

І.В. Катинська, асп.

Одеський державний екологічний університет

РОЗРАХУНОК РОЗБАВЛЕННЯ ЗАБРУДНЕНИХ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ ВОД Р. ТИСА

У статті наводиться короткий опис аварійної ситуації, що відбулася 10 березня 2000 року на річці Тиса, проводиться аналіз динаміки забруднювальної хвилі та розрахунок розбавлення забруднених важкими металами вод методом Фролова-Родзіллера.

Ключові слова: важкі метали, коефіцієнт змішування, кратність розбавлення, концентрація, перемішування.

Вступ. Недоліки сучасної системи міждержавного регулювання відносин при використанні природних ресурсів та відсутність дійових механізмів компенсації збитків, заподіяних унаслідок порушень екологічних стандартів якості природних вод, найбільш яскраво виявилися під час серії аварій на гірничодобувних підприємствах Румунії у січні-березні 2000 року. Внаслідок транскордонного впливу цих промислових аварій сталося масштабне забруднення ціанідами й солями важких металів (мідь, цинк, свинець) р. Тиса, в Україні та Угорщині вражено значну територію заплавної землі, що традиційно використовувалися в господарських цілях [1,2].

В цій статті досліджується аварійна ситуація, що сталася 10 березня 2000 року близько 12 години на дамбі хвостосховища Новат румунського гірничодобувного підприємства „Бая-Барса” у м. Борша. Причиною аварії, за повідомленням румунської сторони, стало руйнування дамби внаслідок переповнення відстійників повеневидами. Розміри розриву становили близько 35 метрів завдовжки та глибиною 15 метрів. На момент аварії у хвостосховищі було акумульовано близько 140000 м³ забрудненої води. В результаті висококонцентровані стічні води об'ємом приблизно 140 тис. м³ та 28 тис. т шламів потрапили до р. Вассер (притока р. Вішеу) і далі – до р. Тиси.

З 10.03.2000 р. фіксувалися наступні концентрації забруднень р. Тиси важкими металами: максимальне перевищення ГДК по свинцю – 6 разів, фонові концентрації по міді – 100 разів; ГДК по цинку – 100 разів (для господарсько-питного водокористування).

11.03.2000 р. спеціалістами держуправління спільно з угорськими спеціалістами природоохоронної служби проведено відбір проб води на території України, а 12.03.2000 р. – на території Угорщини з метою визначення спільної оцінки якості вод р. Тиса. Результати аналізів на базі лабораторії держуправління та лабораторії Угорщини м. Ніредьгаза суттєво не відрізнялися. В результаті біотестування загіблених тест-об'єктів не спостерігалось.

Метою статті є дослідження змін коефіцієнта змішування m_3 , кратності розбавлення n_p та концентрацій важких металів (Cu, Zn, Pb) у воді після перемішування.

Матеріали і методи дослідження. Класичні стічні води гірничодобувних підприємств складаються з солей таких важких металів: Cu, Pb, Zn. Саме по них необхідно проводити аналіз у першу чергу. Приблизно так, як у цьому списку й зменшується небезпека сполук металів для біоти (живого). Наслідки впливу (дії)

можуть бути прямі й непрямі. Вони проявляються в прямому отруєнні, що призводить до смерті, поступової деградації організмів, дисфункції окремих органів та ін. Малі дози призводять до порушень у поведінці, особливостях нересту, слабкості молоді і т. ін. Особливо небезпечною є здатність до нагромадження сполук важких металів в тканинах різних органів організмів. Коефіцієнт такого нагромадження (порівняно з навколишнім середовищем) може становити десятки і сотні разів. Ряд кліматичних та фізико-хімічних факторів дещо нівелювали шкідливу дію джерел забруднення:

- 1) низька температура води;
- 2) слабо-лужна активна кислотність води (рН);
- 3) повільна (значна динаміка водних мас);
- 4) наявність значної кількості дрібнодисперсних фракцій ґрунту у воді;
- 5) значне розбавлення водою з приток р. Тиса (р. Боржава, р. Ріка та ін.).

Тварини та рослини басейну р. Тиса (особливо гірської ділянки) дещо менш чутливі до забруднення важкими металами, оскільки фонові (природні) концентрації в регіоні вищі за звичайні.

Слід зазначити, що у поєднанні з іншими металами ті або інші метали в тій самій концентрації ведуть себе по-різному. Наприклад, цинк в організмі здатний знижувати токсичність кадмію та міді – надзвичайно небезпечних забруднювальних речовин. З часом відбувається інактивація розчинних солей металів шляхом переходу іонних форм металів у комплекси, частина з яких взагалі не становить небезпеки, оскільки не проникає крізь мембрану клітини, решта має знижену токсичність.

Небезпеку в цій ситуації становить:

1. Ефект нагромадження у зв'язку зі сповільненням течії;
2. Додаткові розливи води дають повторне забруднення, оскільки підкислювання ґрунтів після сходження води призводить до зростання небезпечних для організмів форм металів.
3. Добові зміни рН, оскільки в кислому або нейтральному середовищі розчинність солей металів чи ступінь переходу в розчинні форми різко зростає. Для прикладу, концентрація свинцю у воді за інших однакових умов зростає в декілька раз (до 10) при зниженні рН з 8,0 до 6,5.
4. Зростання температури від весни до літа;
5. Дефіцит кисню (може спостерігатися у заплавах р. Тиса);
6. Зростання твердості води;
7. Присутність хелатоутворюючих сполук.

На мій погляд, найбільша небезпека довіллю загрожує з боку свинцю, концентрація якого на деяких ділянках перевищує фонову в 100-200 раз. По міді таке перевищення – максимально у 100 раз. І хоч мідь у цілому є отруєнішою за свинець, однак вона краще за нього інактивується, а при рН=8,0 і концентрації 1 мг/дм³ може спостерігатися випадання слабозчинного гідроксиду міді, тобто її інактивація.

Свинець здатний накопичуватися в кістках та інших частинах організмів, де заміщує кальцій. Тому, особливу небезпеку цей метал являє для людей та тварин. Однак слід зазначити, що у природних водах комплексні сполуки цього металу становлять до 90% його загальної кількості, що спричиняє необхідність постійного контролю за його станом в умовах значного забруднення через мінливість різноманітних факторів середовища.

Інактивація металів відбувається різними шляхами. Цинк дезактивується у 2-3 рази слабкіше, ніж мідь та свинець. Саме тому спостерігаються розбіжності в піках концентрацій цинку та міді.

Максимальну здатність концентрувати важкі метали мають завислі речовини і

донні осадки, потім планктон, бентос та риби. Важкі метали, які надходять в гідросферу в результаті техногенного навантаження, разом з біоконцентрацією та гідробіонтами піддаються також біологічному поглинанню рослинністю водойм. Крім того роль водної рослинності в міграції мікроелементів в аквальній системі виявляється в уповільненні швидкості водообміну, прямому біологічному поглинанні елементів і концентрації їх в рослинних залишках, адсорбції і хемосорбції торфом і гумусовими породами. При цьому в донних відкладах, збагачених органічними речовинами, утворюється встановлююча сірководнева обстановка, що перетворює сполуки металів у нерозчинну форму сульфідних мінералів.

Таким чином, техногенні забруднення, включаючи кругообіг важких металів, значно більше ніж їх природні величини, збільшують небезпеку впливу на людину вже не біологічних, а токсичних концентрацій вказаних елементів через ґрунт, воду, повітря, рослинні і тваринні організми [3].

Початковими розрахунковими даними є строкові матеріали спостережень за концентраціями важких металів і витратами води, які спостерігалися під час аварії на таких постах: м. Вішеу-Бистра – р. Вішеу (Румунія), м. Сігеу-Мармаціей – р. Тиса (Румунія), м. Тячів – р. Тиса (Україна), м. Хуст – р. Тиса (Україна), м. Тісабеч – р. Тиса (Угорщина), м. Вашарошнамень – р. Тиса (Угорщина), м. Захонь – р. Тиса (Угорщина).

Концентрацію важких металів у воді після перемішування визначають по величині кратності розбавлення n_p за формулою

$$C = C_{\phi} + \frac{(C_0 - C_{\phi})}{n_p}, \quad (1)$$

де C_{ϕ} - фонова концентрація забруднювальної речовини, мг/дм³;

C_0 - концентрація забруднювальної речовини, мг/дм³;

n_p - кратність розбавлення.

Кратність розбавлення n_p визначають за формулою

$$n_p = 1 + m_3 V_6 / V_{36}, \quad (2)$$

де V_{36} - об'ємна витрата забруднених вод, м³/с;

V_6 - об'ємна витрата води у річці, м³/с;

m_3 - коефіцієнт змішування, який показує, яка частина води бере участь в змішуванні.

Величину m_3 розраховуємо за методом Фролова-Родзіллера, оснований на розв'язанні диференціального рівняння турбулентної дифузії при наступних допущеннях:

- річковий потік вважається безмежним;
- зона початкового розбавлення відсутня;
- випуск забруднених вод зосереджений.

Коефіцієнт змішування для річок знаходиться за формулою

$$m_3 = \frac{1 - \exp(-k \times \sqrt[3]{L})}{1 + (V_6 / V_{36}) \times \exp(-k \times \sqrt[3]{L})}, \quad (3)$$

де $k = \varphi \times \psi \times \sqrt[3]{D_t / V_{36}}$ - коефіцієнт, який характеризує гідравлічні умови змішування;

φ - коефіцієнт, який характеризує умови скиду (для скиду в перерізі русла $\varphi = 1,5$);

$\psi = L / L_n$ - коефіцієнт звивистості русла;

L - відстань від місця скиду до розрахункового створу за фарватером, м;

L_n - відстань від місця скиду до розрахункового створу по прямій лінії, м;

D_t - коефіцієнт турбулентної дифузії, який визначається за формулою Караушева

$$D_t = \frac{g \times H_p \times w_x}{M_{ш} \times c_{ш}}, \quad (4)$$

де g - прискорення сили тяжіння ($g = 9,81 \text{ м/с}^2$);

H_p - середня глибина русла по довжині змішування, м;

w_x - середня по перерізу русла швидкість течії річки на віддалені L від місця скиду забруднених вод, м/с;

$c_{ш} = 40 \dots 44 \text{ м}^{0,5}/\text{с}$ - коефіцієнт Шезі;

$M_{ш}$ - функція коефіцієнта Шезі, для води $M_{ш} = 22,3 \text{ м}^{0,5}/\text{с}$ [5].

Результати дослідження та їх аналіз. Найбільше значення коефіцієнта змішування m_z спостерігалось на відстані 25,3 км від місця аварії 11.03.00 р. о 12:00 і складало для міді – 0.92, для цинку – 0.92, для свинцю – 0.93; найменше – 11.03.00 р. о 16:00 і складало для міді – 0.82, для цинку – 0.85, для свинцю – 0.86; середнє для міді – 0.89, для цинку – 0.85, для свинцю – 0.89. На відстані 50,5 км коефіцієнт змішування залишався постійним на протязі спостережень – для міді – 0.74, для цинку – 0.74, для свинцю – 0.75. На відстані 85,6 км найбільше значення спостерігалось 12.03.00 р. о 8:00 і складало для міді – 0.88, для цинку – 0.88, для свинцю – 0.88; найменше 11.03.00 р. о 12:00 і складало для міді – 0.79, для цинку о 14:00 – 0.77, для свинцю о 10:00 – 0.79; середнє для міді – 0.84, для цинку – 0.84, для свинцю – 0.84. На відстані 85,6 км найбільше значення спостерігалось 12.03.00 р. о 8:00 і складало для міді – 0.97, для цинку – 0.98, для свинцю – 0.98; найменше 11.03.00 р. о 12:00 для міді – 0.94, для цинку о 14:00 – 0.79, для свинцю – 0.94; середнє для міді – 0.96, для цинку – 0.95, для свинцю – 0.88. На відстані 136,2 км коефіцієнт змішування залишався постійним на протязі спостережень і складав для міді – 0.96, для цинку – 0.96, для свинцю – 0.96. На відстані 219,4 км найбільше значення спостерігалось 12.03.00 р. о 6:00 і складало для міді – 0.98; найменше 12.03.00 р. о 8:00 – 0.91; середнє – 0.98, для цинку і свинцю значення коефіцієнту змішування не змінювалось на протязі спостережень і складало 0.98.

На відстані 25,3 км від місця аварії максимальне значення кратності розбавлення n_p для міді спостерігалось 11.03.00 р. о 10:00 і складало 1.95, для цинку – 11.03.00 р. о 12:00 – 1.94, для свинцю – 1.97; мінімальне для міді 10.03.00 р. о 20:00 – 1.85, для цинку – 11.03.00 р. о 10:00 – 1.84, для свинцю 10.03.00 р. о 18:00 – 1.85; середнє для міді – 1.89, для цинку – 1.89, для свинцю – 1.75. На відстані 50,5 км значення кратності розбавлення залишалось постійним на протязі спостережень – для міді – 1.73, для цинку – 1.75, для свинцю – 1.73. На відстані 85,6 км максимальне значення спостерігалось для міді 11.03.00 р. о 22:00 і складало 1.96 і для свинцю – 2.03, для цинку. о 10:00 – 2.17; мінімальне для міді 11.03.00 р. о 18:00 – 1.75, для цинку о 12:00 – 1.68, для свинцю – 0.77; середнє для міді – 1.85, для цинку – 1.87, для свинцю – 1.86. На відстані 85,6 км максимальне значення спостерігалось для міді 12.03.00 р. о 2:00 і складало – 2.05, для цинку о 6:00 – 2.00, для свинцю о 6:00 – 1.99; мінімальне 11.03.00 р. о 16:00 для міді – 1.91, для свинцю – 1.91, для цинку о 12:00 – 1.88; середнє для міді – 2.81, для цинку 1.87, для свинцю – 1.96. На відстані 136,2 км максимальне

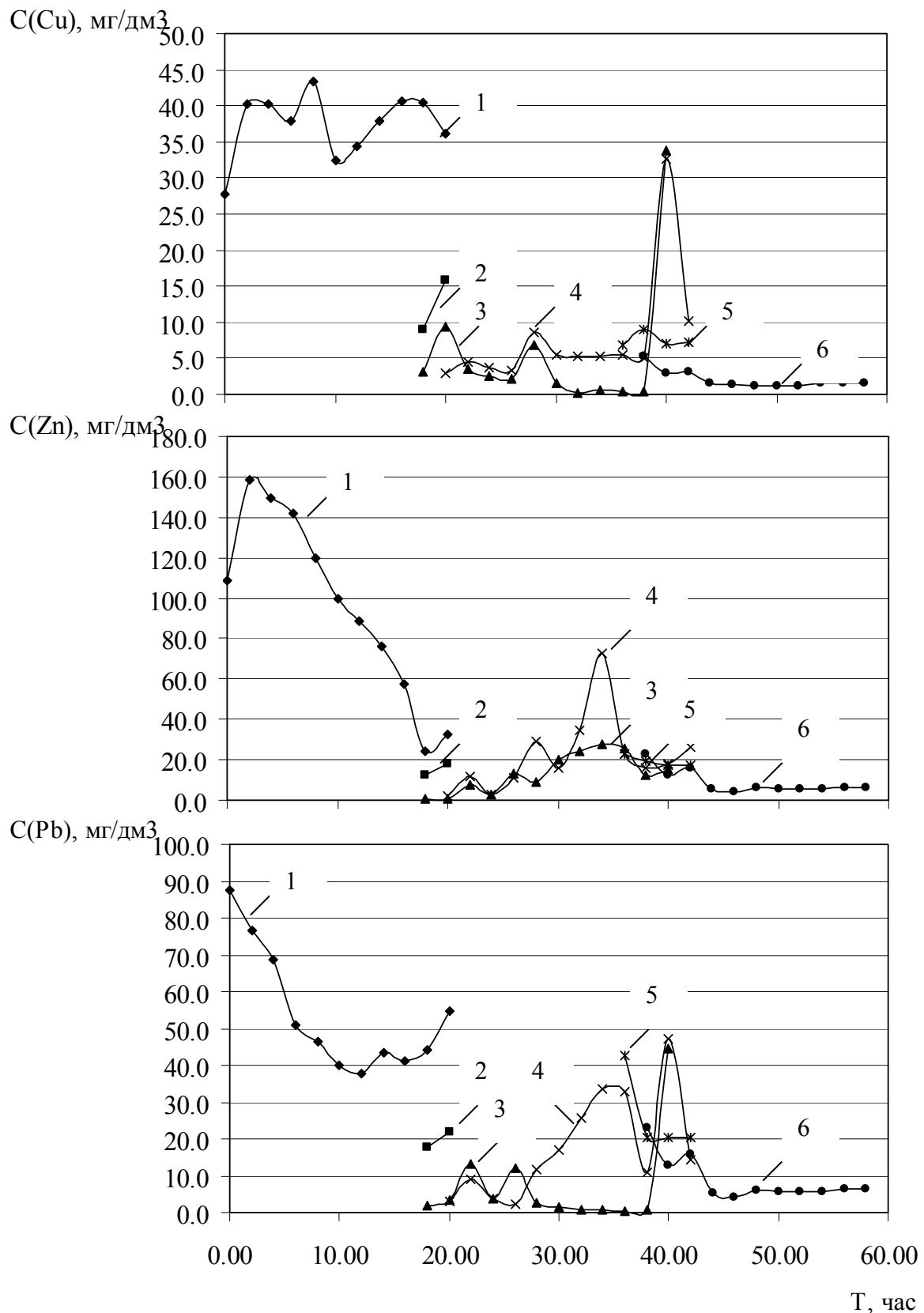
значення спостерігалось 12.03.00 р. о 10:00 і складало для міді – 1.98, для свинцю о 4:00 – 1.99; мінімальне значення о 4:00 для міді – 1.96, для свинцю о 8:00 – 1.97; середнє для міді – 1.97, для свинцю – 1.98, для цинку значення кратності розбавлення на протязі спостережень не змінювалось – 1.96. На відстані 219,4 км максимальнє значення спостерігалось 12.03.00 р. о 8:00 і складало для міді – 2.05, для цинку о 12:00 – 2.00, для свинцю – 2.06; мінімальнє значення для міді спостерігалось 13.03.00 р. о 0:00 – 1.93, для цинку 13.03.00 р. о 2:00 – 1.97, для свинцю 12.03.00 р. о 10:00 – 1.98; середнє для міді – 2.00, для цинку – 1.99, для свинцю – 2.02.

Середні значення коефіцієнта змішування m_z , кратності розбавлення n_p і концентрації забруднених вод в процесі перемішування по всіх постах наведені в табл.1.

Таблиця 1 – Середні значення коефіцієнта змішування m_z , кратності розбавлення n_p і концентрації забруднених вод в процесі їх розбавлення

Параметри	Відстань від місця аварії,км					
	25,3	50,5	85,6	136,2	219,4	308,8
Cu						
m_z	0.89	0.74	0.84	0.96	0.93	0.98
n_p	1.89	1.73	1.85	2.81	1.97	2.00
C, мг/дм ³	33.29	12.43	5.39	7.67	7.49	2.04
Zn						
m_z	0.89	0.74	0.84	0.95	0.96	0.98
n_p	1.89	1.75	1.87	1.85	2.93	1.99
C, мг/дм ³	96.18	15.54	13.23	21.93	19.17	8.84
Pb						
m_z	0.89	0.75	0.84	0.88	0.96	0.98
n_p	1.75	1.73	1.86	1.96	1.98	2.02
C, мг/дм ³	53.8	19.8	7.18	17.54	26.03	3.79

На рис. 1-3 зображено динаміку забруднювальної хвилі важких металів в часі на ділянках між постами. На відстані 25,5 км від місця аварії максимальнє значення концентрації забруднених вод в процесі їх розбавлення становило: для міді 11.03.00 р. о 10:00 – 40.578 мг/дм³, для цинку 10.03.00 р. о 18:00 – 158.6 мг/дм³, для свинцю о 16:00 – 87.44 мг/дм³; мінімальнє для міді 10.03.00 р. о 16:00 – 27.69 мг/дм³, для цинку 11.03.00 р. о 10:00 – 23.92 мг/дм³, для свинцю о 4:00 – 37.89 мг/дм³; середнє для міді – 33.29 мг/дм³, для цинку – 96.18 мг/дм³, для свинцю – 53.8 мг/дм³. На відстані 50,5 км максимальнє значення для міді спостерігалось 11.03.00 р. о 12:00 – 15,9 мг/дм³, для цинку – 18.29 мг/дм³, для свинцю о 12:00 – 21.74 мг/дм³; мінімальнє для міді о 10:00 – 8.96 мг/дм³, для цинку – 12.79 мг/дм³, для свинцю о 10:00 – 17.86 мг/дм³; середнє для міді – 12.43 мг/дм³, для цинку – 15.54 мг/дм³, для свинцю – 19.8 мг/дм³. На відстані 85,6 км максимальнє значення для міді спостерігалось 12.03.00 р. о 8:00 – 33.86 мг/дм³, для цинку о 2:00 – 27.5 мг/дм³, для свинцю о 8:00 – 44.656 мг/дм³; мінімальнє для міді 12.03.00 р. о 0:00 – 0.26 мг/дм³, для цинку 11.03.00 р. о 10:00 – 0.47 мг/дм³, для свинцю 12.03.00 р. о 4:00 – 0.49 мг/дм³; середнє для міді – 5.39 мг/дм³, для цинку – 13.23 мг/дм³, для свинцю – 7.18 мг/дм³. На відстані 136,2 км максимальнє значення для міді



1 – м. Вішеу-Бистра – м. Сігеу-Мармаціей (Румунія); 2 – м. Сігеу-Мармаціей – м. Тячів (Румунія); 3 – м. Тячів – м. Хуст; 4 – м. Хуст – м. Тісабеч; 5 – м. Тісабеч – м. Вашарошнамень (Угорщина); 6 – м. Вашарошнамень – м. Захонь (Угорщина)

Рисунок 1 – Динаміка забруднювальної хвилі важких металів.

спостерігалось 12.03.00 р. о 8:00 – 32.86 мг/дм³, для цинку о 2:00 – 72.96 мг/дм³, для свинцю о 8:00 – 47.24 мг/дм³; мінімальне для міді 11.03.00 р. о 12:00 – 2.91 мг/дм³, для цинку – 1.73 мг/дм³, для свинцю – 2.84 мг/дм³; середнє для міді – 7,67 мг/дм³, для цинку – 21.93 мг/дм³, для свинцю – 17.54 мг/дм³. На відстані 219,4 км максимальнє значення для міді спостерігалось 12.03.00 р. о 6:00 – 8.9 мг/дм³, для цинку о 4:00 – 22.59 мг/дм³, для свинцю – 42.71 мг/дм³; мінімальнє для міді о 4:00 – 6.85 мг/дм³, для цинку о 8:00 – 17.09 мг/дм³, для свинцю – 20.31 мг/дм³; середнє для міді – 7.49 мг/дм³, для цинку – 19.17 мг/дм³, для свинцю – 26.03 мг/дм³. На відстані 308,8 км максимальнє значення для міді спостерігалось 12.03.00 р. о 6:00 і становило 5.19 мг/дм³, для цинку – 23.13 мг/дм³, для свинцю о 10:00 – 11.62 мг/дм³; мінімальнє значення для міді 12.03.00 р. о 18:00 – 1.23 мг/дм³, для цинку о 14:00 – 4.27 мг/дм³, для свинцю о 22:00 – 0.49 мг/дм³; середнє для міді – 2.04 мг/дм³, для цинку – 8.84 мг/дм³, для свинцю – 3.79 мг/дм³.

Висновки. Концентрація забруднювальних речовин у воді в процесі їх розбавлення згідно з нормативами якості природних вод для господарсько-питного і культурно-побутового водокористування перевищує ПДК для Cu на відстані 308,8 км від місця аварії (м. Захонь – р. Тиса) у 2 рази, для Zn – майже в 9 разів, для Pb – практично в 38 раз.

Згідно з нормативами якості природних вод, які використовуються для рибогосподарських цілей, концентрація забруднених вод після перемішування перевищує ПДК для Cu на відстані 308,8 км від місця аварії (м. Захонь – р. Тиса) у 204 рази, для Zn – в 884 рази, для Pb – практично в 38 раз [4].

Території з катастрофічним забрудненням повинні, з біологічної точки зору, бути засаджені рослинами, які протягом року нарощуватимуть якомога більшу біомасу. Прикладом такої рослини для наших умов може бути топінамбур або земляна груша. Для заплавних водойм та стариць – це рогіз та очерет. Ці рослини, особливо рогіз, ефективно використовують для доочистки побутових стічних вод.

Перевищення вмісту важких металів в р. Тиса спостерігається досить часто. Дані, що підтверджують це, були одержані ще у 1991 році. Причому навіть практично чисті ділянки характеризуються подекуди перевищенням гранично допустимих меж вмісту важких металів.

Але необхідно пам'ятати, що існують не тільки короткотермінові наслідки подібних аварій, але й довготривалі, які часто є навіть більш небезпечними.

Список літератури

1. Іваненко О.Г., Катинська І.В. Оцінка рівня забруднення ціанідами вод р. Тиса в наслідок аварійної ситуації // Теорія і практика сучасного природознавства. – 2005. – С.65-72.
2. Паламарчук М.М., Загорчевна Н.Б. Проблеми міждержавного регулювання забруднень трансграничних водотоків // Стратегічна панорама. – 2002. - № 1. – С. 135-142.
3. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши* / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 540 с.
4. Сахаев В.Г., Щербицкий Б.В. Справочник по охране окружающей среды. – Киев: «Будівельник», 1986. – 152 с.
5. <http://www.transform.ru/pages/question&answer/32sokolov/32sokolov.htm> (26.10.2006).

Расчет разбавления загрязненных тяжелыми металлами вод р. Тиса. Катинская И.В.

В статье приводится краткое описание аварийной ситуации, которая произошла 10 марта 2000 года на реке Тисе, проводится анализ динамики загрязняющей волны и расчет разбавления загрязненных тяжелыми металлами вод методом Фролова-Родзиллера.

Ключевые слова: *тяжелые металлы, коэффициент смешивания, кратность разбавления, концентрация, перемешивание.*

Calculation of waters dilutions are polluted with heavy metals the river of the Tisa. Katins'ka I.V.

The brief description of emergency situation, which happened on March, 10, 2000 on the river of the Tisa, is described in the article, the analysis of dynamics of pollution wave and calculation of waters dilutions polluted with heavy metals by the method of Frolova-Rodzillera is executed.

Keywords: *heavy metals, coefficient of mixing, multipleness of dilution, concentration, interfusion.*