос ВМ, застосували наступний підхід. Геохімічні потоки хімічних компонентів залежать від об'єму носія, у нашому випадку – водного стоку, та концентрації речовини в потоці. За стабільної геохімічної обстановки кількість речовини в одиниці потоку (1 км^3 води) апріорі має коливатися в нешироких межах. Лише під час різкого зростання водності, коли у взаємодії вода-порода будуть задіяні глибші горизонти, винос речовин може збільшуватись. Виходячи зі сказаного, ми розрахували вміст окремих ВМ в 1 км^3 води, що був позначений як коефіцієнт К (табл. 3). Зменшення величини К буде свідчити про зменшення хімічного виносу

досліджуваного елемента незалежно від об'єму носія, а збільшення коефіцієнта K – про підвищення його стоку.

Як видно з отриманих результатів, протягом періоду 1990-2010 рр. величина K для різних ВМ змінювалась в досить широких межах: для $Fe_{\text{заг}}$ від 0,027 до 0,677 тис.т/км³; Cu – 0,002-0,022; Mn – 0,006-0,126; Zn – 0,008-0,139; $Cr_{\text{заг}}$ – 0,0-0,008 тис.т/км³.

Таблиця 3

Величина коефіцієнта K у басейні Дунаю, тис. т / км³

Рік	Ферум	Купрум	Манган	Цинк	Хром
1990	0,360	0,017	0,035	0,039	0,002
1991	0,677	0,022	0,046	0,080	0,000
1992	0,325	0,013	0,049	0,071	0,006
1993	0,377	0,008	0,064	0,139	0,000
1994	0,322	0,009	0,029	0,128	0,001
1995	0,365	0,004	0,126	0,084	0,002
1996	0,160	0,003	0,024	0,037	0,002
1997	0,551	0,005	0,034	0,038	0,007
1998	0,360	0,009	-	0,067	0,004
1999	0,243	0,002	0,026	0,043	0,003
2000	0,091	0,004	0,013	0,059	0,003
2001	0,100	0,004	0,010	0,012	0,005
2002	0,027	0,007	0,006	0,016	0,003
2003	0,059	0,004	0,010	0,016	0,003
2004	0,181	0,004	0,018	0,021	0,000
2005	0,250	0,006	0,073	0,008	0,005
2006	0,111	0,008	0,014	0,013	0,006
2007	0,465	0,011	0,094	0,019	0,006
2008	0,249	0,006	0,024	0,028	0,006
2009	0,305	0,007	0,016	0,041	0,008
2010	0,359	0,004	0,012	0,022	0,005

Для всіх досліджуваних ВМ, включаючи й хром, загальна динаміка розрахованого коефіцієнта K збігається з часовим ходом стоку виносу відповідних елементів (рис. 4). Ці дані підтверджують факт значного впливу господарської діяльності людини на міграцію ВМ у басейні р. Дунай. Доказом цього також є те, що в маловодні роки, коли ступінь

розбавлення стічних вод природним стоком зменшується, величина коефіцієнта K досягає найвищих значень порівняно з багатоводними роками. Виключення становить лише хром. Його коефіцієнт K був найбільшим у багатоводний рік і дорівнював $0,004$ т / км³.

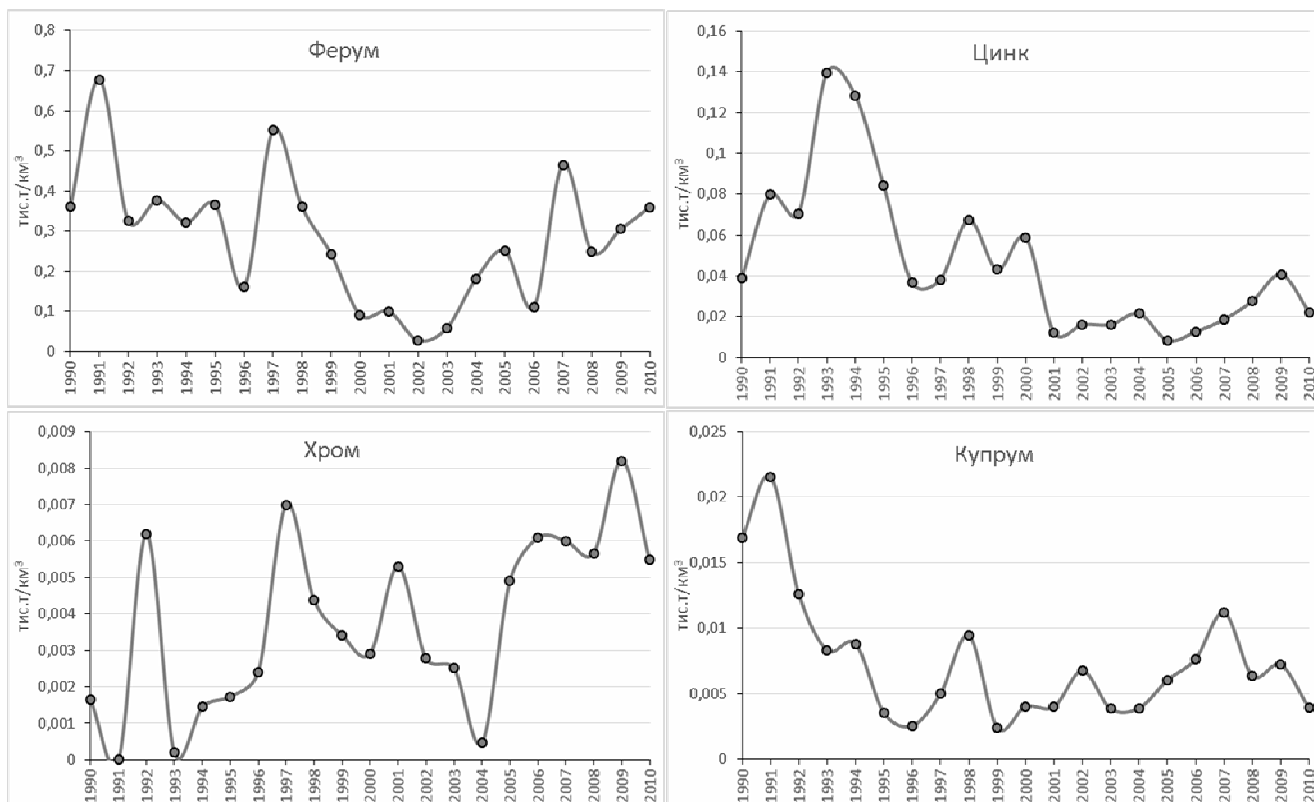


Рис. 4. Зміни величини коефіцієнта K виносу феруму, цинку, хрому та купруму в басейні р. Дунай протягом 1990-2010 рр.

Як видно з рис. 4, за багаторічний період спостерігалась динаміка поступового зменшення величини коефіцієнта виносу заліза загального до 2000-2003 рр., а з 2004 року спостерігалось його збільшення.

Значення коефіцієнта K для Fe, Cu, Mn та Zn були найбільшими в проміжку часу (1990-1999 рр.) і перевищували відповідні показники за період з 2000-2003 рр. майже в 5,4 рази для Fe_{заг.}; для Cu – у 1,8; Mn – у 2,9 та для Zn – у 2,8 разів.

Отримані результати переконливо доводять, що тенденція збільшення стоку ВМ на поч. XXI ст. обумовлена відновленням економіки та збільшенням господарського навантаження на водні екосистеми в Україні та в багатьох інших придунайських країнах.

Сезонні та багаторічні коливання стоку ВМ

Внутрірічному розподілу стоку притаманна явно виражена сезонність (табл. 4). Загалом витримується закономірність, характерна для елементів з переважно розподіленим характером надходження – максимальна частка стоку формується в період найвищих витрат, а мінімальна – під час межені. Це пояснюється тим, що масоперенос речовин у системі «тверда фаза – вода» відбувається за дифузійним механізмом, граничні значення якого задаються особливостями ландшафтів, тоді як об'єм водної маси забезпечує переміщення продуктів взаємодії.

Домінуюча частка феруму та хрому надходила в період паводка, 44,9 % та 45,2 % відповідно. Для купруму, мангану та цинку максимальна частина стоку відзначалася в період повені, відповідно 42,5 %, 46,1 та 50,9 %. На нашу думку, це пов'язано з тим, що для вказаних елементів, поряд з дифузним зливом, вагомим джерелом надходження в річкову систему є стічні води, які зазвичай протягом року розподілені рівномірно.

Таблиця 4

Сезонний розподіл стоку ВМ р. Дунай (1990-2010 рр.), % від річного стоку відповідного елемента

Показники	Повінь	Паводок	Межень
Ферум	$\frac{40,7}{2,5 - 91,4}$	$\frac{44,9}{6,7 - 84,2}$	$\frac{14,4}{1,6 - 45,1}$
Купрум	$\frac{42,5}{12,9 - 86,4}$	$\frac{38,6}{9,1 - 83,1}$	$\frac{18,9}{2,7 - 43,1}$
Манган	$\frac{46,1}{12,7 - 72,3}$	$\frac{36,4}{11,4 - 84,3}$	$\frac{17,5}{2,7 - 40,8}$
Цинк	$\frac{50,9}{3,0 - 80,9}$	$\frac{34,0}{13,5 - 92,4}$	$\frac{15,1}{1,5 - 37,4}$
Хром	$\frac{43,3}{0,1 - 99,7}$	$\frac{45,2}{0,0 - 99,1}$	$\frac{11,5}{0,0 - 36,2}$
W	$\frac{45,2}{18,6 - 74,3}$	$\frac{38,2}{12,9 - 72,8}$	$\frac{16,6}{4,1 - 30,8}$

Примітка: Чисельник – середнє, знаменник – мінімальне і максимальне значення

Під час повені завдяки великому об'єму природного водного стоку вони частково розбавляються, внаслідок чого максимум виносу зміщується на період паводків. У межень, коли водність річки була найменшою (16,6 % від загальнорічного W), винос усіх ВМ знижується до мінімальних величин – 11,5-18,9 % (табл. 4).

Ми також досліджували вплив водності року на винос і внутрірічний розподіл ВМ. Для цього всі отримані результати було згруповано залежно від об'єму водного стоку, за середню багаторічну величину було прийнято $W = 203 \text{ км}^3$. Важливим висновком з отриманих матеріалів (табл. 5) є те, що характерна послідовність співвідношення ВМ у стоці Дунаю ($\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Cr}$) зберігається за будь-якої водності. Це значить, що ступінь надходження ВМ з водозбору визначається кларковим числом та хімічними властивостями елемента, а межі багаторічних коливань ВМ – залежать від об'єму водного стоку.

Таблиця 5

Середній стік ВМ за періоди з різною водністю, тис. т/рік

Елемент	Маловодний (75%)	Середній за водністю (50%)	Багатоводний (25%)
Ферум	56,6	63,5	61,1
Цинк	12,0	9,8	6,4
Манган	5,8	4,1	4,7
Купрум	1,8	1,5	1,2
Хром	0,5	0,8	1,2

Як видно з табл. 5, зростання водності від 75 % до 50 % забезпеченості призводить до збільшення виносу феруму й хрому. Тоді як у багатоводні роки (25 % забезпеченості) винос феруму зменшується. На нашу думку, така особливість стоку Fe пов'язана з домінуванням ролі дифузійних джерел і пояснюється зміною генетичної структури стоку в багатоводний період в бік домінування поверхневої складової [18], адже вимивання Fe з поверхні водозбору переважно визначається підґрунтовим стоком. Для хрому, кларкове число якого набагато менше за ферум, винос стабільно зростає зі збільшенням водного стоку. Цікаву закономірність отримано для цинку та купруму – їхній винос із збільшенням водності, навпаки, зменшувався. Це може говорити про значну роль стічних вод у формуванні стоку Zn і Cu, ступінь розбавлення яких збільшується в багатоводні періоди.

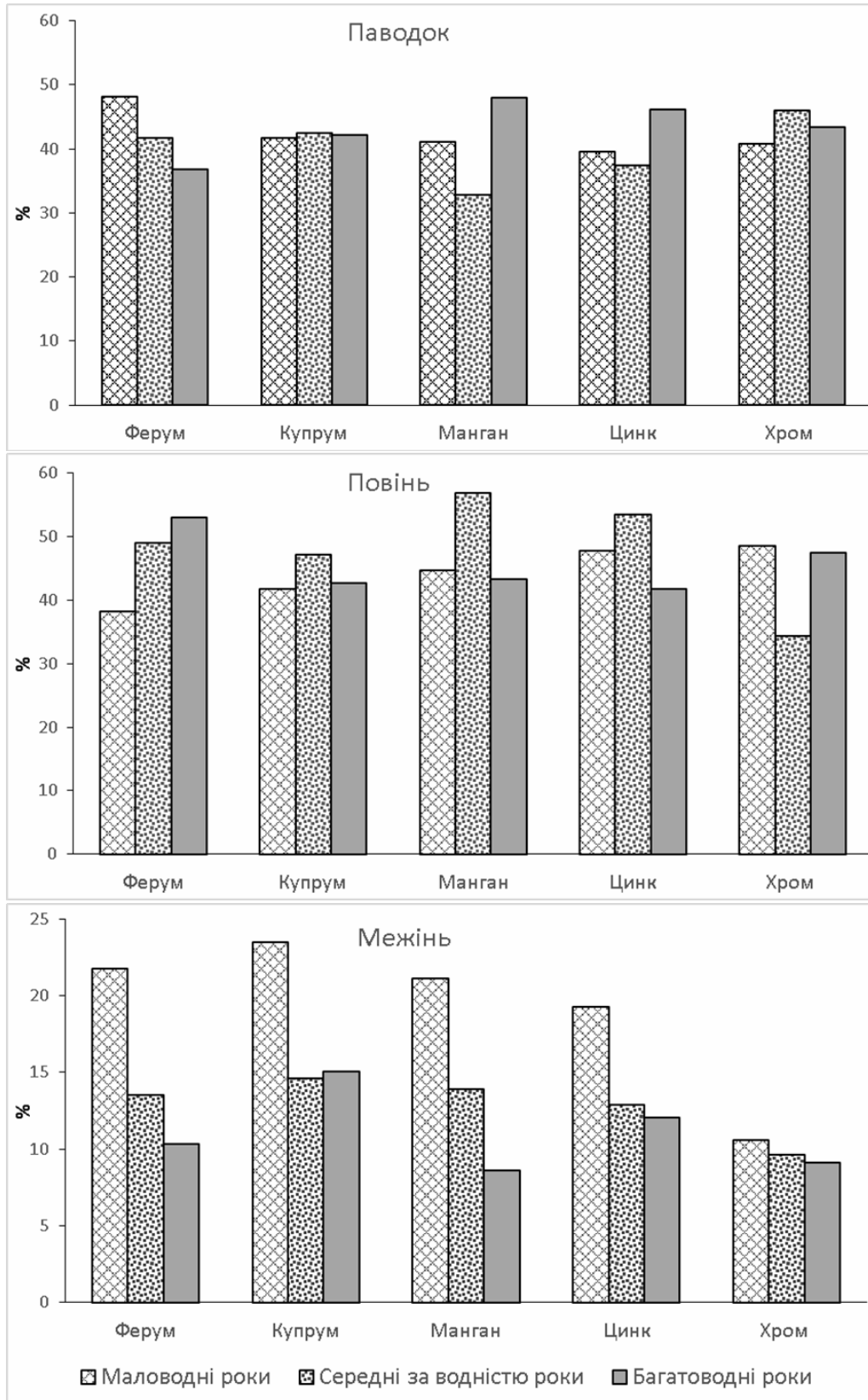


Рис. 5. Сезонний розподіл стоку ВМ з водозбору р. Дунай у роки з різною водністю

Для мангану, який займає друге місце за розповсюдженістю в земній корі після феруму, очевидно, ступінь впливу дифузійного змиву може бути порівняним з точковими джерелами, що призводить до зростання виносу елемента в багатководні періоди.

Отримані нами висновки підтверджуються закономірностями внутрірічного розподілу досліджуваних ВМ у роки різної водності (рис. 5). Для всіх ВМ частка меженного стоку зростала в напрямку від багатководних до маловодних років. У період повені, як зазначалося вище, надходить домінуюча частина феруму та хрому. Частка першого з них зростає із збільшенням водності, а другого – практично змін не зазнає. Стік купруму, мангану та цинку в основному формується надходженнями під час паводків. При цьому частка купруму зі зміною водності не змінюється, а винос мангану та цинку зростає в багатководні роки.

Концентрації ВМ у нижній частині р. Дунай

За середньорічним вмістом (мкг / дм³) досліджувані ВМ розташовуються в такій послідовності: Fe (286) > Zn (48) > Mn (24) > Cu (6) > Cr(3), що містить певні відмінності від ряду поширеності елементів у земній корі. На нашу думку, це пов'язано із хімічними властивостями окремих металів. Передусім, сказане стосується мангану, який у розчиненій формі переважно знаходиться у формі гідратованих іонів. Останні в аеробному середовищі зазнають окиснення й переходять у завислу форму, згодом седиментуючи в донні відклади. Така особливість мангану підтверджується даними про вміст ВМ у донних відкладах Дунаю, у складі яких Mn знаходиться на другому місці після феруму [14].

Вміст ВМ у воді Дунаю відзначався значною мінливістю за досліджуваний період (табл. 6). Для динаміки феруму, мангану, купруму і цинку характерні 2 основні періоди (рис. 6).

Таблиця 6

Вміст досліджуваних ВМ у воді нижньої ділянки р. Дунай, 1990-2010 рр.

Метал	Ферум	Манган	Цинк	Купрум	Хром
	мг/дм ³	мкг/дм ³			
Середнє	0,29	24,3	43,6	6,2	3,14
Мінімум	0,0	0,3	0,0	0,0	0,0
Максимум	7,9	99,0	450,0	30,0	20,0

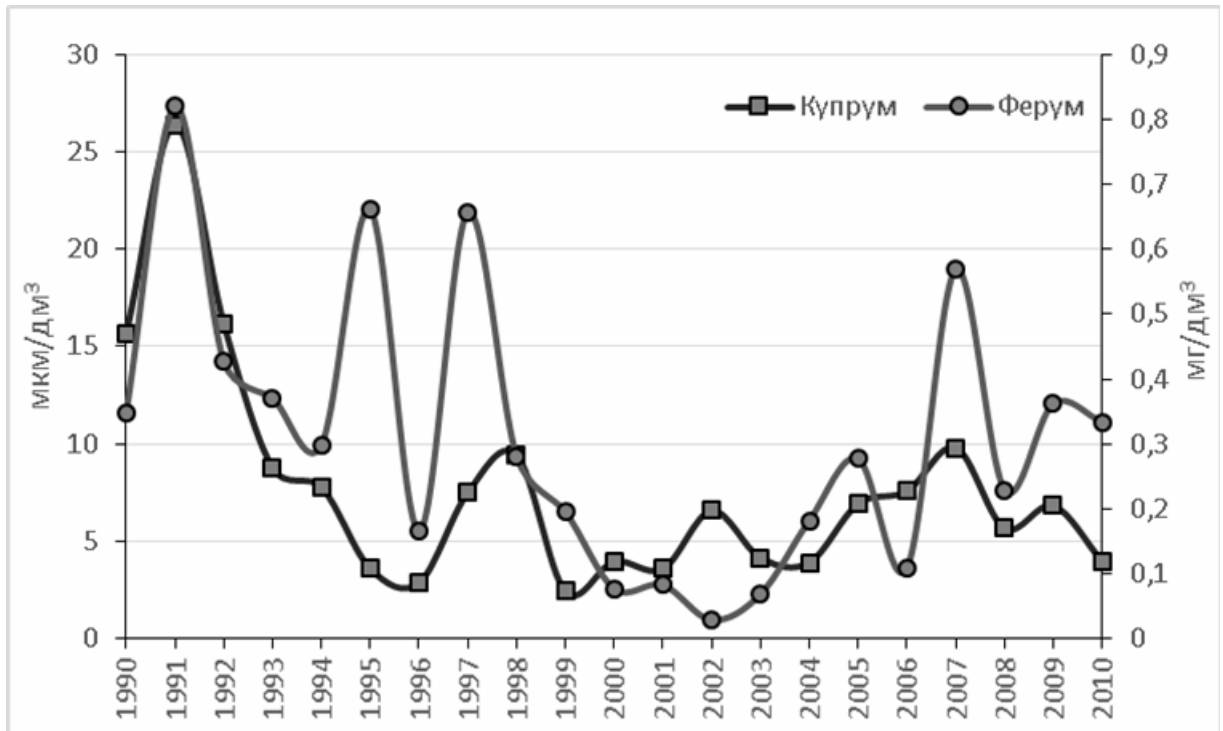


Рис. 6. Динаміка феруму та купруму у воді нижньої ділянки р. Дунай протягом 1990-2010 рр.

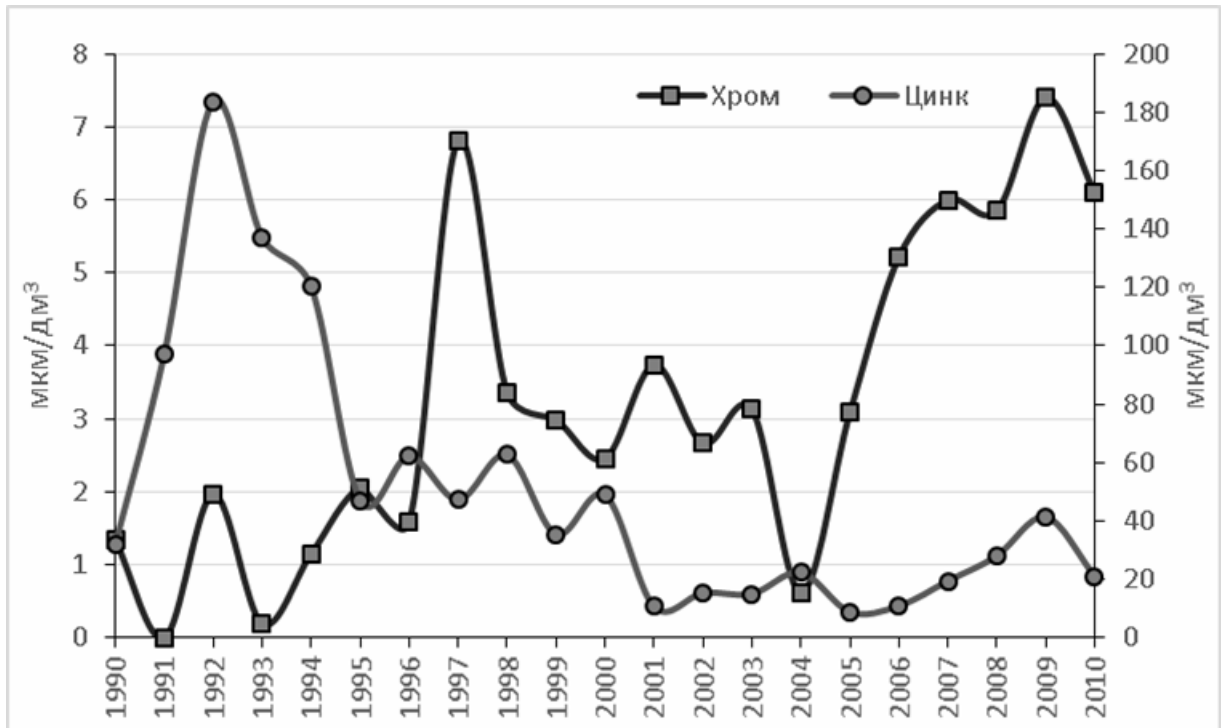


Рис. 7. Динаміка цинку та хрому у воді нижньої ділянки р. Дунай протягом 1990-2010 рр.

Протягом 1990-2000 рр. концентрації зазначених елементів стійко зменшувались, а починаючи з 2000 р. вміст перших трьох поступово

зростає, цинку – залишався практично на рівні 2000-го року. Така ж тенденція характерна для стоку вказаних металів і пов'язується нами з економічною активністю. На відміну від зазначених елементів, концентрації хрому протягом усього періоду стійко збільшувались (рис. 7).

Встановлено, що стік ВМ нижнього Дунаю тісно корелює з концентраціями окремих елементів. Для Fe, Cu, Mn, Zn та Cr коефіцієнти кореляції відповідно становили 0,82, 0,87, 0,69, 0,74 та 0,89 ($p = 0,05$, $r > 0,57$). Ця особливість може слугувати ще одним підтвердженням вагомого антропогенного внеску в стік ВМ.

Висновок

На підставі проведених досліджень показано, що води Дунаю переносять значну кількість важких металів, стік розчинених форм яких за період 1990-2010 рр. коливався в межах: Fe – 5,9-134,1 тис. т / рік; Zn – 2,2-23,2 тис. т/рік; Cu – 0,6-4,3 тис. т/рік; Mn – 1,4-9,1 тис. т/рік; Cr – 0,1-1,7 тис. т/рік.

Стік Fe, Zn, Mn та Cu істотно зменшився в період 1990-2000 р., що, найвірогідніше, пов'язано з економічною перебудовою, яка охопила в цей час країни Східної Європи та Україну. З початком двотисячних років винос зазначених елементів поступово збільшувався, однак не досяг рівня 1990 р. Винос хрому за досліджуваний період стабільно збільшувався.

Отримано послідовність розташування досліджуваних металів у стоці Дунаю $Fe > Zn > Mn > Cu > Cr$, яка зберігається за будь-якої водності і визначається кларковим числом елемента та його здатністю до підвищення міграційної спроможності шляхом утворення комплексних сполук. Шляхом термодинамічного моделювання показано, що ферум, купрум та цинк відзначаються високим ступенем закомплексованості з фульвокислотами, а манган переважно мігрує у формі не зв'язаних у комплекси гідратованих іонів.

Винос важких металів значною мірою визначається впливом точкових джерел – стічними водами муніципальних і промислових підприємств, що обґрунтовано незначимими коефіцієнтами кореляції з водним стоком, динамікою коефіцієнта K , який характеризує кількісний вміст елемента в одиниці водного потоку. У маловодні роки, коли ступінь розбавлення стічних вод природним стоком зменшується, величина коефіцієнта K досягає максимальних значень.

Відзначено, що для внутрірічного розподілу стоку важких металів притаманний яскраво виражений сезонний хід. Загалом витримується закономірність, характерна для елементів з переважно розподіленим характером надходження – максимальна частка стоку формується в період найвищих витрат, а мінімальна – під час межені.

Домінуюча частка феруму та хрому надходила в період паводка, відповідно 44,9 % та 45,2 %. Для купруму, мангану та цинку максимальна частина стоку відзначалася в період повені – відповідно 42,5 %, 46,1 та 50,9 %. Сезонний розподіл важких металів зазнає змін у роки з різною водністю і залежить від кларкового числа елемента та його хімічних властивостей.

Встановлено, що стік важких металів нижнього Дунаю тісно корелює з концентраціями окремих елементів, що слугує додатковим підтвердженням вагомому антропогенному внеску.

* *

1. Joint Danube Survey 2. Final Scientific Report. – 2008. – С. 154-168
2. Екологічна програма дій для басейну Дунаю. Стратегічний план дій. Ч. 3. Проблеми і пріоритети. Мінприроди. *Доступний з:* < www.Menr.gov.ua/dovkil >
3. Кононов Г.С., Коренева В.І. [и др.] // Методы исследования и расчета выноса микроэлементов речным стоком / Гидрохимические материалы. – 1983. – Т. LXXVIII Вопросы химии природных вод, методы их исследования. – С. 3-10.
4. Созінов А.А., Алексеенко В.Д. [и др.]. Международная комплексная экспедиция «Голубой Дунай-90»: цели, задачи и основные результаты // Водные ресурсы. – 1993. – Т. 20, № 4. – С.405-411.
5. Морозов Н.П. О соотношении форм миграции микроэлементов в водах рек, заливов, морей и океанов // Геохимия. 1979. № 8. – С. 1259-1263.
6. Хильчевский В.К. Гідролого-гідрохімічна характеристика середньої та нижньої частини басейну Дунаю // Вісн. Київського ун-ту. Сер. географ. – 1990. – № 32. – С. 29-30.
7. Линник П.Н., Тимченко В.М. О содержании тяжелых металлов на взвесьях дунайской воды // Гидробиологический журнал. –1986,Т.22, № 3. – С. 76-79.
8. Закревский Д.В., Пелешенко В.И., Хильчевский В.К. Сток химических компонентов рек УССР // Водные ресурсы. – 1988. – № 6. – С. 63-73.
9. Алекин О.А., Бражникова Л.В. Сток растворенных веществ с территории СССР. – М.: Наука, 1964. – 144 с.

10. Гидрология устьевой области Дуная / Под ред. Никифорова Я.Д. и Дьякону К. – М.: Гидрометеиздат, 1963. – С. 83-350.
11. Гидрология дельты Дуная / Под ред. засл. деятеля РФ, проф. Михайлова В.Н. – М.: ПК ГЕОС, 2004 – С. 59-130.
12. Линник П.Н., Лецинская А.А. Тяжелые металлы в воде и донных отложениях советского участка Дуная // Гидробиологические исследования Дуная и придунайских водоемов. – К.: Наук. думка, 1987. – С. 26-36.
13. Линник П.Н., Осадчая Н.Н. и др. Оценка физико-химического состояния тяжелых металлов в воде Дуная на различных его участках // Водные ресурсы. – 1993. – Т. 20, № 4. – С. 449-454.
14. Осадчий В.И., Пелешенко В.И., Савицкий В.Н. и др. Распределение тяжелых металлов в воде, взвешенных веществах и донных отложениях Дуная // Водные ресурсы. – 1993. – Т. 20, № 4. – С. 445-461.
15. Белоконь В.Н., Басс Я.И. Содержание тяжелых металлов, органических веществ и соединений биогенных элементов в донных отложениях Дуная // Водные ресурсы. – 1993. – Т. 20, № 4. – С. 469-478.
16. Тимченко В.М. Еколого-гідрологічні дослідження водойм північно-західного Причорномор'я. – К.: Наук. думка. – 1990. – 240 с.
17. Линник П.Н. Набиванець Ю.Б. Влияние растворенного органического вещества на миграцию цинка и свинца в воде р. Дунай и в водоёмах северо-западного Причерноморья // Водные ресурсы. – 1991. – №5. – С. 94-100.
18. Эдельштейн К.К. Структурная гидрология суши. – М.: ГЕОС, 2005. – С. 316.
19. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища. – Мінприроди. Доступний з: <[www. Menr.gov.ua/dovkil](http://www.Menr.gov.ua/dovkil)>.

*Український науково-дослідний
гідрометеорологічний інститут, Київ*

Клебанов Д.А., Осадчая Н.Н.

Оценка выноса соединений тяжелых металлов водами р. Дунай в современный период

На основе обработки данных государственной сети гидрометеорологических наблюдений за период 1990-2010 гг. рассчитан ежегодный вынос Fe, Zn, Mn, Cu, Cr с водосбора Дуная. Представлены закономерности количественного соотношения отдельных элементов в стоке тяжелых металлов. Показана динамика выноса отдельных металлов за многолетний период и в разные фазы гидрологического режима. Представлена информация об изменениях стока металлов в годы с разной водностью. Установлено на основе расчётных данных, что вынос тяжелых металлов в значительной мере зависит от влияния точечных источников.

Ключевые слова: сток, тяжелые металлы, Рени, Дунай.

Klebanov D.O., Osadcha N.M.

Estimation of heavy metals discharge in Danube river in the modern period

On the basis of data processing of the state network of meteorological observations for the period 1990-2010 annual discharge of Fe, Zn, Mn, Cu and Cr from the catchment area of the Danube is calculated. Laws of quantitative parities of separate elements in a drain of heavy metals are presented. It is shown dynamics of discharge of separate metals for the long-term period of discharge metals in years with and in different phases of the hydrological regime. The information on changes of discharge metals in years with several of water content is presented. It is established on the basis of calculated data, that discharge of heavy metals appreciably depends from influence of dot sources.

Keywords: flux, discharge, trace metals, Reni, Danube.