



УДК 556.114.6:546.56(282.247.211)

К вопросу о путях естественной миграции меди в Онежское озеро

БЕЛКИНА
Наталья Александровна *Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН,
bel110863@mail.ru*

ВАПИРОВ
Владимир Васильевич *Петрозаводский государственный университет,
vapirov@petrsu.ru*

ЕФРЕМЕНКО
Наталья Анатольевна *Институт водных проблем Севера КарНЦ РАН,
efremenko@nwpi.krc.karelia.ru*

РОМАНОВА
Татьяна Николаевна *Петрозаводский государственный университет,
romanova@petrsu.ru*

Ключевые слова:

медь
миграция меди
водные экосистемы

Аннотация:

Исследованы особенности естественной миграции меди в Онежское озеро. Показано, что в условиях поверхностных вод медь присутствует в состоянии Cu(II) в ионном виде, формы ее миграции изменяются в зависимости от физико-химических характеристик среды. Основная доля меди поступает в водоем с речным стоком, доля атмосферных осадков и подземных вод в общем приходе меди невелика.

© 2012 Петрозаводский государственный университет

Получена: 20 декабря 2011 года

Опубликована: 25 ноября 2013 года

Введение

Медь является одним из важных биогенных элементов, участвующих в различных биохимических процессах в растительных и животных организмах (Войнар, 1960; Удрис, Нейланд, 1990). Вместе с этим известна и высокая токсичность соединений меди, что определяет низкое значение ПДК этого элемента в воде (1мкг/л) (Левина, 1972; Антонович, 1999; Лужников, Суходулова, 2008). Биогеохимические процессы миграции меди в ландшафтах Карелии изучены недостаточно, что затрудняет комплексную оценку состояния экосистем региона. Пути поступления меди в водные экосистемы разнообразны и включают естественную и антропогенную миграцию данного элемента. Целью настоящего исследования является изучение путей естественной миграции меди в Онежское озеро. Онежское озеро – второе по величине в Европе и является не только уникальной водной экосистемой, но и объектом социального и стратегического значения. Это озеро служит источником питьевого, хозяйственно-бытового и промышленного водоснабжения территорий, на которых проживает более 50% населения республики Карелия. В соответствии с этим исследование элементного статуса данной экосистемы представляется особенно актуальным.

Материалы

Исследовались водные пробы поверхностного горизонта Онежского озера и его основных притоков.

Методы

Пробы воды стабилизировались концентрированной азотной кислотой до значения $\text{pH} < 2,0$. Определение концентрации меди проводилось методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ААС ЭТА) на приборе AA6800 фирмы Шимадзу с графитовым атомизатором GFA-EX7 при аналитических условиях, рекомендованных фирмой – изготовителем прибора. Пробы воды без видимого осадка анализировались напрямую без какой-либо пробоподготовки.

При изучении различных форм металла в воде пробы непосредственно после отбора фильтровались через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм. Фильтрат, содержащий растворенные формы меди, подкислялся концентрированной азотной кислотой до $\text{pH} < 2,0$. Фильтр, содержащий взвешенные формы, обрабатывался азотной кислотой (2N раствор) при нагревании. Валовое содержание металла определялось из нефильтованной пробы после обработки ее концентрированной азотной кислотой с последующим упариванием почти досуха на водяной бане без кипения и доведением до исходного объема бидистиллированной водой. Полученные в результате этих процедур растворы анализировались ААС ЭТА.

Результаты

Природными источниками поступления меди в Онежское озеро являются речные воды, атмосферные осадки, подземные воды и склоновый сток. Отметим, что в анализе естественной миграции меди не были учтены данные по склоновому стоку. Проведение данного расчета представляется не вполне реальным, вследствие большой площади озера, к тому же многие береговые зоны являются малодоступными. Существенной причиной исключения склонового стока из рассмотрения являются и недостаточные, а иногда и противоречивые, данные по содержанию меди в почвах региона.

Онежское озеро питают три больших реки (Водла, Шуя, Суна), а также ряд малых рек. В сумме это 1152 притока. В настоящей статье приводятся данные по содержанию меди только в устьях больших рек, которые вносят основной вклад в поступление меди в озеро, а также избирательно учтены данные по 16 малым рекам. В табл. 1 приведены средние значения концентраций меди в основных притоках Онежского озера.

Таблица 1. Концентрация меди в основных притоках Онежского озера (мкг/л)

Водла	Шуя	Суна	Другие реки
1,8 (0,6–3,0)	1,1 (0,6–1,6)	2,5 (1,2–2,9)	2,2 (0,4–8,9)

Из данных табл. 1 следует, что концентрация меди в основных притоках Онежского озера превышает ПДК. Это же относится и к малым рекам, впадающим в озеро. С учетом объемов годовых стоков рек в Онежское озеро ежегодно поступает более 30 т меди, что составляет более 2/3 от общего ее поступления в водоем.

Устья крупных рек характеризуются низким значением минерализации, сезонные колебания которой находятся в пределах 17–36 мг/л (Сабылина и др., 2010), что определяет очень низкое значение ионной силы раствора, равной 10^{-4} – 10^{-3} .

Сезонные изменения pH колеблются в пределах одной единицы и составляют от 6,4 до 7,5. Величины E_h рассчитаны по соотношению ионных пар $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ и составляют от 340 до 400 мВ. Физико-химические параметры водной среды позволяют рассчитать основные формы меди в этих водоемах.

Расчеты, проведенные на основе физико-химических параметров и термодинамических характеристик, показывают, что в условиях исследованных водоемов медь в основном присутствует в состоянии Cu(II) в ионном виде. Соединения Cu(I) составляют менее 0,1% и в расчет не принимались. Катионы Cu^{2+} в растворе не находятся в гетерогенном равновесии с нерастворимыми формами соединений этого элемента. Однако формы миграции меди в водотоках могут меняться в зависимости от физико-химических характеристик среды. Так, например, при увеличении pH следует ожидать уменьшения доли ионной формы и комплекса меди с гуматами и увеличения доли гидроксокомплексов и карбонатов.

Оценка поступления меди в Онежское озеро с атмосферными осадками проведена по периоду максимального осадконакопления (зимний период). Концентрация меди в снеге в пересчете на литр

талой воды составляет в зависимости от района от 0 до 17 мкг/л. С учетом количества атмосферных осадков, выпадающих на поверхность озера, 550 мм/год (Филатов, 2010), суммарное годовое поступление меди из атмосферы на акваторию водоема оценивается в пределах 2 т.

Среднерегиональная концентрация меди в подземных водах составляет 2,5 мкг/л. Вследствие небольшого объема подземных вод, непосредственно попадающих в озеро (0,14 км²), поступление меди с подземными водами не превышает 1 т (Бородулина, Мазухина, 2005). Необходимо также отметить принципиально иное распределение форм меди в подземных источниках по сравнению с реками. Низкие, порой отрицательные значения Eh обуславливают присутствие в качестве основной формы Cu (I). Так например, в скважине на берегу Уницкой губы при pH, равном 9,02, и Eh - 99 мВ массовая доля Cu (I) составляет более 60% от валового ее содержания.

Распределение меди по акватории Онежского озера неравномерно, в подавляющем большинстве районов средняя концентрация меди в воде приближается к верхней границе или превышает ПДК (табл. 2). Так например, в центральном районе Онежского озера наблюдались колебания концентрации меди от 0,6 до 1,1 мкг/л, а средняя концентрация элемента составила 0,8 мкг/л.

Таблица 2. Концентрация меди в воде Онежского озера, мкг/л (2004–2010 гг.)

Район озера	Пределы колебаний	Среднее значение
Петрозаводская губа	0,5–5,2	1,4
Кондопожская губа	0,5–7,0	1,5
Центральный плёс	0,6–1,1	0,8
Большое Онего	0,7–1,5	0,9
Малое Онего	0,9–1,1	1,0
Заонежский залив	0,6–1,0	0,9
Повенецкий залив	0,6–0,9	0,7
Уницкая губа	0,6–0,9	0,8
Кижские шхеры	0,7–1,8	1,1
Онежское озеро	0,4–7,0	1,3

Подобное распределение наблюдается и в других районах озера, за исключением районов, наиболее подверженных антропогенному воздействию. Максимальная концентрация меди обнаруживается в вершинной части Кондопожской губы и прибрежной зоне Петрозаводской губы. В отдельные периоды концентрация меди в этих районах достигает 5 мкг/л и более, а среднее значение превышает ПДК и составляет около 1,5 мкг/л. На изменение растворимости, а также форм меди, в первую очередь, будут оказывать влияние ионный состав и pH раствора. Так как пределы колебаний минерализации в Онежском озере очень незначительны и составляют 32–39 мг/л (Сабылина и др., 2010), то изменение данного параметра не может существенно повлиять на содержание и формы меди в воде. Что же касается pH, то сезонные колебания этого показателя находятся в интервале от 6,46 до 7,86 со средним значением 7,24. Причем основная масса вод озера имеет в течение года pH > 7, что определяет устойчивость распределения форм меди в озере.

Обсуждение

Медь поступает в водоем не только в растворенном виде, но и в составе взвесей. Ее миграционная форма зависит от ландшафтных условий водосборной территории и сезона. В зимний период в поверхностных водах преобладает растворенная форма, в то время как в период открытой воды, за счет дополнительного поступления терригенного и биологического материала, увеличивается доля взвешенной формы. Так, на примере р. Неглинка соотношение $Cu_{взв.}/Cu_{раств.}$ в феврале и марте составило соответственно 0,5 и 1,66. Поступившие с речным и склоновым стоком взвешенные вещества оседают на дно, образуя в соответствии с гидродинамическими особенностями озера ареалы накопления элемента в донных отложениях.

Заключение

По нашим предварительным расчетам в результате естественной миграции меди в Онежское озеро ежегодно поступает около 30 т этого элемента. Подробные расчеты будут приведены нами в последующих публикациях, однако превышение ПДК меди в притоках и воде озера указывает на возможность формирования геохимической аномалии в данной экосистеме.

Библиография

Левина Э. Н. Общая токсикология металлов. Л: Медицина, 1972. 184 с. Антонович Е. А., Подрушняк А. Е., Щуцкая Т. А. Токсичность меди и ее соединений // Современные проблемы токсикологии. 1999. № 3. (Электронный журнал. URL: http://www.nbu.gov.ua/portal/Chem_Biol/Spt/index.html). Лужников Е. А., Суходулова Г. Н. Клиническая токсикология: Учеб. пособие для мед. вузов. МИА, 2008. 434 с. Бородулина Г. С., Мазухина С. И. Подземные воды Заонежья // Экологические проблемы освоения месторождения Средняя Падма/ Под ред. Е. П. Иешко/ КарНЦ РАН. Петрозаводск. 2005. С. 47-54. Онежское озеро: Атлас / Отв. ред. Н. Н. Филатов; КарНЦ РАН. Петрозаводск. 2010. 151 с. Сабылина А. В., Лозовик П. А., Зобков М. Б. Химический состав воды Онежского озера и его притоков как индикатор экологического состояния // Водные ресурсы. 2010. Т. 37. № 6. С. 717-729. Войнар А. И. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека М.: Высшая школа, 1960. 542 с. Удрис Г. А., Нейланд Я. А. Биологическая роль меди. Рига: Зинатае, 1990. 188 с.

On the question of how the natural migration of copper in Lake Onega

BELKINA
Natalia

NWPI KRC RAS, bel110863@mail.ru

VAPIROV
Bladimir

PetrSU, vapirov@petrsu.ru

EFREMENKO
Natalia

NWPI KRC RAS, efremenko@nwpi.krc.karelia.ru

ROMANOVA
Tatiana

PetrSU, romanova@petrsu.ru

Keywords:

copper
copper migration
aquatic ecosystems

Summary:

Features of the natural migration of copper in Lake Onega studied. It is shown that under conditions of surface water the copper is present in a state of Cu (II) in ionic form. The forms of migration are change depending on the physic-chemical characteristics of the environment. The main part of the copper enters the lake from river runoff, the proportion of rainfall and ground water in total coming of copper is low.