УДК 546.77:574.63(28)

І.І. Ігнатенко, О.П. Холодько, П.М. Линник

ОСОБЛИВОСТІ МІГРАЦІЇ МОЛІБДЕНУ У ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ, ЩО ЗАЗНАЮТЬ ВПЛИВУ ЗОЛОВІДВАЛІВ ТРИПІЛЬСЬКОЇ ТЕПЛОЕЛЕКТРОСТАНЦІЇ

Наведено результати дослідження вмісту та співіснуючих форм молібдену у воді річки Стугни, примикаючої ділянки Канівського водосховища та водойм Трипільської ТЕС. Показано, що концентрація Mo (VI) виявилася в них значно вищою, ніж у водних об'єктах, що не зазнають антропогенного впливу. Визначено вміст молібдену і його окремих форм у воді золовідвалів. Встановлено наявність молібдат-йонів (MoO_4^{2-}) як однієї з форм міграції молібдену в значних концентраціях у воді як золовідвалів, так і р. Стугни. Розглянуто результати дослідження розподілу молібдену між різними фракціями розчинених органічних речовин (РОР). Показано, що зв'язування Mo (VI) в комплекси відбувається, головним чином, за участю гумусових речовин (ГР).

Ключові слова: розчинний та завислий молібден, молібдат-йони, комплексоутворення, ГР, золовідвали Трипільської ТЕС.

Вступ

Забруднення навколишнього середовища значною мірою проявляється на стані поверхневих водних об'єктів та на якості їхнього водного середовища. Серед різноманітних джерел забруднення поверхневих вод важливе місце посідають золовідвали теплоелектростанцій (ТЕС). Однак їхній вплив поширюється не лише на поверхневі води, але й на підземні, зокрема на верхні водоносні горизонти.

У водні об'єкти, що знаходяться в зоні впливу ТЕС, можуть потрапляти макро- і мікроелементи, що наявні в складі вугілля та мазуту. До важливих мікроелементів належить молібден. Унаслідок спалювання вугілля в теплоенергетичних установках зазначений елемент надходить до навколишнього середовища з леткою сажею. Втім, значна частина його лишається в золі вугілля.

Молібден – це біоелемент, що відіграє важливу роль у розвитку та функціонуванні живих організмів. Він входить до складу ферменту нітратредуктази, який сприяє засвоєнню азоту рослинами [2, 14]. З іншого боку, підвищений вміст молібдену є причиною хвороби під назвою “молібденова подагра” [11].

Відомо, що токсичність металів залежить переважно від форми їхнього знаходження у воді, а не від загальної концентрації. Різні форми металів відрізняються між собою хімічною і біологічною активністю. Найбільша реакційна здатність характерна для вільних (гідратованих) іонів, гідроксокомплексів та лабільних форм металів [8]. Розчинні сполуки молібдену, як і більшості інших металів, характеризуються більшою доступністю для живих організмів, ніж завислі форми.

Відомо, що гранично-допустима концентрація (ГДК) молібдену (у вигляді молібдат-йонів) для водойм рибогосподарського призначення становить 1,2 мкг/дм^3, а для водойм господарського та культурно-побутового використання – 250 мкг/дм^3 [1, 4]. У поверхневих водах України, pH яких зазвичай становить 7,5-8,5, молібден повинен знаходитись у формі MoO_4^{2-}-йонів або $HMoO_4^-$-йонів [15]. Проте, як було нами встановлено, у незабруднених поверхневих водах вміст молібдат-йонів знаходиться нижче межі визначення Mo (VI) високочутливим каталітичним методом [10]. Оскільки природні органічні ліганди, зокрема ГР, здатні до зв’язування йонів металів у комплекси, у тому числі й Mo (VI), останній знаходиться в природній воді переважно в складі комплексних сполук.

Отже, дослідження вмісту і міграції молібдену у водних об’єктах, що знаходяться в районі розташування Трипільської ТЕС та її золовідвалів, дає можливість виявити антропогенне навантаження і розкрити роль сезонних змін, а також гідрологічних та геологічних умов території в міграції молібдену в досліджуваних водоймах і водотоках.

Матеріали та методи дослідження

Проби природної води відбирали з поверхневого шару в річці Стугні та інших водних об’єктах протягом 2011-2012 рр. Завислу форму молібдену відокремлювали від розчинної шляхом пропускання проби води через мембранний фільтр “Synpor” (Чехія) з діаметром пор 0,4 мкм. У фільтраті визначали вміст молібдат-йонів каталітичним методом [10], суть якого описана нами раніше [7]. Загальну концентрацію розчиненого молібдену в пробах природної води визначали після деструкції РОР, яка

досягалась фотохімічним окисненням. У кварцеві склянки вносили по 30 см^3 природної води, додавали 3-5 краплин концентрованої H_2SO_4 (х.ч.) та 2-3 краплини 30 %-ного розчину H_2O_2 і опромінювали протягом 2,0-2,5 год УФ-світлом від ртутно-кварцевої лампи ДРТ-1000. Для визначення концентрації молібдену в складі завісі мембранні фільтри разом із завислими речовинами "спалювали" у суміші концентрованих HNO_3 і H_2SO_4 (х.ч.). В одержаних таким способом розчинах каталітичним методом визначали вміст молібдену (VI). Хімічну природу комплексних сполук молібдену з РОР досліджували за допомогою методу йонообмінної хроматографії, описаного в роботі [7]. Визначення перманганатної та дихроматної окиснюваності води, розчиненого у воді кисню, величини pH проводилось за методиками, викладеними в роботі [9].

Характеристика об'єктів дослідження

Трипільська ТЕС розташована на правому березі Канівського водосховища нижче впадіння річки Стугна. Станція виробляє електричну енергію, використовуючи як паливо вугілля та мазут. Вона має прямоточну систему охолодження турбін.

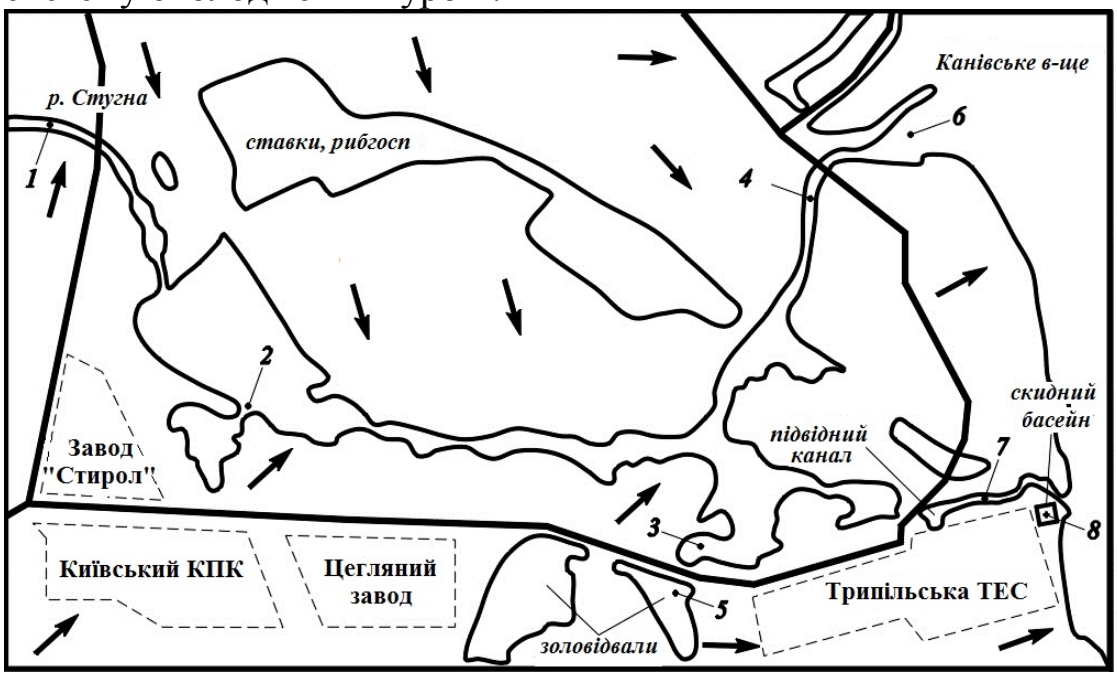

Рис. 1. Схема розташування ділянки річки Стугна та водойм Трипільської ТЕС із зазначенням номерів станцій відбору проб води

Тут і в наведених нижче таблицях позначення станцій відбору проб таке: *1* – р. Стугна, вище м. Обухів; *2* – р. Стугна, нижче розташування заводу "Стирол" та Київського КПК, *3* – р. Стугна, в районі золовідвалів ТЕС, *4* – р. Стугна ≈ 1 км від гирла, *5* – золовідвал, *6* – Канівське водосховище, *7* – водозабір ТЕС, *8* – скидний басейн ТЕС. Стрілками показано рух ґрунтових вод на ділянці

Вода надходить до водойми водозабору з Канівського водосховища і після охолодження конденсаторів турбін скидається в басейн, а потім у Канівське водосховище.

Золошлаки, що залишаються після використання вугілля і мазуту, скидаються в золовідвали. Золовідвали Трипільської ТЕС розташовані на правому березі р. Стугни. Береги цієї річки піщані. А відстань від однієї з ділянок річки до золовідвалу становить 50 м (рис. 1).

Поряд із золовідвалами між містами Обухів і Українка знаходяться біохімічний завод "Стирол", Київський картонно-паперовий комбінат (КПК), цегляний завод та інші промислові підприємства.

За даними гідрогеологічної експедиції Мінводгоспу УРСР (нині – відділу технічного забезпечення моніторингу та пошукових робіт Дніпровського басейнового управління водних ресурсів), р. Стугна і Канівське водосховище належать до об'єктів, що дренують ґрунтові води на ділянці досліджень (див. рис. 1). Рух ґрунтових вод зумовлений орографічними та геологічними умовами території нижньої ділянки р. Стугни. Ця територія складена алювіальними породами руслової, заплавної та почасти болотної фації четвертинного комплексу відкладів, які мають добру проникність для вод кількох водоносних горизонтів. Ґрунтові води рухаються з боку надзаплавних терас до р. Стугна та Канівського водосховища.

Результати досліджень та їх обговорення

Кисневий режим будь-якої поверхневої водойми відображає хімічні і біологічні процеси, що відбуваються в ній, та є важливим чинником розвитку і життєздатності гідробіонтів. Результати досліджень, проведені на р. Стугна, показали, що найсприятливіший кисневий режим був у березні, коли концентрація розчиненого у воді кисню становила 10,2-11,6 мг/дм^3 та відповідала 90,7-94,6 % насичення. Тоді ж у воді Канівського водосховища вміст O_2 становив 9,6 мг/дм^3 або 67,8 % насичення (табл. 1).

Найнижчі величини вмісту розчиненого кисню спостерігалися в літньо-осінню пору. Восени його концентрація не перевищувала 3,0-3,9 мг/дм^3 (35,3-47,0 % насичення) у воді р. Стугна та 5,2 мг/дм^3 (62,7 % насичення) у воді Канівського водосховища. Восени фотосинтез знижується, а кисень витрачається на окиснення органічних речовин та залишків відмерлих організмів [6], тому його концентрація зменшується.

Таблиця 1

Деякі гідрохімічні показники, що характеризують стан води р. Стугна, Канівського водосховища та водойм Трипільської ТЕС у 2011-2012 рр.

Дата відбору проб	Станції відбору проб	Температура води, °С	Вміст розчиненого кисню, мг/дм^3	pH	ПО, мг О/дм^3	ДО, мг О/дм^3
1	2	3	4	5	6	7
р. Стугна						
7. IX. 2011	3	18,4	3,0	8,34	21,6	26,5
– ″ –	4	16,1	3,9	8,10	14,0	23,0
22.XII.2011	3	3,2	5,7	8,17	11,8	14,8
– ″ –	4	2,8	7,4	7,80	18,2	25,6
26.III.2012	3	6,1	11,6	8,42	6,4	23,8
– ″ –	4	3,5	10,2	8,35	5,6	17,4
– ″ –	5	9,1	14,0	9,57	4,0	20,6
7. V.2012	1	22,0	8,4	8,29	13,6	16,5
– ″ –	2	23,5	17,1	8,66	15,2	22,0
– ″ –	3	24,1	9,4	8,97	12,4	20,0
– ″ –	4	22,8	9,1	8,74	11,9	19,2
– ″ –	5	24,8	10,3	10,12	2,4	6,3
3.VII.2012	1	23,5	7,7	7,32	17,6	28,0
– ″ –	2	24,7	8,7	7,49	17,4	24,0
– ″ –	3	26,1	10,5	7,63	18,6	26,2
– ″ –	4	24,9	7,2	8,34	16,2	24,4
– ″ –	5	27,2	11,8	9,58	3,2	4,0
Канівське водосховище						
7. IX. 2011	6	14,6	5,2	8,06	18,0	27,8
22.XII.2011	– ″ –	2,5	8,5	8,32	8,6	16,0
26. III.2012	– ″ –	3,9	9,6	8,14	9,4	13,4
7. V.2012	– ″ –	18,0	7,1	8,05	11,4	19,5
3.VII.2012	– ″ –	24,3	6,8	8,40	14,3	28,0
водойми Трипільської ТЕС						
7. IX. 2011	7	15,0	5,2	8,04	16,0	24,0
– ″ –	8	23,6	7,0	8,21	14,4	34,2
22.XII.2011	7	2,7	8,6	8,30	10,0	19,2
– ″ –	8	13,7	8,1	7,80	9,8	12,8
26. III.2012	7	3,3	8,8	7,93	9,1	11,9
– ″ –	8	15,1	9,0	8,12	5,6	13,1
7. V.2012	7	20,0	7,3	8,02	10,4	15,9
– ″ –	8	28,0	6,9	8,19	9,2	12,7
3.VII.2012	7	24,4	5,8	8,46	15,0	26,1
– ″ –	8	31,9	6,5	8,41	17,8	20,0

Примітка: ПО та ДО – перманганатна і дихроматна окиснюваність води (раніше вживався термін біхроматна окиснюваність).

Сприятливий кисневий режим навесні спостерігається на ділянці р. Стугни поблизу м. Обухів. Ця ділянка розширена, а значна її частина зайнята мілководдями, на яких процеси атмосферної аерації та фотосинтезу відбуваються краще, тому вміст кисню зростає. З підвищенням температури води в липні вміст розчиненого кисню знижується у воді річки, за винятком її мілководних ділянок, де він продовжує зростати (табл. 1).

На відміну від р. Стугна, води золовідвалу характеризувалися підвищеними величинами температури, pH та вмісту розчиненого кисню. Так, у березні температура води в золовідвалі (станція 5) становила 9,1 °С, у р. Стугні (станція 3) – 6,1°С, тоді як у гирловій її ділянці та в Канівському водосховищі була значно нижчою (див. табл. 1). Подібна ситуація спостерігалася і надалі протягом весняного та літнього періодів. Досить високими були величини pH води у золовідвалі – 9,57-10,12. Підвищення величини pH спостерігали й у воді р. Стугни (ст. 3) поблизу золовідвалів, проте ближче до гирлової ділянки річки вона знижувалася.

Величини перманганатної та дихроматної окиснюваності, які характеризують вміст органічних речовин у воді, змінювалися в широких межах (див. табл. 1). Максимальні значення цих характеристик спостерігалися у вересні 2011 р. як для р. Стугни, так і для Канівського водосховища. Перманганатна окиснюваність води р. Стугни в цей час досягла 21,6, а дихроматна – 26,5 мг/дм^3, а води Канівського водосховища – відповідно 18,0 та 27,8 мг О/дм^3. Загалом, у 2012 р. величини перманганатної окиснюваності зростали у весняно-літню пору в усіх досліджуваних об’єктах (див. табл. 1). Найвірогідніше, це зумовлено надходженням водопільних вод з підвищеним вмістом РОР. Однак, зростання їхньої концентрації можливе також внаслідок продукування в період інтенсивного розвитку водоростей, що відбувається влітку [3].

З робіт Виноградської Т.А. і Калініченко Р.А. відомо, що теплове навантаження у водоймах-охолоджувачах ТЕС зазвичай позитивно впливає на розвиток фітопланктону і сприяє “цвітінню” води [5]. У скидному басейні завдяки підігрітим водам вегетаційний період для водоростей подовжується, що спричинює зростання вмісту органічних речовин у воді. Так, восени в скидному басейні величина дихроматної окиснюваності зросла до 34,2 мг О/дм^3.

Інформація стосовно вмісту розчинної форми молібдену ($Mo_{розч}$) у воді р. Стугни дає можливість виявити тенденцію її забруднення на певних ділянках.

У воді Стугни вище м. Обухова (ст. 1) концентрація розчиненого молібдену складала 6,9-8,1 мкг/дм^3, нижче заводів м. Обухова (ст. 2) – 4,2-5,4 мкг/дм^3. Проте поблизу золовідвалів Трипільської ТЕС (ст. 3) вміст $Mo_{розч}$ зріс до 17,4-50,3 мкг/дм^3 (табл. 2). У гирловій ділянці р. Стугни він також залишався порівняно високим – 16,7-37,6 мкг/дм^3. Оскільки у воді річки на станціях 1 та 2 концентрація $Mo_{розч}$ була нижчою ніж 10,0 мкг/дм^3, проте зросла на станції 3, то можна стверджувати, що молібден надходить із розташованих поблизу золовідвалів.

Визначення концентрації молібдену у воді золовідвалу показало, що вона в березні 2012 р досягала 334,0 мкг/дм^3. У травні і липні виявилася ще вищою – 784,0 та 924,0 мкг/дм^3. Одночасно із зростанням концентрації молібдену в золовідвалі, вона зросла в 1,5 раза у воді р. Стугни (ст. 3 і 5, див. табл. 2). Отже, найнижчі величини концентрації розчиненого молібдену у воді р. Стугни спостерігалися в березні. Під час весняного водопілля (травень) концентрація молібдену зросла у воді як р. Стугни, так і Канівського водосховища нижче впадіння річки. При цьому у воді Канівського водосховища у різні пори року концентрація молібдену коливалася в межах 1,5-29,3 мкг/дм^3.

Як відомо, біологічно активна форма молібдену (VI) – це його молібдат-йони. Вище зазначалось, що в незабруднених поверхневих водах України молібдат-йони практично відсутні. Проте у воді р. Стугни поблизу золовідвалів (станція 3) концентрація молібдат-йонів становила 12,5-26,8 мкг/дм^3. У гирловій ділянці р. Стугни цю форму молібдену (VI) також було виявлено, хоч і меншої концентрації – 7,2-12,2 мкг/дм^3. Можна припустити, що MoO_4^{2-}-йони потрапляють до річки із золовідвалу, оскільки їхня концентрація у воді золовідвалу становила від 160 до 745 мкг/дм^3 (табл. 2).

У пробах води з р. Стугни вище м. Обухова і нижче Київського КПК та заводу “Стирол” (ст. 1 і 2) молібдат-йони були відсутні. Отже, ні місто, ні підприємства промисловості (Київський КПК, завод “Стирол”, цегляний завод), які використовують воду річки, жодним чином не впливають на вміст цієї форми молібдену у воді. Починаючи з місця прилягання до р. Стугни золовідвалів Трипільської ТЕС, у її воді відмічається різке збільшення вмісту розчиненого молібдену та поява молібдат-йонів як однієї з його форм знаходження. Це, ймовірно, зумовлено перетіканням вод підземним шляхом із золовідвалів до річки.

Таблиця 2

Величини концентрації розчиненого молібдену і молібдат-йонів як однієї з його форм у воді досліджуваних об'єктів у 2011-2012 рр.

№	Місце відбору проби	Дата відбору проби	Концентрація Mo (VI), мкг/дм^3		Частка MoO_4^{2-}, % $Mo_{розч}$
			розчинна форма	MoO_4^{2-}	
р. Стугна					
3	район золовідвалів ТЕС	7. IX. 2011	50,3	×	×
4	1 км вище гирла	– ″ –	37,6	×	×
3	район золовідвалів ТЕС	22.XII.2011	49,6	25,3	51,0
4	1 км вище гирла	– ″ –	27,2	7,2	26,5
3	район золовідвалів ТЕС	26. III.2012	17,4	12,5	71,8
4	1 км вище гирла	– ″ –	16,7	12,2	73,0
5	золовідвал	– ″ –	334,0	160,0	47,9
1	вище м. Обухова	7. V.2012	6,9	–	–
2	нижче заводів Обухова	– ″ –	5,4	–	–
3	район золовідвалів ТЕС	– ″ –	28,6	15,3	62,5
4	1 км вище гирла	– ″ –	24,5	9,1	37,1
5	золовідвал	– ″ –	784,0	702,0	89,2
1	вище м. Обухова	3.VII.2012	10,9	–	–
2	нижче заводів Обухова	– ″ –	8,5	–	–
3	район золовідвалів ТЕС	– ″ –	40,5	26,8	66,2
4	1 км вище гирла	– ″ –	31,6	8,5	26,9
5	золовідвал	– ″ –	924,0	745,0	80,6
Канівське водосховище					
6	поблизу м. Українка	7. IX. 2011	8,3	–	–
	– ″ –	22.XII.2011	3,7	–	–
	– ″ –	26. III.2012	1,5	–	–
	– ″ –	7. V.2012	8,2	–	–
	– ″ –	3.VII.2012	29,3	–	–
водойми Трипільської ТЕС					
7	водозабір ТЕС	7. IX. 2011	5,1	–	–
8	скидний басейн ТЕС	– ″ –	5,6	–	–
7	водозабір ТЕС	22.XII.2011	3,7	–	–
8	скидний басейн ТЕС	– ″ –	3,4	–	–
7	водозабір ТЕС	26. III.2012	2,3	–	–
8	скидний басейн ТЕС	– ″ –	2,0	–	–
7	водозабір ТЕС	7. V.2012	6,1	–	–
8	скидний басейн ТЕС	– ″ –	5,4	–	–
7	водозабір ТЕС	3.VII.2012	18,2	–	–
8	скидний басейн ТЕС	– ″ –	11,3	–	–

Примітки: × – дані відсутні, прочерк – концентрація молібдат-йонів нижча за межу визначення Mo (VI) каталітичним методом

У механізмі перетікання, можливо, задіяні кілька водоносних горизонтів, оскільки і золовідвали, і річка на ділянці примикання мають значні глибини. У напрямку Канівського водосховища та Трипільської ТЕС перетікання вод, ймовірно, не відбувається, тому що між золовідвалами та спорудою ТЕС існує протифільтраційний екран [13].

У воді р. Стугни концентрація молібдат-йонів, що надійшли із золовідвалу, зазнає розбавлення та разом з її стоком виноситься до Канівського водосховища, де зазнає ще більшого розбавлення. Певна частина Mo (VI) у складі MoO_4^{2-}-йонів, ймовірно, відновлюється ГР, наявними у воді річки, до Mo (V) і надалі зв'язується ними в комплекси [15]. Вуглеводи, зокрема пентози, гексози та деякі інші, що входять до складу ГР, також зумовлюють їхні відновлювальні властивості [12]. Завдяки цьому концентрація молібдат-йонів знижується в міру наближення до гирлової ділянки річки.

Ймовірно, та частина MoO_4^{2-}-йонів, що надходила до Канівського водосховища, взаємодіяла з ГР і через утворення комплексних сполук не визначалася у формі молібдат-йонів. Канівське і Київське водосховища характеризуються порівняно високими концентраціями ГР в період весняного водопілля (25,7-46,0 мг/дм^3) [3], тому впливають на стан металів.

У липні можна відмітити значно вищі концентрації розчиненого молібдену у воді як р. Стугни, так і Канівського водосховища нижче впадіння річки. Адже води річки вузькою смугою проходять вздовж правого берега Канівського водосховища і потрапляють до водозабору Трипільської ТЕС, а пройшовши всі технологічні процеси, з'являються в скидному басейні. Проте підвищення вмісту молібдену у воді Канівського водосховища спостерігається не завжди. У грудні та березні під час відбору проб води інтенсивне вітрове перемішування водних мас сприяло розбавленню речовин, зокрема й молібдену.

У сезонному аспекті найнижча частка молібдат-йонів була у воді р. Стугни в січні (51,0 %). Перед весняним водопіллям вміст молібдат-йонів у воді р. Стугни був невисоким, проте їхня частка в складі розчиненого молібдену складала 71,8 %. У цю пору року у воді концентрація органічних речовин, здатних до комплексоутворення, зазвичай невисока, тому і частка комплексних сполук молібдену з РОР знижується. Надалі абсолютний вміст розчинних форм молібдену і одночасно молібдат-йонів зріс, але частка останніх у складі $Mo_{розч}$

знизилася до 62,5-66,2 %. Оскільки під час весняного водопілля надходять води з підвищеним вмістом у них ГР, то вірогідність зв'язування молібдену з ними в комплексні сполуки зростає.

У воді самих золовідвалів частка молібдену в складі молібдат-йонів перед водопіллям становила лише 47,9 %, а під час водопілля зросла до 80,6-89,2 % $Mo_{розч}$.

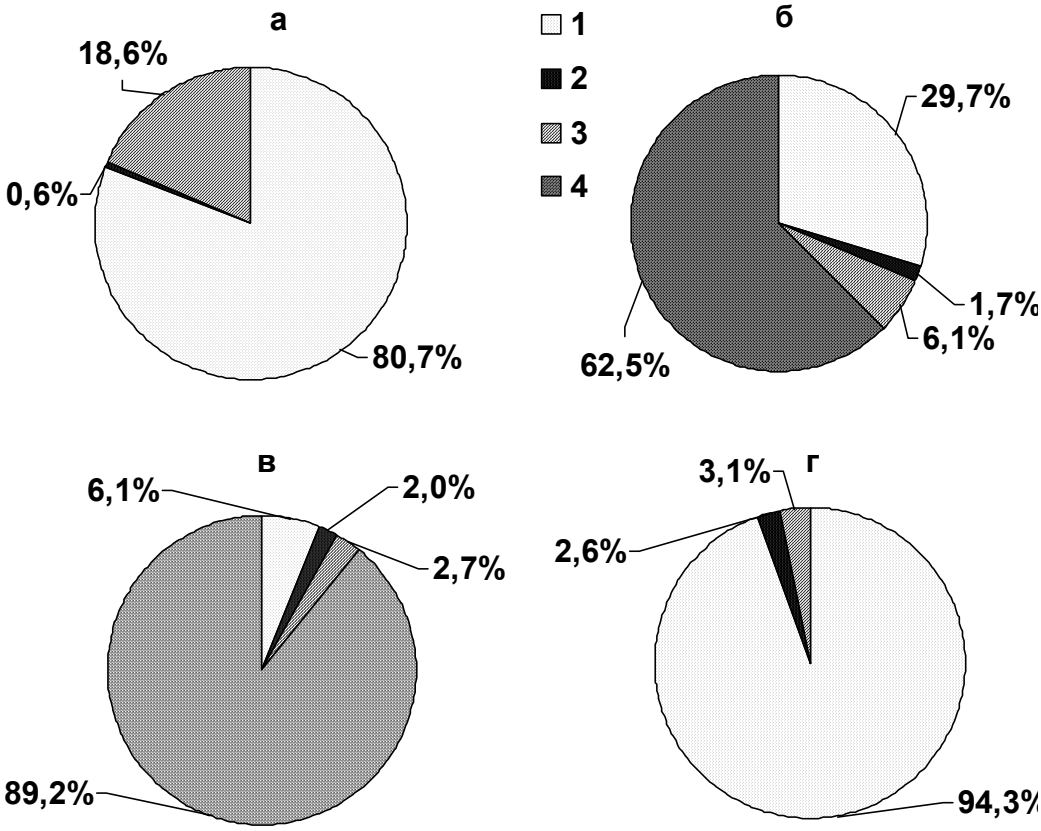

Рис. 2. Розподіл молібдену серед розчинених форм, у тому числі комплексних сполук із РОР різної хімічної природи, у воді р. Стугна (ст. 1 (*а*) і 3 (*б*)), золовідвалу (*в*) і Канівського вдсх (*г*) у травні 2012 р.

Тут і на рис. 3: *1* – аніонні, *2* – катіонні, *3* – нейтральні комплекси, *4* – молібдат-йони; частку зазначених форм виражено в % $Mo_{розч}$.

Навесні з боку тераси починається інтенсивне надходження ґрунтових вод, спричинене таненням снігу на навколишніх територіях. Золовідвали слугують свого роду "перехоплювачами" ґрунтового потоку на цій ділянці. За даними [13] до кар'єру золовідвалу, який розташований найближче до річки, відбувається також розвантаження вод із віддалених

кар'єрів. Ці явища можуть бути однією з причин підвищення концентрації молібдат-йонів навесні у воді золовідвалу. Вміст молібдену у воді золовідвалу в складі зависі, яка утворена золошлаком, становив 2,5 мкг/дм^3, а в перерахунку на масу сухої речовини – 15,6 мкг/г.

Щоб з'ясувати хімічну природу РОР, які зв'язують Mo (VI) в комплекси, нами проводилось їх хроматографічне розділення на колонках з іонообмінними целюлозами: ДЕАЕ і КМ (діетиламіноетил- і карбоксиметилцелюлоза). Це давало можливість отримувати кислотну, осно́вну і нейтральну фракції. В поверхневих водах України більша частина молібдену зазвичай знаходиться в складі кислотної фракції РОР, яку складають переважно ГР. У воді р. Стугни (ст. 1) частка такого молібдену (аніонні комплекси) становила 80,7 і 94,4 % у весняно-літню пору (рис. 2, 3). Такі високі показники спричинені зростанням концентрації ГР у воді під час весняного водопілля та зв'язуванням молібдену в комплекси. Надходження ГР до водойм навесні зумовлене площинним змивом талими водами територій, що належать до водозбору річки. Нейтральну фракцію РОР складають головним чином вуглеводи, а катіонну – білковоподібні речовини. Частка комплексних сполук молібдену з РОР нейтральної природи у травні мала найвищі значення (18,6 %), а в наступні місяці знизилася (див. рис. 2).

Як було вже зазначено, у воді р. Стугни поблизу золовідвалів (станція 3) частка молібдат-йонів у складі розчиненого молібдену становила 51,0-71,8 %, інша частина молібдену була зв'язана в комплекси з РОР. Серед комплексів молібдену з РОР переважали аніонні сполуки, їхня частка становила 20,7-26,7 %. По-перше, ГР домінують у складі органічних речовин поверхневих вод. У свою чергу, вони здатні до відновлення Mo (VI) до Mo (V) та подальшого його зв'язування в комплекси [7, 8]. Отже, це свідчить про те, що ГР відіграють визначальну роль у комплексоутворенні.

У травні у воді р. Стугни вміст розчиненого молібдену і молібдат-йонів зростає, проте частка останніх знижується (див. табл. 2). Можна припустити, що MoO_4^{2-}-йони надходили до річки, а надалі відбувалось їхнє зв'язування з органічними лігандами і утворення комплексних сполук.

У воді р. Стугни частка комплексів молібдену нейтральної природи не перевищувала 8,0 % (рис. 3). Очевидно, що вуглеводи як домінувальна

фракція нейтральних органічних сполук також здатні до відновлення Mo (VI) та подальшого його зв'язування в комплекси.

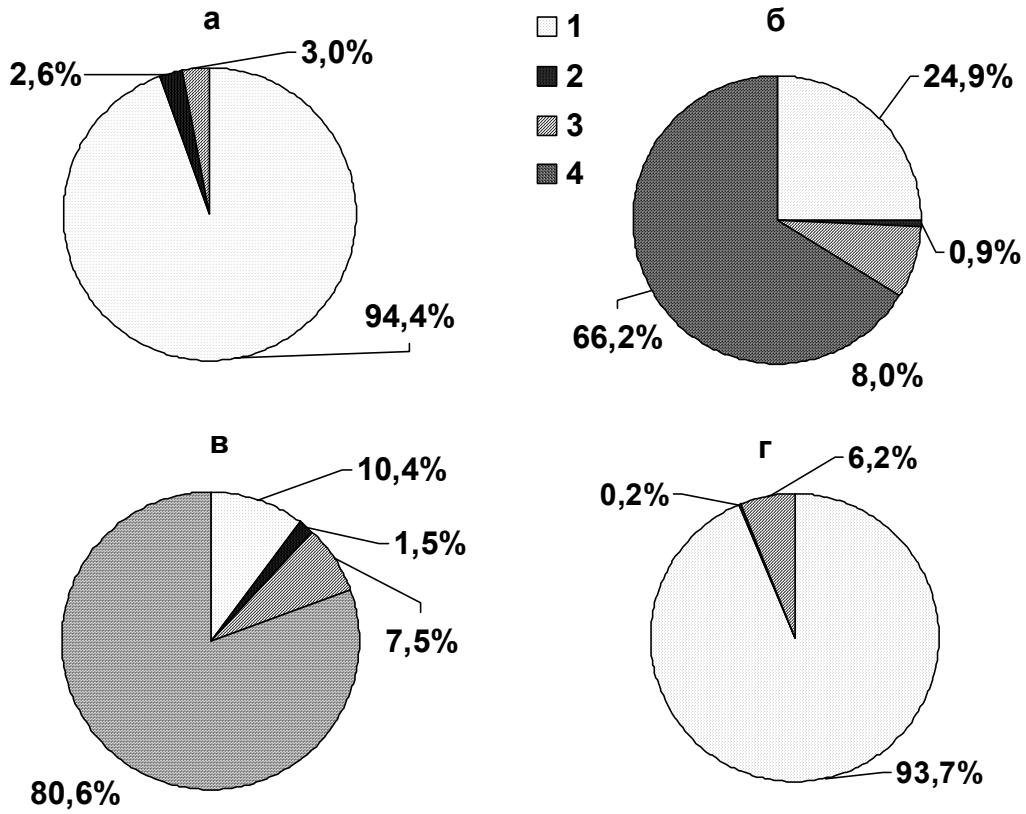

Рис. 3. Розподіл молібдену серед розчинених форм, у тому числі комплексних сполук із РОР різної хімічної природи, у воді р. Стугна (станції 1 (*а*) і 3 (*б*)), золовідвалу (*в*) і Канівського водосховища (*г*) у липні 2012 р.

Проте ці комплекси, напевно, характеризуються меншою стійкістю порівняно зі сполуками, що утворюються за участю ГР (аніонні комплекси). Низький вміст та частка комплексних сполук молібдену катіонної природи, ймовірно, зумовлено невисокими концентраціями білковоподібних речовин у воді досліджуваних водних об'єктів.

У воді Канівського водосховища в складі розчинних форм у всі пори року переважала частка аніонних комплексів молібдену. Відомо, що в досліджуваному водосховищі під час весняного водопілля значно зростає концентрація ГР [3, 8]. Завдяки цим природним органічним лігандам відбувається зв'язування Mo (VI) в комплекси, тому MoO_4^{2-} йони як одна із форм знаходження молібдену були фактично відсутні у воді Канівського водосховища (див. рис. 2, 3).

Висновки

Результати дослідження вмісту та співіснуючих форм молібдену у водних об'єктах, що знаходяться в районі розташування Трипільської ТЕС, свідчать про забруднення р. Стугни і прилеглої ділянки Канівського водосховища його сполуками внаслідок впливу золовідвалів ТЕС. Вміст розчинної форми молібдену вищий як у воді р. Стугни (17,4-50,3 мкг/дм^3), так і у воді Канівського водосховища (1,5-29,3 мкг/дм^3). У воді р. Стугни і золовідвалів Трипільської ТЕС виявлено молібдат-йони (MoO_4^{2-}), що не характерно для незабруднених водних об'єктів. Їхня концентрація становила відповідно 12,5-26,8 і 160,0-745,0 мкг Mo (VI)/дм^3.

Встановлено, що молібдат-йони після надходження до р. Стугни і Канівського водосховища можуть зазнавати трансформації і утворювати комплекси з РОР, а саме з ГР. Завдяки відновлювальній та комплексоутворювальній здатності ГР частка аніонних комплексних сполук молібдену у воді Канівського водосховища досягає 80,6-94,8 %. Проте вміст MoO_4^{2-}-йонів знаходиться нижче межі визначення високочутливим каталітичним методом.

* *

1. *Алтунин В.С., Белавцева Т.М.* Контроль качества воды: Справочник. – М.: Колос, 1993. – 367 с.
2. *Барашков Г.К.* Сравнительная биохимия водорослей. – М.: Пищ. пром., 1972. – С. 129-167.
3. *Васильчук Т.О., Осипенко В.П., Евтух Т.В.* Особенности миграции и распределения основных групп органических веществ в воде Киевского водохранилища в зависимости от кислородного режима // Гидробиол. журн. – 2010. – Т. 46, № 6 – С. 105-115.
4. *Гідрохімічний* довідник: поверхневі води України, гідрохімічні розрахунки, методи аналізу / *В.І. Осадчий, Б.Й. Набиванець, Н.М. Осадча, Ю.Б. Набиванець.* – К.: Ніка-Центр, 2008. – 655 с.
5. *А.А. Протасов, О.А. Сергеева, С.И. Кошелева* и др. Гидробиология водоемов-охладителей тепловых и атомных электростанций Украины. – К.: Наук. думка, 1991. – 192 с.
6. Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ / *А.И. Денисова, В.М. Тимченко, Е.П. Нахшина* и др. – К.: Наук. думка, 1989. – 216 с.
7. *Линник П.М., Ігнатенко І.І.* Співіснуючі форми молібдену в природних водах // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – К.: ВГЛ Обрії, 2006. – Т. 8. – С. 92-102.

8. *Линник П.Н.* Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции // Гидробиол. журн. – 1999. – Т 35, № 1. – С. 22-42.
9. Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод / *О.М. Арсан, О.А. Давидов, Т.М. Дьяченко* та ін. / За ред. *В.Д. Романенка*. – К.: Логос, 2006. – 408 с.
10. Основы аналитической химии. Практическое руководство / *В.И. Фадеева, Т.Н. Шеховцова, В.М. Иванов* и др./ Под ред. *Ю.А. Золотова*. – М.: Высш. шк., 2001. – 463 с.
11. *Перепелиця О.П.* Екохімія та ендоекологія елементів. – К.: НУХТ: Екохім., 2004. – 736 с.
12. *Попов А.И.* Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. *Е.И. Ермакова*. – Изд-во С.Пб ун-та, 2004 – 248 с.
13. *Ромась М.І.* Гідрохімія водних об'єктів атомної та теплової енергетики. – К.: ВПЦ Київський ун-т, 2002. – 532 с.
14. *Ahmed M.J., Haque M.E.* A rapid spectrophotometric method for the determination of molybdenum in industrial, environmental, biological and soil samples using 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline // Analytical sciences. – 2002. – Vol. 18. – P. 433-439.
15. *Brookins D.G.* Eh-pH Diagrams for Geochemistry. – Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1989. – P. 104-106.

Інститут гідробіології НАН України, Київ

И.И. Игнатенко, О.П. Холодько, П.Н. Линник

Особенности миграции молибдена в водных объектах, подверженных влиянию золоотвалов Трипольской ТЭС

Приведены результаты исследования содержания и сосуществующих форм молибдена в воде реки Стугна, прилегающего участка Каневского водохранилища и водоемов Трипольской ТЭС. Показано, что концентрация Mo (VI) оказалась в них значительно выше, чем в водных объектах, которые не подвергаются антропогенному воздействию. Определено содержание молибдена и его отдельных форм в воде золоотвалов. Установлено наличие молибдат-ионов (MoO_4^{2-}) как одной из форм миграции молибдена в

значительных концентрациях в воде как золоотвалов, так и р. Стугна. Рассмотрены результаты исследования распределения молибдена между различными фракциями растворенных органических веществ. Показано, что связывание Mo (VI) в комплексы происходит главным образом с участием гумусовых веществ.

Ключевые слова: MoO_4^{2-}-ионы, комплексообразование, гумусовые вещества, золоотвалы Трипольской ТЭС.

I.I. Ignatenko, O.P. Holod'ko, P.M. Linnik

Peculiarities of molybdenum migration in the water bodies, subjected to the influence of Trypilska thermal energy station

The results of investigation in the content and the coexisting forms of molybdenum in water of the Stugna river, the adjacent tract Kaniv reservoir and the reservoirs of Trypilska thermal energy station (TES) are given. It was shown the concentration of molybdenum (VI) was considerably above in mentioned ones, than in the waterbodies, that do not submit of the influence of anthropogenous loading. The molybdenum (VI) content and his special forms were defined in water of the ash disposal area. The availability of the MoO_4^{2-}-ions, like one of molybdenum migration forms, was established in the considerable concentration in water of the ash disposal area and the Stugna river. The results of investigation the molybdenum distribution between the different fractions of the dissolved organic substances are considered. It was shown that the binding of molybdenum (VI) in complexes is happen essentially with the participation of humic substances.

Keywords: the dissolved and suspended forms of molybdenum, MoO_4^{2-}-ions, complexation, humic substances, the ash disposal area of Trypilska TES.