

АНАЛИЗ БУФЕРНЫХ СВОЙСТВ И УЯЗВИМОСТИ К ЗАКИСЛЕНИЮ ВОД СРЕДНЕГО ДНЕСТРА

Нелли ГОРЯЧЕВА, Виорика ГЛАДКИЙ, Елена БУНДУКИ, Анжела ЛИС

Молдавский государственный университет

Анализируется внутригодовая и пространственная динамика буферных свойств вод молдавского участка Днестра, их кислотонейтрализующая способность, приводятся данные произошедшего обратимого процесса закисления.

Ключевые слова: молдавский участок Днестра, буферные свойства вод, кислотонейтрализующая способность, закисление.

PROPRIETĂȚILE TAMPON ȘI SUSCEPTIBILITATEA LA ACIDULARE A APELOR NISTRULUI DE MIJLOC

Autorii întreprind o analiză a dinamicii temporale a proprietăților tampon, a capacității de neutralizare a acizilor, precum și a tendințelor de acidulare a apei fl. Nistru de pe segmentul ce cuprinde Republica Moldova.

Cuvinte-cheie: proprietăți tampon, neutralizarea acizilor, probabilitate de acidifiere.

THE BUFFER PROPERTIES AND THE ACIDULATION SUSCEPTIBILITY OF THE MIDDLE DNIESTER WATERS

The present paper presents an analysis of temporal dynamics of buffer properties and neutralising capacity of acids and acidulation trends prognoses of Dniester River, from the Republic of Moldova segment.

Keywords: buffer properties, acids neutralization, acidification probability.

Введение. Перекрытие русла Днестра каскадом плотин от Новоднестровска (Украина) до Дубоссар (Молдова) изменило естественный облик реки, нарушило природный характер чередования периодов её повышенной и пониженной водности. Сток реки оказался полностью искусственно регулируемым условиями эксплуатации глубоководного Днестровского водохранилища [7].

Произошедшее вслед за этим нарушение естественного гидрологического, термического, гидрохимического режимов Среднего и Нижнего Днестра обусловило уязвимость водной системы реки к техногенным факторам с последующими изменениями свойств её водных масс [3].

Основными потенциальными источниками загрязнения водных масс Днестровского водохранилища являются объекты нефтеперерабатывающей, горнодобывающей, химической промышленности в его бассейне, процессы вымывания соединений серы из пород и отвалов горных выработок, возможные залповые сбросы предприятий, проведение компенсационных экологических мероприятий при строительстве Гидроаккумулирующей электростанции (ГАЭС) в приплотинной части буферного водохранилища на границе с Молдовой [6].

Цель настоящего исследования – анализ внутригодовой и пространственной динамики буферных свойств, возможность закисления, кислотонейтрализующая способность вод реки на молдавском участке Среднего Днестра – от Наславчи до плотины Дубоссарской ГЭС.

Экспертная оценка уязвимости днестровских вод к ацидификации в условиях постоянного антропогенного прессинга, на наш взгляд, представляет определённый научный и практический интерес.

Материал и методы исследования. В основу работы положен анализ данных многолетних полевых гидрохимических исследований, проведённых авторами в период 2003-2010 гг. на молдавском участке Среднего Днестра, в 5-ти постоянных створах: с.Наславча, с.Мерешевка, с.Косоуцы, с.Бошерница, плотина Дубоссарской ГЭС [2]. Уязвимость к закислению днестровских вод оценивалась по методикам, разработанным Henriksen A., Моисеенко Т.И., Потаповой И.Ю., Лозовик П. А. [1; 4; 5].

Использовались следующие критерии: внутригодовая и пространственная динамика содержания водородных ионов; соотношение молярных концентраций гидрокарбонатов и анионов сильных кислот $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ и $\text{HCO}_3^-/(\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-)$; показатель кислотонейтрализующей способности – ANC.

Соотношение молярных концентраций гидрокарбонатов и анионов сильных кислот $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ и $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$ позволяет оценивать роль сульфатов и нитратов в формировании буферной ёмкости и выявлять развитие на ранней стадии процессов закисления вод. Изменение величин соотношений в сторону доминирования сульфатов либо суммарного количества сульфатов и нитратов отражает возрастающую нагрузку анионов сильных кислот и снижение буферной способности вод [4].

Кислотонейтрализующая способность вод – ANC (в латинской транскрипции), не являясь непосредственно показателем буферной ёмкости, косвенно позволяет характеризовать способность водной среды противостоять изменению pH в направлении закисления. Показатель определялся расчётом по общепринятому в мировой практике методу, предложенному и обоснованному Henriksen A. – 2001, Моисеенко Т. И. и др., по ионному балансу воды [4, 5]. Он представляет собой сумму гидрокарбонатов и анионов органических кислот, равную разнице суммарных концентраций катионов и анионов сильных кислот, фактически отражая запас или дефицит гидрокарбонатов:

$$\text{ANC} = \text{HCO}_3^- + \text{A}_{\text{орг}}^- = \Sigma \text{Кат.} - \Sigma \text{Ан.} \quad (1)$$

В настоящей работе для удобства проведения сравнительного анализа показатель кислотонейтрализующей способности днестровских вод находили по средним за многолетний период величинам компонентов ионного состава вод двумя методами: по ANC_1 – по сумме гидрокарбонатов и анионов органических кислот, и по ANC_2 – по ионному балансу:

$$\text{ANC}_1 = \text{HCO}_3^- + \text{A}_{\text{орг}}^-, \quad (2)$$

$$\text{ANC}_2 = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{Cl}^- - \text{NO}_3^-, \quad (3)$$

где: $\text{A}_{\text{орг}}^-$ – концентрация органического аниона, определяемая по содержанию общего органического углерода, установленного по окисляемости вод перманганатом;

$\Sigma \text{Кат.}$ – сумма катионов: $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$;

$\Sigma \text{Ан.}$ – сумма анионов сильных кислот: $\text{SO}_4^{2-} + \text{Cl}^- + \text{NO}_3^-$.

Коррекция состава днестровских вод на морскую соль не проводилась, поскольку в работе не ставилась задача – выявить антропогенный канал поступления в водную систему радикалов сильных кислот с атмосферными осадками [5].

При достоверном определении компонентов химического состава вод показатели баланса ионов должны быть близки по значениям.

Полученные результаты. Варьирование значений pH на всех створах реки в период проведения исследований было незначительным, коэффициент вариации показателя не превышал 4%. На входе в пределы Республики Молдова водородный показатель днестровских вод составлял в среднем 7,8, изменяясь в многолетнем аспекте в диапазоне 7,0-8,4. В водных массах Дубоссарского водохранилища амплитуда колебания расширялась в его средней части до 7,3-8,8, в приплотинной – в пределах 7,6-9,0. Усреднённый за многолетний период водородный показатель аккумулярованных вод составил 8,2.

Резких колебаний и устойчивого уменьшения концентрации водородных ионов в днестровских водах не отмечено. Снижение pH до 7,0-7,6 наблюдалось периодически во время сбросов из Днестровского водохранилища больших объемов водных масс при экологических попусках и при пропуске дождевых паводков, прослеживаясь на всём молдавском участке Среднего Днестра (табл. 1).

Таблица 1

Средние за период величины и диапазон варьирования pH днестровских вод в многолетнем аспекте по створам молдавского участка Среднего Днестра

Показатель	Наславча	Косоуцы	Бошерница	Плотина Дубосс. ГЭС
pH	$\frac{7,8 \pm 0,05}{7,0-8,4}$	$\frac{8,15 \pm 0,07}{7,0-8,6}$	$\frac{8,20 \pm 0,08}{7,3-8,8}$	$\frac{8,14 \pm 0,07}{7,6-9,0}$

Гидрохимический облик вод молдавского участка Среднего Днестра предопределялся условиями регулирования водного стока плотиной Днестровского водохранилища и зависел от объема попусков, от горизонта горных выработок, от происходящих внутриводоёмных процессов, корректирующих состав поверхностного стока, поступающего в глубоководный водоём при его наполнении.

На территории Молдовы, на участке Наславча, в 2003-2010 годах из Днестровского водохранилища поступали умеренно жесткие с нейтральной или слабощелочной реакцией среды пресные воды, характеризовавшиеся неустойчивым ионным составом внутри года и на протяжении изучаемого периода.

Преобладающий катион в составе вод на протяжении исследований характеризовался изменчивостью, в результате чего группа водных масс сменялась от кальциевых, магниевых, натриевых до смешанных.

По доминирующему аниону воды относились к гидрокарбонатному, гидрокарбонатно-сульфатному, сульфатному либо сульфатно-гидрокарбонатному классу. Изменение содержания сульфатов происходило в широком диапазоне. Количества гидрокарбонатов и амплитуда их колебаний в многолетнем аспекте характеризовались сходимостью показателей по створам наблюдения (табл. 2).

Максимальные величины ионов кальция, щелочных металлов, сульфатов и хлоридов фиксировались в водах при входе в Наславчу, ниже по течению происходило их постепенное снижение. Пространственная динамика ионов магния имела обратную картину. Колебания средних концентраций гидрокарбонатов и сульфатов во времени происходили во входящих в Наславчу днестровских водах соответственно в диапазонах 1,40-3,39 и 0,94-3,64 ммоль-экв/л (табл.2).

Таблица 2

**Усредненный состав и пределы варьирования макрокомпонентного состава вод
Среднего Днестра в 2003-2010 гг. (n=32)**

Место отбора проб	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	A _{орг} ⁻
	ммоль-экв/л							
Наславча	<u>2,77</u> 0,50-4,30	<u>1,39</u> 0,50-3,50	<u>1,11</u> 0,02-3,40	<u>2,38</u> 1,40-3,39	<u>1,74</u> 0,94-3,64	<u>1,16</u> 0,65-1,54	<u>0,13</u> 0,03-0,29	0,32
Косоуцы	<u>2,41</u> 0,50-4,20	<u>1,74</u> 0,70-2,70	<u>0,85</u> 0,04-3,15	<u>2,36</u> 1,69-3,65	<u>1,67</u> 0,80-3,80	<u>0,93</u> 0,61-1,41	<u>0,12</u> 0,03-0,22	0,39
Бошерница	<u>2,41</u> 0,30-3,90	<u>1,70</u> 0,85-3,70	<u>0,68</u> 0,01-3,00	<u>2,38</u> 1,50-3,60	<u>1,44</u> 0,90-3,80	<u>0,98</u> 0,62-1,50	<u>0,13</u> 0,03-0,23	0,40
Плотина Дубосс. ГЭС	<u>2,37</u> 0,35-3,90	<u>1,63</u> 0,80-3,65	<u>0,68</u> 0,02-3,20	<u>2,28</u> 1,60-3,50	<u>1,48</u> 0,70-3,75	<u>0,91</u> 0,58-1,25	<u>0,12</u> 0,01-0,21	0,39

По соотношению средних за период 2003-2010 гг. величин молярных концентраций гидрокарбонатов и анионов сильных кислот, воды от Наславчи до Дубоссар характеризовались достаточным щелочным резервом. Основную часть исследовательского периода гидрокарбонаты занимали доминирующую позицию в соотношениях HCO₃⁻>SO₄²⁻; HCO₃⁻>SO₄²⁻+NO₃⁻. Наименьшие усредненные величины соотношений фиксировались в водных массах, входящих в Наславчу – 1,37-1,27 ммоль-экв/л; в направлении к плотине Дубоссарского водоёма наблюдался выраженный тренд их небольшого увеличения до 1,65-1,54 ммоль-экв/л.

Диапазон варьирования во времени соотношений гидрокарбонаты/сульфаты на участке Наславча составлял от 0,72-1,44 моль-экв/л, у плотины Дубоссарской ГЭС – 0,94-2,28 ммоль-экв/л (табл.3).

Снижение соотношений гидрокарбонаты/сульфаты+нитраты ниже единицы, наблюдавшееся на молдавском участке Среднего Днестра, в мировой гидрохимической практике принято считать симптомом риска закисления водной среды [6].

Таблица 3

Средние величины за многолетний период (2003-2010) молярных концентраций соотношения гидрокарбонатов/анионов сильных кислот, в числителе – диапазон колебания во времени

Концентрация, ммоль-экв/л	Наславча	Косоуцы	Бошерница	Плотина Дубосс. ГЭС
$\frac{HCO_3^-}{SO_4^{2-}}$	<u>1,37</u> 0,72-1,44	<u>1,41</u> 0,94-2,11	<u>1,65</u> 0,88-1,67	<u>1,54</u> 0,94-2,28
$\frac{HCO_3^-}{SO_4^{2-}+NO_3^-}$	<u>1,27</u> 0,71-1,50	<u>1,32</u> 0,92-2,04	<u>1,52</u> 0,89 – 1,61	<u>1,42</u> 0,93-2,25

Из генеральной выборки многолетних данных выделен период резкого изменения макрокомпонентного состава днестровских вод, наступившего в сентябре 2008 г. и длившегося до апреля 2009 г. Входящие в Молдову воды по ионному составу отличались от среднего показателя за многолетний период. Концентрации в них ионов щелочных металлов и сульфатов превышали средние многолетние, соответственно, в 2,45 и 1,44 раза, содержание HCO_3^- уменьшилось на 17%, в анионной композиции постоянно превалировали сульфаты, $\text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ (табл.4).

Таблица 4

Усредненные величины основных параметров ионного баланса днестровских вод в экстремальный период 2008-2009 гг. (n=8)

Место отбора проб	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	A _{орг} ⁻
	ммоль-экв/л							
Наславча	2,64	1,18	2,71	1,98	2,50	0,99	0,13	0,44
Косоуцы	2,71	1,31	2,62	2,15	2,60	0,85	0,11	0,42
Бошерница	2,88	1,20	1,29	2,60	2,06	0,98	0,12	0,34
Плотина Дубосс.ГЭС	2,80	1,30	1,60	2,63	2,13	0,82	0,07	0,52

Доминирование в ионной композиции анионов сильных кислот в экстремальный период характеризовало стойкое ухудшение буферных свойств, проявившееся в уменьшении величин соотношений. Средние показатели $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ и $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$ в водах у Наславчи составляли 0,79 и 0,75, при изменении во времени от 0,72 до 0,97 и 0,71-0,96, с небольшими отличиями в русловой части реки до Косоуц. В Дубоссарском водохранилище состав вод изменялся менее резко вследствие происходящих процессов смешения поступающего притока с остаточным количеством водных масс, накопившихся в чаше водоёма.

Повышенная щелочность вод водоёма нивелировала влияние анионов сильных кислот, способствуя восстановлению буферных свойств, тем не менее, к концу экстремального периода значения соотношений $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ и $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-$ оставались ниже средних многолетних, незначительно превышая единицу (табл. 5).

Таблица 5

Средние за период (2008-2009) величины соотношений гидрокарбонатов и анионов сильных кислот, в числителе - диапазон колебания во времени

Концентрация, ммоль-экв/л	Наславча	Косоуцы	Бошерница	Плотина Дубосс. ГЭС
$\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{SO}_4^{2-}}$	<u>0,79</u> 0,72-0,97	<u>0,82</u> 0,94-1,00	<u>1,26</u> 0,88-1,90	<u>1,23</u> 0,94-2,37
$\frac{\text{HCO}_3^-}{\text{SO}_4^{2-}+\text{NO}_3^-}$	<u>0,75</u> 0,71-0,96	<u>0,79</u> 0,92-0,99	<u>1,19</u> 0,85-1,70	<u>1,19</u> 0,93-2,18

Для сопоставления результатов, характеризующих роль сульфатов и нитратов в формировании состояния буферной системы, рассчитывалась кислотнейтрализующая способность днестровских вод по ANC₁ и ANC₂ по средним показателям ионного состава отдельно за весь период наблюдений 2003-2010 гг. и за временной промежуток сентябрь 2008-апрель 2009 гг. Выявлены следующие особенности.

Усреднённый показатель ANC₁ как суммарное содержание молярных концентраций гидрокарбонатов и анионов органических кислот – $\text{HCO}_3^- + \text{A}_{\text{орг}}^-$, для всего многолетнего периода наблюдений варьировал в пределах 2,67-2,78, претерпевая незначительные изменения по длине участка. Средние

величины кислотнейтрализующей способности по ионному балансу для всего периода ANC_2 оказались ниже, чем ANC_1 , составив 2,17-2,28, при наименьшем значении в приплотинной части Дубоссарского водохранилища. Превышение ANC_1 над ANC_2 , отражая запас в днестровских водах гидрокарбонатов, обеспечивающих их буферную ёмкость, позволяло характеризовать ситуацию в среднем как благоприятную для вод реки. Запас гидрокарбонатов возрастал к Бошернице и к приплотинной части Дубоссарского водохранилища (табл. 6).

В 2008-2009 гг. свойства вод отличались от характеристик, средних за многолетний период. В водах руслового потока – от Наславчи до Косоуц – показатель ANC_2 превышал ANC_1 , разница между ANC_1 и ANC_2 свидетельствовала о дефиците гидрокарбонатов и резком снижении буферных свойств водных масс. В пределах Дубоссарского водоёма количества гидрокарбонатов и органических анионов возрастали, предопределяя усиление кислотнейтрализующей способности вод и нормализацию их буферного состояния (табл.6). Запас агентов кислотнейтрализующей способности был наибольшим в створе Бошерница.

Таблица 6

Сопоставление усреднённых величин кислотнейтрализующей способности и суммарных содержаний катионов и анионов для всего периода (2003-2010 гг.) и экстремального (2008-2009 г.)

Место отбора проб	ANC_1	ΣK	ΣAn	ANC_2	ANC_1	ΣK	ΣAn	ANC_2
	2003-2010				2008-2009			
Наславча	2,70	5,27	3,03	2,24	2,42	6,53	3,62	2,91
Косоуцы	2,75	5,00	2,72	2,28	2,57	6,64	3,56	3,08
Бошерница	2,78	4,79	2,55	2,24	2,94	5,37	3,16	2,21
Плотина Дубосс. ГЭС	2,67	4,68	2,51	2,17	3,15	5,70	3,02	2,68

Заключение

В воды Днестра на территории Молдовы в 2003-2010 годах из Днестровского водохранилища поступали умеренно жесткие с нейтральной или слабощелочной реакцией среды пресные воды, характеризовавшиеся неустойчивым ионным составом внутри года и на протяжении изученного периода.

По соотношению средних за период 2003-2010 гг. величин молярных концентраций гидрокарбонатов и анионов сильных кислот воды от Наславчи до Дубоссар характеризовались достаточным щелочным резервом, гидрокарбонаты занимали доминирующую позицию в соотношениях $HCO_3^- > SO_4^{2-}$; $HCO_3^- > SO_4^{2-} + NO_3^-$. Наименьшие усреднённые величины соотношений фиксировались в водных массах, входящих в Наславчу – 1.37-1,27, с выраженным трендом увеличения в Дубоссарском водохранилище.

Варьирование во времени происходило в широком диапазоне и определялось уровнем нагрузки сульфатами.

Выявлено поступление в Днестр на участке Наславча из Днестровского водохранилища с сентября 2008 г. по апрель 2009 г. вод с высоким уровнем нагрузки кислотообразующими агентами, обусловивших уменьшение величин соотношений HCO_3^- / SO_4^{2-} и $HCO_3^- / SO_4^{2-} + NO_3^-$ до 0,79 и 0,75, что в мировой гидрохимической практике принято считать симптомом риска закисления водной среды.

Наблюдаемое переходное состояние днестровских вод к закислению устойчиво отмечалось весь экстремальный период в русловой части реки; в Дубоссарском водохранилище происходило восстановление буферных свойств. Данные по кислотнейтрализующей способности хорошо согласуются с показателями устойчивости к закислению. Для водной системы Днестра подобное явление можно считать экстремальным.

Причиной сбоя в ионном составе вод, приведшем к снижению буферных свойств, могло явиться проведение компенсационных экологических мероприятий при строительстве Гидроаккумулирующей электростанции (ГАЭС) в приплотинной части буферного водохранилища на границе с Молдовой в результате расширения приплотинного участка буферного водоёма более чем в 2 раза.

Литература:

1. HENRIKSEN, A., KAMARI, I., POSCH, M., WILANDER, A. Critical loads of acidity: Nordic Surface Waters. În: *AMBIO*, 1992, vol.21, p. 356-363.
2. ГОРЯЧЕВА, Н., ГЛАДКИЙ, В., БУНДУКИ, Е., БОРОДАЕВ, Р. Внутригодовая изменчивость ионного состава и жесткости вод Днестра. В: *Материалы научно-практической конференции «Эколого-экономические проблемы Днестра»*, 2-6 октября 2006 г. Одесса: ИИЦЦ "ИНВАЦ", ISBN 966-8885-06-6., 2006, с. 42-43.
3. ЗУБКОВ, Е. Влияние гидростроительства на экологическое состояние реки. В: *Ecologie, Akademos*, 2007, nr. (3-7), p.53-57.
4. МОИСЕЕНКО, Т.И. *Закисление вод: факторы, механизмы и экологические последствия*. Москва: Наука, 2003, с.276.
5. ПОТАПОВА, И.Ю., ЛОЗОВИК, П.А.. Оценка устойчивости водных объектов Карелии к закислению по буферной ёмкости и кислотонейтрализующей способности. В: *Гидрохимия. Водная среда Карелии, использование, охрана*. Петрозаводск, 2007, с.93-98. ISBN 5-9274-0212-7
6. РОМАНЕНКО, В.Д., ШЕВЦОВА, Л.В. Гидроэкологические проблемы бассейна Днестра и пути их решения. В: *Эколого-экономические проблемы Днестра*. Одесса, ИНВАЦ. 2006, с.89-90. ISBN 966-8885-06-6
7. ЯЦЫК, А.В., ТОМИЛЬЦЕВА, А.И. *Правила эксплуатации Днестровского водохранилища*. Киев. УНИИВЭП, 2006. 178 с.

Prezentat la 13.05.2015