

МОНІТОРИНГ І СТАН ДОВКІЛЛЯ

УДК 556.531.3/4

В.І. Осадчий, Н.М. Мостова, Л.О. Чернишова

ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗПОДІЛУ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ДОННИХ ВІДКЛАДАХ ВОДОЙМИ-ОХОЛОДЖУВАЧА ЗАПОРІЗЬКОЇ АЕС

За результатами експериментальних досліджень оцінено вплив чинників, що визначають поведінку і розподіл важких металів (*Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Co, Cd*) у різних типах донних відкладів водойми-охолоджувача (ВО) ЗАЕС. Показано, що сорбція важких металів на завислих речовинах, гідроліз, осадження й співосадження, біологічне споживання фітопланктоном зумовлюють в умовах уповільненого стоку виведення важких металів із фази розчину й акумуляцію в донних відкладах глибоководних зон. Загальної закономірності в розподілі важких металів, відповідно до особливостей температурного режиму ВО, не виявлено. Визначальними чинниками, які впливають на накопичення важких металів у різних частинах ВО, є його морфометричні характеристики, характер гідродинамічних процесів та тип донних відкладів.

Вступ

Важливими чинниками формування якості води в замкнутих водоймах є процеси сорбції, гідроліз, осадження й співосадження, які в умовах уповільненого стоку сприяють виведенню забруднювальних речовин з водного середовища й акумуляції в донних відкладах, зумовлюючи тим самим самоочищення водного середовища. Але самоочищення водної товщі не варто розглядати як самоочищення водної екосистеми в цілому, оскільки донні відклади можуть бути потенційним джерелом вторинного забруднення водного середовища [10]. Адже при зміні фізико-хімічних умов у придонних шарах води (зниження рН, зміна окисно-відновного потенціалу, дефіцит розчиненого у воді кисню, підвищення концентрації органічних речовин) може відбутися порушення рівноваги в системі “донні відклади – вода”, і тоді донні відклади можуть

стати джерелом вторинного забруднення водойми. Така загроза виникає також при зміні гідродинамічних умов водного середовища (збільшення швидкостей течії, вітро-хвильове перемішування водних мас тощо).

На особливу увагу при дослідженні шляхів міграції, трансформації й акумуляції у водних об'єктах заслуговують важкі метали (*Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Pb, Co, Cd*), більша частина з яких є токсичними речовинами. Такі метали, як свинець, ртуть, кадмій виявляють інтенсивний токсикологічний вплив на живі організми. Хоч багато елементів цієї групи, так звані біометали, необхідні для розвитку живих організмів, але в надлишкових кількостях вони можуть спричиняти порушення важливих фізіологічних функцій організмів, призводити до пригнічення фотосинтетичної активності планктону і до порушення продукційно-деструкційних процесів у водних екосистемах і як наслідок – порушення біотичного кругообігу речовин.

Водойма-охолоджувач Запорізької АЕС (ВО ЗАЕС) внаслідок надходження додаткового тепла із систем охолодження енергоблоків належать до водних об'єктів з незвичним для природних вод термічним режимом. В умовах теплового навантаження в екосистемі ВО формується особливий тепловий, гідрохімічний і гідробіологічний режим, що визначає міграційні властивості хімічних елементів, їхню біологічну доступність для організмів, здатність до біодеградації, трансформації й акумуляції в донних відкладах.

Фізико-хімічні умови водного середовища, що склалися у ВО внаслідок високого теплового навантаження, сприяють розвитку процесів сорбції важких металів на завислих речовинах, гідролізу, осадженню й співосадженню, що в умовах уповільненого стоку призводить до виведення важких металів з водного середовища й акумуляції в донних відкладах.

Протягом 70-90-х років ХХ століття проводилися дослідження впливу підігрітих скидових вод на екосистеми водойм-охолоджувачів [1-3, 7-8, 19]. Досягнуто значних успіхів у дослідженні гідробіологічного режиму [3, 8], здійснено оцінку теплового впливу об'єктів енергетики на водне середовище [1], визначено гідрохімічні характеристики водних об'єктів атомної і теплової енергетики [19].

Проте у світлі сучасних наукових уявлень важливо знати не лише валовий вміст хімічних елементів, але й їх фізико-хімічні форми та шляхи міграції в екосистемі. Так, визначено, що токсичність і біодоступність

металів значною мірою залежить від форми наявності їх у воді та в донних відкладах [9, 13]. Встановлено, що в донних відкладах метали найбільше накопичуються в глинистих мулах, оскільки останні характеризуються високою сорбційною ємністю [9]. Основними чинниками, що визначають процеси міграції речовин з донних відкладів у воду є дифузія з порових розчинів, десорбція та комплексоутворення [10]. Варто відзначити, що комплексоутворення з органічними речовинами значною мірою регулює міжфазовий розподіл елементів у природних водах, оскільки визначає характер взаємодії на межі розділу фаз “вода – завислі речовини” і “вода – донні відклади” [5, 11-12].

Метою нашого дослідження було вивчення впливу фізико-хімічних, гідробіологічних та гідродинамічних умов на поведінку і розподіл важких металів (*Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Co, Cd*) у різних типах донних відкладів в умовах підігрітих вод водойми-охолоджувача ЗАЕС.

Матеріали та методи досліджень

В якості вихідної інформації опрацьовано матеріали багаторічних експериментальних робіт відділу гідрохімії УкрНДГМІ, отримані під час експедиційних досліджень на ВО ЗАЕС і Каховському водосховищі, та результати хімічного контролю води гідротехнічних споруд служби екологічного моніторингу ЗАЕС.

Визначення вмісту важких металів у твердій та рідкій (мулові розчини) фазах донних відкладів виконано за [15].

Для дослідження форм важких металів у твердій фазі донних відкладів було використано метод фазового хімічного аналізу шляхом послідовної обробки твердого субстрату селективними екстрагентами [21].

Результати та їх обговорення

Вплив гідродинамічних умов на характер протікання седиментаційних процесів

Водойму-охолоджувач ЗАЕС було створено шляхом відокремлення прибережної ділянки Каховського водосховища з глибинами 0,5-2,0 м глухою піщаною земляною греблею. Необхідної глибини водойми було досягнуто шляхом виймання ґрунту і розчищення земснарядом, внаслідок чого дно ВО складене в основному з дрібнозернистого піску.

ВО ЗАЕС належить до водойм замкнутого типу, характерною особливістю яких є уповільнений водообмін, що сприяє накопичуванню завислих речовин. Процес накопичування найбільш чітко проявляється у формуванні донних відкладів. Основним джерелом надходження завислих речовин у водойму-охолоджувач є канал підживлення із Запорізької ГРЕС та промислово-зливові й господарсько-побутові стоки, які надходять у підвідний канал і, пройшовши через систему охолодження енергоблоків, скидаються у ВО. Крім того, донні відклади формуються внаслідок інтенсивного біологічного продукування всередині самої водойми.

У розподілі відкладів по улоговині ВО вирішальна роль належить вітровому турбулентному перемішуванню, яке відбувається під дією хвиль і хвильових (дрейфових) течій. За відсутності вітрового перемішування завислі речовини, що надійшли у водойму, відкладаються безпосередньо в місцях надходження. Проте під дією хвиль відбувається скаламучування дрібнодисперсних фракцій донних відкладів і наступна трансседиментація їх у глибоководних зонах водойми.

Проведені розрахунки впливу хвиль на дно ВО дозволили встановити, що вплив вітрових хвиль на дно водойми-охолоджувача досягає глибини 4 м, а за штормових вітрів швидкістю 20-30 м/с навіть глибини 6 м. Отже, вплив вітрових хвиль у ВО проявляється у скаламучуванні донних відкладів, перенесенні їх і осадженні на ділянках з більшими глибинами (понад 6 м), де вплив хвиль не досягає дна. Не зазнаючи скаламучування, мулисті відклади накопичуються в глибоководних ділянках ВО, де їх потужність досягає 100 см і більше. Вітри східного напрямку швидкістю 10 м/с і більше, що переважають у цьому районі, спричиняють скаламучування донних відкладів, що утворилися в районі скидових споруд і каналу підживлення біля східного берега ВО, перенесення їх і акумуляцію в глибоководній зоні біля західного берега [4].

Результати розрахунків були підтверджені експериментально при аналізі складу донних відкладів. На ділянках глибиною до 4 м донні відклади представлені дрібнозернистим піском (фракція діаметром $> 0,05$ мм становить 98 %). На ділянках, обмежених ізобатами 4 і 6 м, переважають замулені піски (фракція $> 0,05$ мм становить 60-70 %), на глибині 6-8 м – мул піщанистий (фракція $> 0,05$ мм становить менше 30 %). Починаючи з глибини 8 м, відкладаються дрібнодисперсні

пилуваті й мулисті частинки. Тут донні відклади представлені піщаним й глинистим мулом.

Чинники, що визначають акумуляцію важких металів у донних відкладах

Характерною особливістю водойми-охолоджувача є специфічний термічний режим [14, 17-19]. Унаслідок надходження підігрітої води з систем охолодження енергоблоків АЕС температура води навіть у найбільш холодній зоні ВО на 5-18 градусів вище порівняно з природними умовами протягом усього року, а середнє багаторічне її значення становить близько 23°C [14].

Такий термічний режим сприяє інтенсифікації фізико-хімічних і гідробіологічних процесів у водоймі. Період найвищої температури води у ВО збігається з найбільшою інтенсивністю розвитку гідробіонтів, що спричиняє різке збільшення значень водневого показника ($pH = 8,3-9,0$ одиниць) і зростання вмісту розчиненого кисню в поверхневому шарі води (до 220 % насичення). Проте в літні місяці, коли температура води досягає максимальних значень (29-32°C), і відсутнє вітро-хвильове перемішування водних мас, у ВО спостерігається чітка вертикальна стратифікація вмісту кисню з виникненням анаеробних умов у придонному шарі води [14].

В умовах підігрітих вод у ВО інтенсифікуються біологічні і фізико-хімічні процеси, наслідком яких є зрушення рівноважного стану карбонатно-кальцієвої системи у бік утворення важкорозчинних сполук типу кальциту і виведення їх із фази розчину [18].

Фізико-хімічні умови, що склалися у ВО, сприяють переходу металів у завислу форму міграції з наступною їх седиментацією і накопиченням у донних відкладах. Встановлено загальну спрямованість перерозподілу практично для всіх досліджуваних важких металів із фази розчину в донні відклади [17].

Отже, основними чинниками, які зумовлюють зменшення міграційних характеристик важких металів, виведення їх із фази розчину й акумуляцію в донних відкладах ВО, є:

- інтенсивний перебіг гідробіологічних процесів в умовах підігрітих вод;
- зміна фізико-хімічних умов водного середовища (збільшення значень pH і розчиненого у воді кисню);
- сорбція важких металів на дрібнодисперсних завислих речовинах;

- гідроліз важких металів за фізико-хімічних умов, що склалися у ВО ЗАЕС;
- зсув рівноважного стану карбонатно-кальцієвої системи в напрямку утворення й осадження $CaCO_3$ ↓;
- активні седиментаційні й трансседиментаційні процеси в умовах уповільненого стоку.

Для характеристики процесів, що відбуваються на межі “вода – донні відклади”, було вивчено валовий вміст і форми знаходження важких металів у різних за складом донних відкладах ВО ЗАЕС і Каховського водосховища, їх вміст і розподіл у різних гранулометричних фракціях та вертикальний розподіл за глибинами залягання відкладів.

Вміст та основні форми знаходження важких металів у донних відкладах

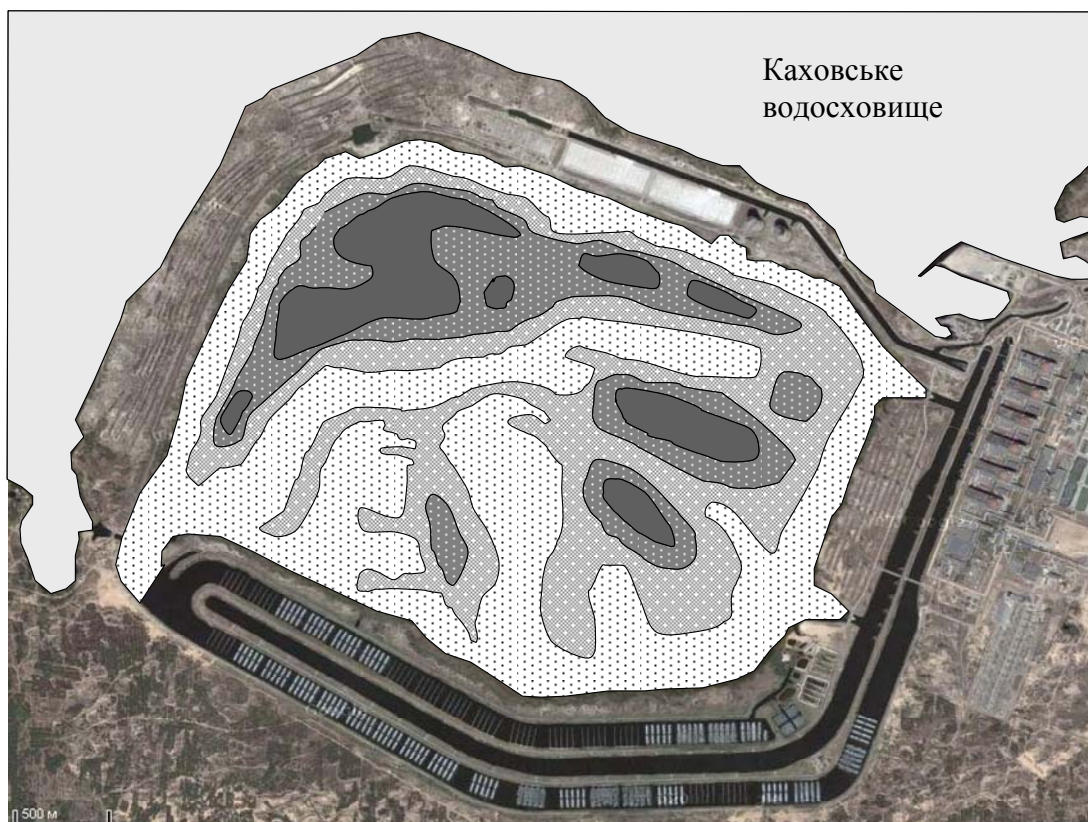
Сорбція важких металів на завислих речовинах, гідроліз, осадження й співосадження (під час осадження $CaCO_3$ ↓) в умовах уповільненого стоку; біологічне споживання вищою водною рослинністю й фітопланктоном зумовлюють виведення важких металів з водного середовища й наступну акумуляцію їх у донних відкладах.

Розглядаючи розподіл металів за площею ВО, потрібно зазначити неоднорідність їх вмісту в донних відкладах. Це пояснюється нерівномірністю й строкатістю залягання відкладів, які істотно різняться за ступенем дисперсності і вмістом органічних речовин.

Для систематизації при вивченні однорідних за гранулометричним складом і вмістом органічних речовин донних відкладів у ВО ЗАЕС були виділені такі типи відкладів: пісок, пісок замулений, мул піщаний, мул глинистий. Це дозволило виявити особливості розподілу і рівні концентрацій важких металів у донних відкладах різного типу. Оскільки основним джерелом формування мулистих відкладів є дрібнодисперсні фракції завислих речовин як алохтонного, так і автохтонного походження, а їхнє накопичення відбувається в глибоководних зонах водойми, де й виявлено найвищі концентрації важких металів.

Загальної закономірності в розподілі металів у донних відкладах, відповідно до особливостей температурного режиму ВО, не виявлено. Очевидно, що визначальними чинниками, які впливають на накопичення важких металів у різних частинах ВО, є його морфометричні характеристики, характер гідродинамічних процесів та тип донних відкладів.

На основі вивчення гранулометричного складу донних відкладів на різних глибинах виявлено закономірності розподілу різних типів донних відкладів у ВО (рис. 1). При глибині до 4 м дно ВО складене переважно середнім і дрібним піском з вмістом органічних речовин до 1 %. На глибині 4-6 м донні відклади сформовані замуленим піском, який зі збільшенням глибини до 8 м переходить у мул піщаний. Вміст органічних речовин у таких відкладах становить 4-7 %. Починаючи з глибини 8 м, домінують мулисті відклади з максимальним вмістом органічних речовин – 13-15 %.



Умовні позначення:





-  Пісок
-  Пісок замулений
-  Мул піщаний
-  Мул глинистий

Рис. 1. Карта-схема розподілу донних відкладів у водоймі-охолоджувачі ЗАЕС

Детальні дослідження ступеня забруднення донних відкладів показали, що мінімальні концентрації важких металів характерні для піщаних, а максимальні – для мулистих відкладів з великим вмістом органічних речовин.

Порівнюючи дані щодо вмісту важких металів у поверхневому шарі різних типів донних відкладів ВО ЗАЕС і прилеглої акваторії Каховського водосховища (табл. 1-2), бачимо, що у ВО збільшення вмісту металів відбувається з переходом типу відкладу від піску до піску замуленого і далі до мулу піщаного. У дрібнодисперсних мулистих відкладах концентрації важких металів найбільші. Тобто зі збільшенням відносного вмісту дрібнодисперсної фракції в донних відкладах зростає і вміст металів.

Таблиця 1

Інтервали коливання та середній вміст важких металів у донних відкладах ВО ЗАЕС, 1995 р. (мг/кг с.м.)

Значення	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Ni	Co	Cd
Пісок								
Min	1157,0	51,0	14,0	2,8	2,0	13,4	8,0	0,3
Max	3120,0	92,0	21,0	6,0	6,0	17,0	11,0	0,8
Середнє	1831,0	79,0	16,0	3,6	4,0	16,0	10,0	0,5
Пісок замулений								
Min	16200,0	94,0	20,0	8,0	6,0	12,0	9,0	0,3
Max	22900,0	421,0	31,0	19,0	12,0	25,0	16,0	0,9
Середнє	19330,0	382,0	26,0	13,0	10,0	23,0	14,0	0,6
Мул піщаний								
Min	19480,0	497,0	34,0	18,0	10,0	34,0	15,0	1,1
Max	27720,0	962,0	47,0	35,0	17,0	53,0	22,0	1,3
Середнє	24620,0	659,0	43,0	26,0	15,0	43,0	19,0	1,2
Мул глинистий								
Min	31540,0	1214,0	75,0	41,0	22,0	58,0	19,0	1,4
Max	54120,0	1960,0	130,0	63,0	33,0	73,0	35,0	2,6
Середнє	38360,0	1670,0	117,0	55,0	25,0	63,0	25,0	1,6

Така сама закономірність характерна і для Каховського водосховища. Дані для ВО ЗАЕС наведено без урахування забруднення верхнього 0-1 см шару донних відкладів.

Таблиця 2

Інтервали коливання та середній вміст важких металів у донних відкладах
Каховського водосховища, 1995 р. (мг/кг с.м.)

Значення	Fe	Mn	Zn	Cu	Pb	Ni	Co	Cd
Пісок								
Min	1352,0	62,0	8,0	1,6	2,2	10,0	3,2	0,3
Max	33240,0	88,0	14,5	5,0	3,8	16,5	5,2	0,8
Середнє	1950,0	75,0	11,0	4,1	2,0	14,5	8,4	0,4
Пісок замулений								
Min	5326,0	113,0	22,0	6,0	4,5	18,0	7,5	0,4
Max	10830,0	162,0	30,0	20,5	10,0	26,0	13,0	1,2
Середнє	7385,0	219,0	40,0	13,5	8,0	21,5	10,8	0,8
Мул піщаний								
Min	12854,0	486,0	39,0	12,0	16,0	35,0	14,0	1,0
Max	19034,0	920,0	54,0	20,0	20,0	46,0	18,0	1,4
Середнє	15800,0	754,0	46,0	17,0	17,0	41,0	15,0	1,2
Мул глинистий								
Min	22165,0	1016,0	63,5	29,0	26,0	50,0	21,6	1,4
Max	36758,0	1785,0	115,5	52,0	41,0	82,5	39,0	2,5
Середнє	30060,0	1538,0	96,0	42,0	32,0	70,0	31,0	1,8

З результатів досліджень видно, що до 1995 р. у ВО й прилеглий акваторії Каховського водосховища розподіл важких металів в однотипних донних відкладах був майже однаковий (див. табл. 1-2). Проте, починаючи з 1997 р., стала простежуватися стійка тенденція до збільшення у верхньому 0-1 см шарі мулистих відкладів ВО вмісту нікелю та найбільшим чином міді, тоді як у Каховському водосховищі значних змін не спостерігалось.

Проведені дослідження виявили, що забруднення сполуками міді набрало загального характеру й торкнулося всієї екосистеми ВО ЗАЕС: у фазі розчину її вміст збільшився у 8 разів (з 5 до 40 мкг/дм³), на зависях – у 18 разів (з 30 мкг/дм³ до 560 мкг/дм³), у складі фітопланктону – у 14 разів (з 20 мг/кг с.м. до 290 мг/кг с.м.) і у донних відкладах – з 60 мг/кг до 1200 мг/кг. Це вказувало на наявність постійного значного надходження міді, з яким не справлялися самоочисні механізми ВО.

Отримані результати дозволили припустити наявність додаткового зовнішнього джерела надходження міді у ВО ЗАЕС. Саме в цей час на Запорізькій АЕС було запроваджено механічний спосіб очищення систем охолодження від твердих відкладів (так звана кулькова очистка), який ефективно використовується на атомних електростанціях Європи й Америки. Проте системи охолодження паровідвідного тракту на цих станціях виготовлені з нержавіючої сталі, а на АЕС України в системах охолодження використовуються трубки зі сплаву МНЗ (мідь, нікель, залізо). Отже, додаткове надходження міді й нікелю у ВО ЗАЕС спричинено, найвірогідніше, їх вилуговуванням з поверхні трубок системи охолодження внаслідок руйнації оксидної плівки на їх поверхні у процесі проходження кульок.

Аналіз розподілу важких металів у донних відкладах ВО дозволив виявити його залежність від дисперсності відкладів (рис. 2).

У складі крупнодисперсних піщаних фракцій донних відкладів, які характерні для мілководних зон водойми, концентрації металів мінімальні. Максимальні концентрації металів спостерігались у складі тонкодисперсної мулової фракції. З одного боку, у таких місцях осаджуються завислі речовини аллохтонного походження, які надходять до ВО з підживленням і господарсько-побутовими та стічними водами, з іншого – відмерлі рештки вищої водної рослинності й фітопланктону, тобто завислі речовини автохтонного походження органічної природи.

Отримані експериментальні дані свідчать, що концентрація заліза у відкладах при зменшенні розміру фракцій від $> 0,25$ мм до $< 0,005$ мм збільшується приблизно у 83 рази, марганцю – у 32 рази, цинку – у 80 разів, міді – у 55 разів, свинцю – у 40 раз, нікелю – у 15 раз, кобальту – у 20 раз, кадмію – у 2,5 разу. Порівнявши кількості важких металів, сорбованих фракціями різного розміру, з їхнім валовим вмістом у донних відкладах, можна оцінити внесок різних фракцій у можливість вторинного забруднення водного середовища тим чи іншим металом. Так, фракції донних відкладів від найбільших до 0,1 мм практично не становлять небезпеки для екосистем водних об'єктів. Зазначені фракції характеризуються концентраціями металів, що близькі до їхнього природного вмісту в ґрунтах і породах. Незначне збагачення важкими металами фракцій 0,1-0,05 мм відбувається внаслідок включення часток органічного походження (в основному відмерлих залишків вищої водної рослинності). Найбільш небезпечними при можливому погіршенні якості

води є донні відклади з розміром часток < 0,05 мм, які збагачені важкими металами.

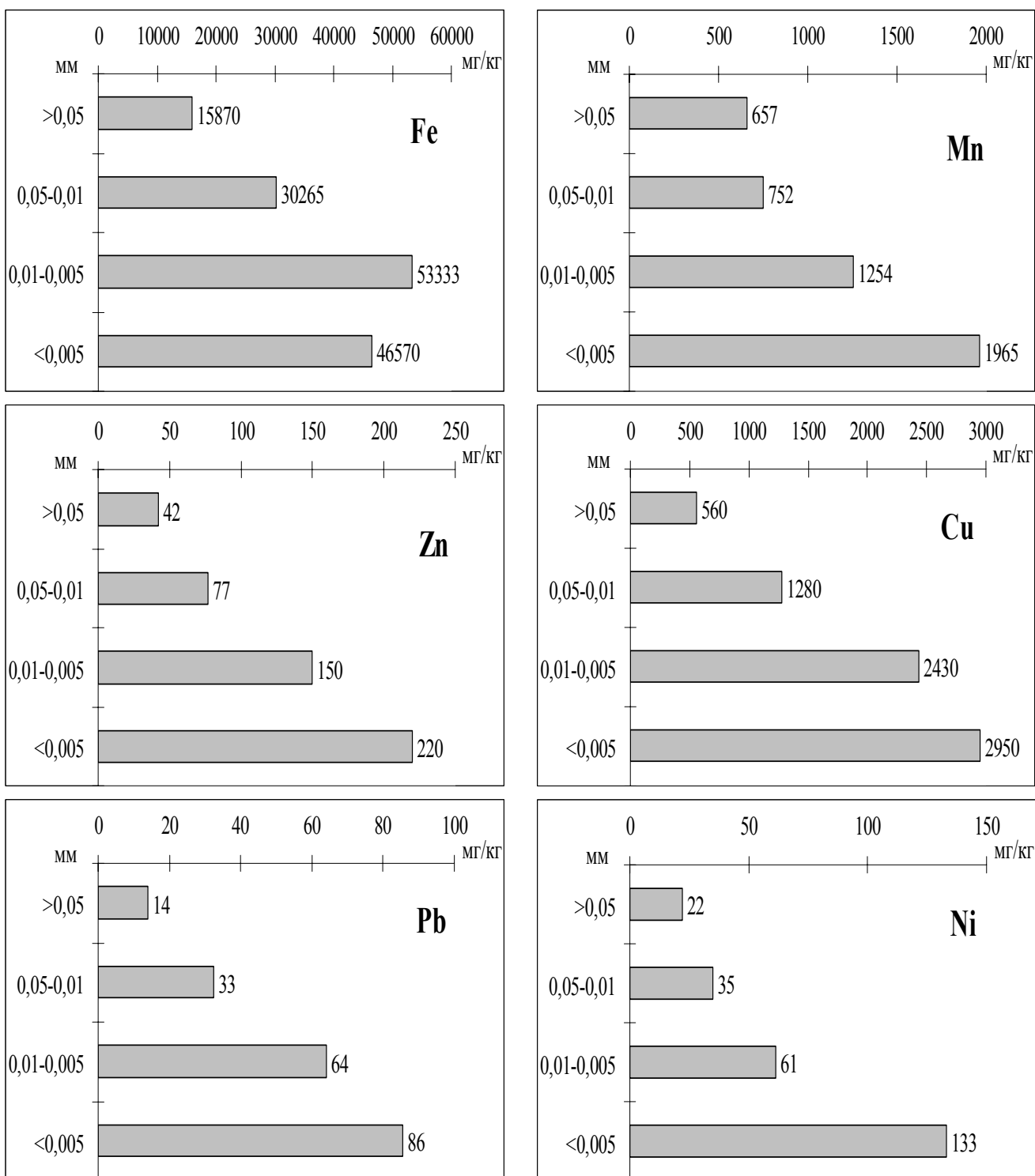


Рис. 2. Вміст важких металів у різних гранулометричних фракціях донних відкладів ВО ЗАЕС, 2005 р.

Розрахунки показали, що в донних відкладах ВО ЗАЕС у середньому до 90 % металів задепоновано у фракціях $< 0,05$ мм. Частки з розміром $< 0,005$ мм включають 18,5 % кобальту, 18,7 % заліза, 20 % марганцю, цинку й міді, 26,3% кадмію, 30,4% нікелю й 33,1% свинцю. Фракції з розміром частинок 0,005-0,01 мм становлять до 63 % від загальної кількості мулу. У них міститься 55 % цинку, 52 % заліза, 50 % міді, 46 % марганцю, по 40 % кобальту й кадмію, по 34 % свинцю й нікелю. У той же час на мулистих частках розміром 0,05-0,1 мм (18 % від загальної кількості відкладів) сорбовано значно менша кількість металів: від 8,7 % для цинку до 15 % для кобальту.

Аналіз отриманих даних виявив високу залежність концентрацій важких металів у донних відкладах від вмісту в них органічних речовин. Валовий вміст органічних речовин у піщаних відкладах ВО ЗАЕС і Каховського водосховища змінюється в межах від 0,5 до 2,4 % за середнього значення 1,8 %. Для піску замуленого цей діапазон становить 1,3-4,9 % за середнього значення 3,6 %. Для мулу піщаного інтервал коливань органічних речовин становить 4,7-9,7 % за середнього значення 8,4 %. Інтервал коливань органічних речовин у мулових відкладах змінюється від 10,0-18,0 % за середнього значення 12,6 %.

Щоб дослідити форми важких металів у твердій фазі донних відкладів, було використано метод фазового хімічного аналізу шляхом послідовної обробки твердого субстрату селективними екстрагентами [21]. За цим методом виділяли легкообмінні поверхнево-сорбовані форми (1), зв'язані з карбонатами (2), форми, що перебувають в асоціації з аморфними гідроксидами заліза й марганцю (3), зв'язані з органічними речовинами (4), а також включені до кристалічної ґратки мінералів (5).

Результати досліджень показали, що масовий розподіл важких металів між різними формами їхнього вмісту в донних відкладах ВО ЗАЕС і Каховського водосховища практично збігається, за винятком міді (рис. 3). Це зумовлено постійним надходженням іонів міді у водне середовище ВО, наступною трансформацією міді з перерозподілом з фази розчину до завислих речовин та депонуванням у донні відклади у вторинно перерозподіленому вигляді.

Марганець. Основною формою знаходження марганцю в донних відкладах ВО ЗАЕС і Каховського водосховища є залізомарганцеві оксиди. Частка цієї форми становить 59-68 % від $Mn_{вал.}$. До 10 % марганцю включено в карбонатну складову донних відкладів (див. рис. 3).

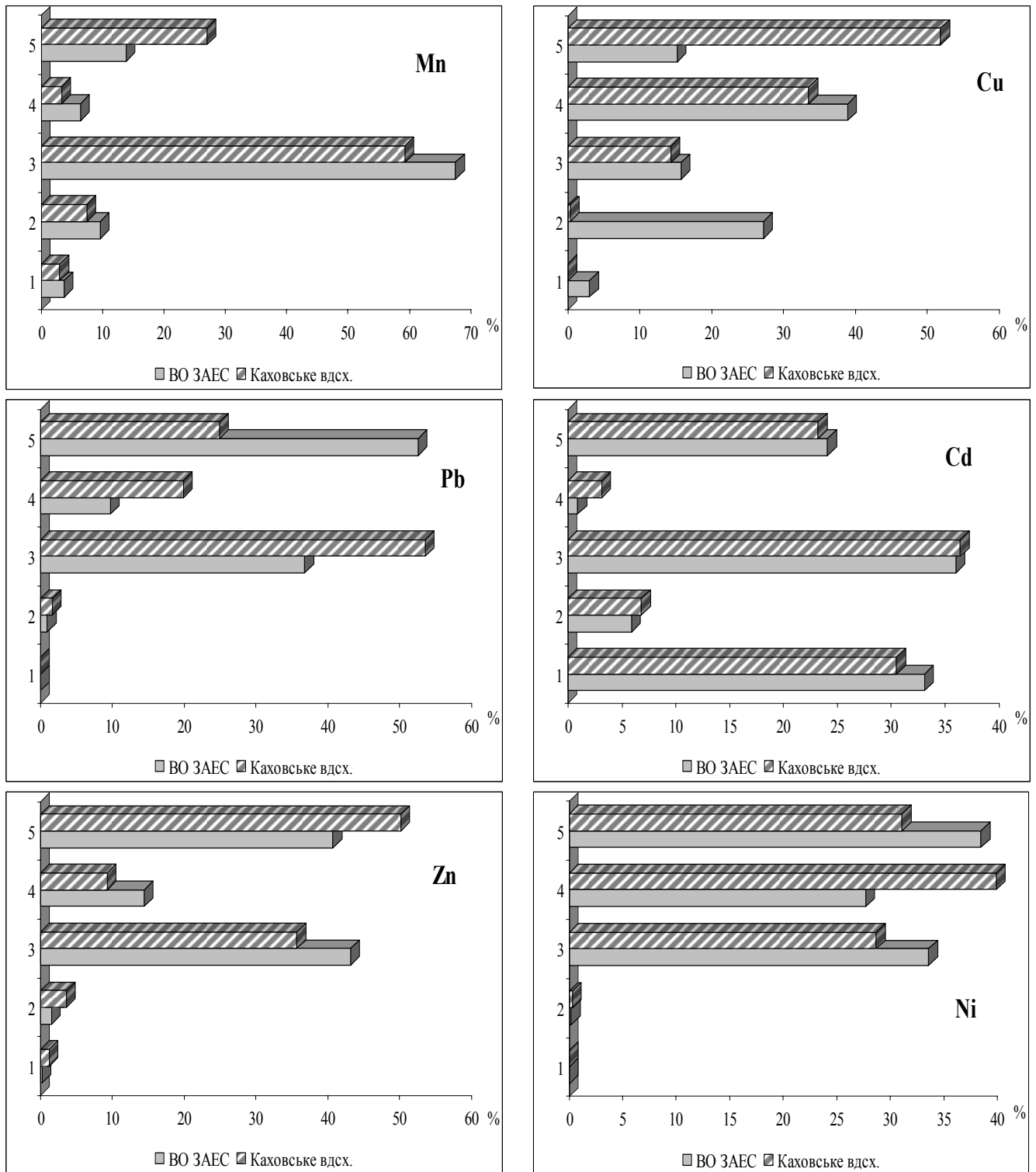


Рис. 3. Форми знаходження важких металів у твердій фазі донних відкладів ВО ЗАЕС та Каховського водосховища, 2005 р. (% від загального вмісту)

1 – легкообмінна, 2 – карбонатна, 3 – зв'язана з гідроксидами заліза й марганцю, 4 – зв'язана з органічними речовинами, 5 – включена до кристалічної ґратки

Це може бути пов'язане, на наш погляд, з частковим формуванням донних відкладів карбонатними породами, до складу яких входить і марганець. Проте більш вірогідним є включення Mn у кальцит при зміщенні рівноваги карбонатно-кальцієвої системи в напрямку утворення твердої фази $CaCO_3\downarrow$ і співосадження на кальциті металів, зокрема й марганцю. Це підтверджується підвищенням вмістом карбонатної фракції марганцю в донних відкладах ВО ЗАЕС, де внаслідок підвищеної температури води відбувається зміщення карбонатно-кальцієвої рівноваги.

Зв'язування марганцю органічними речовинами донних відкладів незначне, оскільки у водному середовищі (розчинна фаза) метал мігрує на 70-90 % в іонній формі. Він не утворює міцних комплексних сполук з розчиненими органічними речовинами природних вод. Міграція цього елемента у водному середовищі у вигляді Mn^{2+} передбачає насамперед утворення його гідроксидів (за високих значень pH води), співосадження на гідроксидах заліза, а також включення до завислих речовин водного середовища за реакцією іонного обміну. Внаслідок цього, на нашу думку, відбувається формування обмінних форм марганцю у твердій фазі донних відкладів. Крім того, як уже згадувалося вище, можливе його співосадження під час утворення у водному середовищі карбонату кальцію ($CaCO_3\downarrow$). Величина залишкового марганцю (включеного до кристалічної ґратки мінералів) у середньому становила 27 % для Каховського водосховища й близько 14 % для ВО ЗАЕС.

Мідь. Характерною особливістю поведінки міді в донних відкладах Каховського водосховища є її включення в основному до кристалічної ґратки мінералів й органічної складової. Основна причина такого розподілу зумовлена здатністю міді утворювати міцні комплексні сполуки з розчиненими органічними речовинами природних вод і подальшим включенням їх у міжпакетні проміжки мінералів, наприклад, монтморилоніту. Іонні форми міді активно адсорбуються на оксидах і гідроксидах заліза, беручи участь у реакціях катіонного обміну. Оскільки мідь практично не мігрує у водному середовищі у формі гідратованих іонів, то можливий і аналогічний розподіл цього елемента в обмінній формі донних відкладів. Аналіз форм надходження міді в донних відкладах (див. рис. 3) дозволив зробити висновок про невисоку рухомість цього елемента в системі "донні відклади – вода". Можливість вторинного забруднення міддю водного середовища внаслідок її

ремобілізації з донних відкладів дуже мала. У Каховському водосховищі ми практично не виявили мідь, що міститься в легкосорбованому вигляді, а на частку зв'язаної з карбонатною складовою донних відкладів припадає 0,2-0,3 % від валового вмісту цього елемента. У зв'язаному з гідроксидами заліза і марганцю вигляді міститься 14,3 % в Каховському водосховищі й 2,7 % у ВО ЗАЕС. Для водойми-охолоджувача проявляється інший характер розподілу міді в донних відкладах: унаслідок постійного надходження у водне середовище проявляється логічний ланцюг трансформації міді в системі “вода – завислі речовини”. Вона частково сорбується на завислих речовинах, частково, внаслідок зсуву рівноважного стану карбонатно-кальцієвої системи, співосаджується на твердій фазі CaCO_3 , частково, внаслідок інтенсивних гідробіологічних процесів, накопичується фітопланктоном з наступною акумуляцією в донних відкладах після його відмирання.

Отже, у донних відкладах водойми-охолоджувача мідь представлена у таких формах: 3 % – у вигляді легкосорбованих форм, 27,2 % – у складі карбонатної складової, 15,7 % – задепоновано на гідроксидах заліза та марганцю, 38,9 % – зв'язані з органічними речовинами. Величина залишкової міді (включеної до кристалічної ґратки мінералів) у середньому становила 15 % (див. рис. 3).

Свинець. Цей елемент не має легкосорбованих форм. З карбонатними породами зв'язано 0,9-1,6 % свинцю. У вигляді аморфних гідроксидів заліза й марганцю задепонована приблизно половина свинцю в донних відкладах Каховського водосховища і 37 % – у ВО ЗАЕС. Істотно різняться відносні частки органічного складника свинцю в донних відкладах ВО ЗАЕС і Каховського водосховища (19,9 % і 9,7 % відповідно), що спричинено більш високою біопродуктивністю ВО. Значна кількість свинцю знаходиться в недоступній формі (52,9 % – ВО і 24,9 % – Каховське водосховище), оскільки включена до кристалічної ґратки мінералів. Дослідження форм знаходження *Pb*, який мігрує в розчиненому вигляді, показало, що на частку його іонних форм, здатних вступати в реакцію іонного обміну, припадає близько 10 % (див. рис. 3). Цим, можливо, й зумовлений невисокий вміст легкосорбованих форм свинцю в донних відкладах досліджених водних об'єктів. Отже, можна припустити, що надходження значної кількості свинцю з донних відкладів у водне середовище практично неможливе, оскільки він міститься в донних відкладах у міцно зв'язаному стані. Додаткове

надходження свинцю у водну товщу можливе, на наш погляд, під час значного зниження величини pH водного середовища й розчинення при цьому карбонатних порід, а також гідроксидів заліза й марганцю.

Нікель. Фракційний розподіл нікелю в донних відкладах дозволяє також зарахувати цей елемент до малорухомих. Цей висновок базується на тому, що в легкосорбованому вигляді Ni не виявлено. Незначна й частка нікелю включеного в карбонатні породи – 0,2 і 0,3 відсотки від валового вмісту. Від 29 до 34 % нікелю зв'язано з аморфними гідроксидами заліза й марганцю відповідно у ВО ЗАЕС і Каховському водосховищі. А 28 % і 40 % відповідно зв'язані з органічними речовинами твердої фази донних відкладів. Найбільшою є частка нікелю, який включений у кристалічну ґратку мінералів (див. рис. 3).

Кадмій. Для даного металу характерний значний вміст легкообмінної форми (понад 30 % від валового вмісту). Це дозволяє вважати кадмій одним з найрухоміших елементів. Також досить істотною (на рівні 30 %) є частка металу, сорбованого на гідроксидах заліза й марганцю (див. рис. 3).

Цинк. Для цього елемента переважною формою знаходження є наявність у складі аморфних гідроксидів заліза й марганцю – 36 % у Каховському водосховищі й 43 % у ВО ЗАЕС. Незначний вміст цинку в легкосорбованому вигляді, а також у складі карбонатних порід дозволяє говорити про його невисоку міграційну здатність і можливість переходу в мулові розчини донних відкладів. У складі органічних речовин твердої фази відкладів міститься 9-14 % загальної кількості задепонованого цинку. Практично в недоступному вигляді (кристалічна ґратка мінералів) виявлено 41-50 % усього виведеного в донні відклади цинку (див. рис. 3).

На рисунку 4 представлено дані вертикального розподілу важких металів у колонках донних відкладів, що були відібрані у глибоководній зоні ВО. Отримані результати свідчать про те, що для ВО характерні практично однорідні величини концентрацій майже всіх досліджуваних важких металів, за винятком міді, вміст якої, починаючи з 1997 р., зріс майже на 2 порядки.

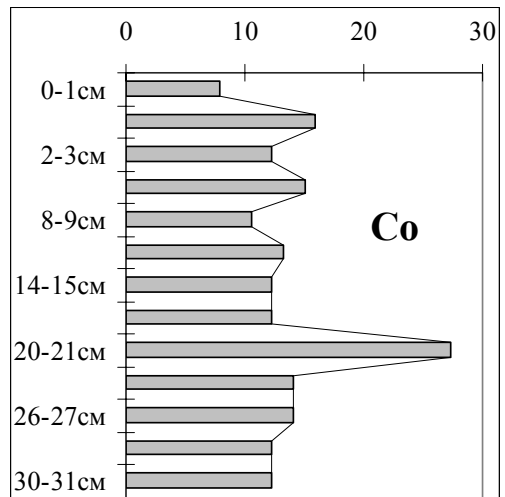
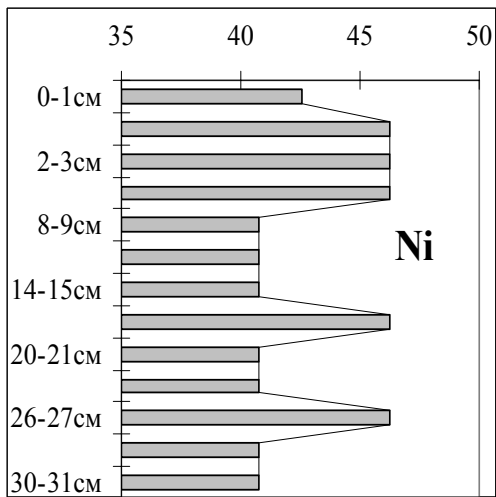
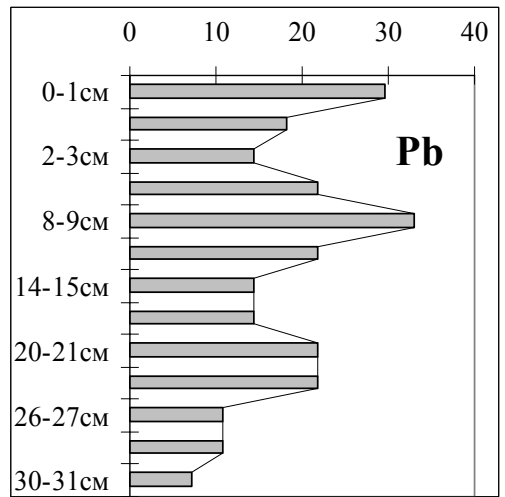
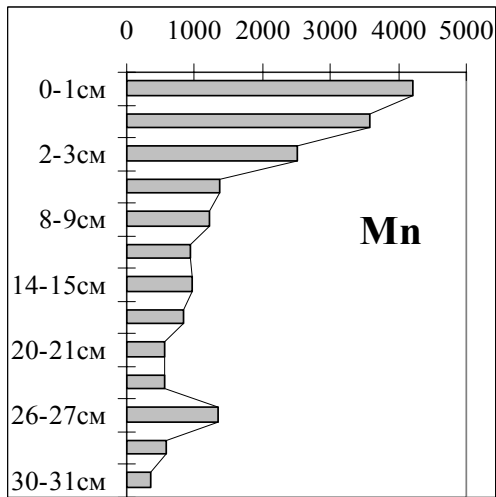
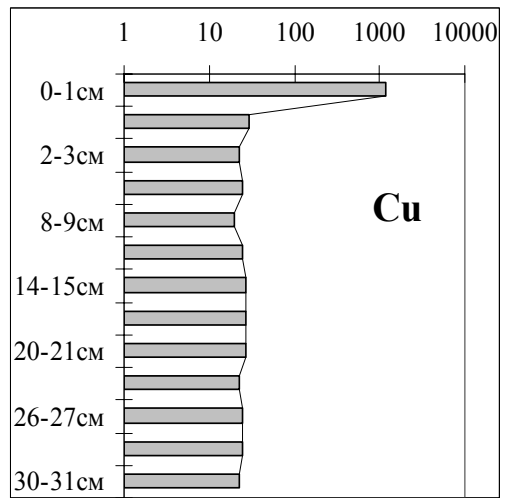
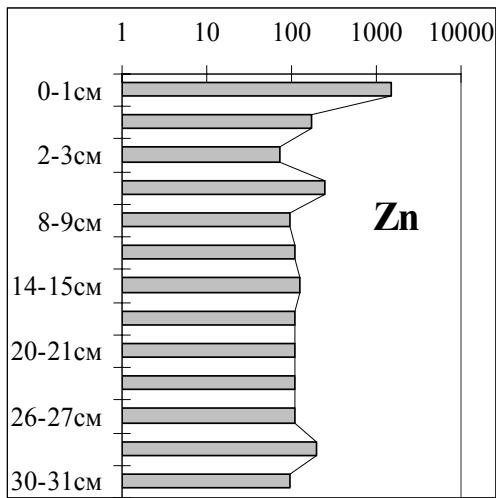


Рис. 4. Вертикальний розподіл важких металів (мг/кг) у донних відкладах ВО ЗАЕС, 1995 р.

Висновки

Сорбція важких металів на завислих речовинах, гідроліз, осадження й співосадження, біологічне споживання фітопланктоном зумовлюють в умовах уповільненого стоку виведення важких металів із фази розчину й акумуляцію в донних відкладах глибоководних зон ВО ЗАЕС.

Загальної закономірності в розподілі важких металів, відповідно до особливостей температурного режиму ВО, не виявлено. Визначальними чинниками, які впливають на накопичення важких металів у різних частинах ВО, є його морфометричні характеристики, характер гідродинамічних процесів та тип донних відкладів.

Мінімальні концентрації важких металів характерні для піщаних відкладів, максимальні – для мулистих відкладів глибоководних зон ВО з великим вмістом органічних речовин.

Переважає частина важких металів, виведених із водного середовища в донні відклади, за винятком марганцю і кадмію, мають міцно зв'язану форму. Ймовірність значного вторинного забруднення водного середовища важкими металами за фізико-хімічних умов, що склалися у ВО ЗАЕС, є невеликою.

Донні відклади водойми-охолоджувача ЗАЕС можна вважати за “депо” забруднювальних речовин і важких металів зокрема.

* *

По результатам экспериментальных исследований оценено влияние факторов, определяющих поведение и распределение тяжелых металлов (Fe, Mn, Cu, Zn, Ni, Pb, Co, Cd) в различных типах донных отложений водоема-охладителя (ВО) ЗАЭС. Показано, что сорбция тяжелых металлов на взвешенных веществах, гидролиз, осаждение и соосаждение, биологическое потребление фитопланктоном определяют в условиях замедленного стока выведение тяжелых металлов из фазы раствора и аккумуляцию в донных отложениях глубоководных зон. Общей закономерности в распределении тяжелых металлов, в соответствии с особенностями температурного режима ВО, не выявлено. Определяющими факторами, влияющими на накопление тяжелых металлов в различных частях ВО, являются его морфометрические характеристики, характер гидродинамических процессов и тип донных отложений.

* *

1. *Браславский А.П., Кумарина М.Н., Смирнова М.Е.* Тепловое влияние объектов энергетики на водную среду. – Л.: Гидрометеоздат, 1989. – 252 с.
2. *Васенко О.Г.* Екологічні основи водоохоронної діяльності в теплоенергетиці. – Харків: УкрНДІЕП, 2000. – 243 с.
3. Гидробиология водоемов-охладителей тепловых и атомных электростанций Украины / *Протасов А.А., Сергеева О.А., Кошелева С.И.* и др. – К.: Наук. думка, 1991. – 192 с.
4. Гідроекологічний моніторинг водних об'єктів регіону розташування Запорізької АЕС. Математичне моделювання процесів міграції і акумуляції радіоактивних і хімічних речовин у водних екосистемах. Звіт про НДР за договором № 1/96 (заключний) / *Осадчий В.І., Мокряк А.В., Мостова Н.М.* та ін. / УкрНДГМІ / Держкомгідромет України. – № держреєстрації 0196U013374. – К.: – 1996. – 179 с.
5. *Гончарова Т.О.* Изучение форм существования и закономерностей распределения никеля в водных объектах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Ростов-на-Дону, 1980. – 20 с.
6. *Драйвер Дж.* Геохимия природных вод. – М.: Мир, 1985. – 440 с.
7. *Каратаев А.Ю.* Воздействие подогревания на пресноводные экосистемы. – Вестн. Бел. ун-та. – Минск, 1990. – 133 с. – Рук. Деп. в ВИНТИ № 2440-В90.
8. *Кафтанникова О. Г.* Итоги изучения влияния сбросных подогретых вод на биологический режим их водоемов-охладителей (в пределах Украины) // Проблемы гидробиологии и альгологии: Сб. науч. тр. – Киев: Наук. думка, 1978. – С. 198–212.
9. *Линник П.Н.* Донные отложения водоемов как потенциальный источник вторичного загрязнения водной среды соединениями тяжелых металлов // Гидробиол. журн. – 1999. – Т. 35, № 2 – С. 97–109.
10. *Линник П.М., Ігнатенко І.І.* Десорбція молібдену з донних відкладів за впливу різних концентрацій фульвокислот та розчиненого у воді кисню // Наук. праці УкрНДГМІ. – Вип. 255. – 2006. – С. 103-111.
11. *Линник П.Н., Набиванець Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – 270 с.
12. *Махарадзе Г.А.* Формы миграции меди и гумусовых кислот в поверхностных водах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Ростов-на-Дону, 1984. – 22 с.
13. *Мур Дж.В., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах. – М.: Мир, 1987. – 286 с.
14. *Мостова Н.М.* Особливості температурного і кисневого режимів водойм в умовах теплового навантаження // Наук. праці УкрНДГМІ. – Вип. 255. – 2006. – С. 116-125.
15. *Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б.* Аналітична хімія поверхневих вод. – К.: Наук. думка, 2007. – 456 с.

16. *Осадчий В.І., Кирничний В.В., Осадча Н.М.* Форми міграції важких металів розчинених у воді дніпровських водосховищ // *Наук. праці УкрНДГМІ.* – Вип. 246. – 1998. – С. 105-119.
17. *Осадчий В.І., Мостова Н.М.* Закономірності формування хімічного складу і якості води водойми-охолоджувача Запорізької АЕС // *Наук. записки Тернопільського нац. пед. ун-ту ім. В.Гнатюка. Серія: біологія* – 2005. – № 3(26). – С. 330-332.
18. *Осадчий В.І., Мостова Н.М.* Математичне моделювання стану гідрохімічних систем у водоймі-охолоджувачі Запорізької АЕС // *Наук. праці УкрНДГМІ.* – Вип. 251. – 2003. – С. 95-111.
19. *Ромась М.І.* Гідрохімія водних об'єктів атомної і теплової енергетики: Монографія – К.: ВПЦ “Київський ун-т”, 2002. – 532 с.
20. *Химия окружающей среды / Под ред. Р.Р. Брукс.* – М.: Химия, 1982. – С. 371-413.
21. *Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.* Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Anal. Chem.* –1979. – 51. – P.844-851.

*Український науково-дослідний
гідрометеорологічний інститут, Київ*