

УДК 556.56.3.4

Осадчая Н.Н., Осадчий В.И., Зинец И.А., Набиванець Ю.Б., Артёменко В. А.

Украинский гидрометеорологический институт, г. Киев

ПОЛЕВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЫНОСА ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ТОРФЯНИСТЫХ ПОЧВ И ОЦЕНКА ИХ РОЛИ В ТРАНСПОРТИРОВАНИИ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА

Ключевые слова: *стоковая площадка; гуминовые кислоты; фульвокислоты; железо; термодинамическое моделирование.*

Введение. Питьевое водоснабжение в Украине обеспечивается преимущественно за счет ресурсов поверхностных вод. Среди них только р. Днепр обеспечивает питьеое водоснабжение для более 30 млн. человек. В пределах территории Украины сток р. Днепр зарегулирован в каскад из 6 водохранилищ. Сооружение каскада днепровских водохранилищ привело к изменениям химического и гидробиологического режимов реки. Верхнее Киевское водохранилище, из-за своего расположения, имеет функции главного барьера в каскаде, также оно является одним из источников питьевого водоснабжения для 4 миллионов жителей столицы Украины, города Киева. Киевское водохранилище имеет специфический химический состав воды: высокие концентрации органических веществ и значения цветности воды, повышенное содержание железа, высокую степень эвтрофикации, периодическое снижение концентраций кислорода до критических значений, приводящее к частым заморным явлениям.

Как отмечалось в наших предыдущих работах, значительное влияние на химический состав воды Киевского водохранилища оказывает р. Припять, формирующая 27 % водного стока Днепра [6, 7]. Региональные климатические изменения, наблюдающиеся в течение последних десятилетий, существенно повлияли на характеристики весеннего половодья р. Припять, вызвали увеличение стока зимней межени, что отразилось на показателях химического состава воды реки [3, 14]. Ввиду своего заболоченного бассейна, воды р. Припять ежегодно приносят в Киевское водохранилище более 13 км³ воды с высоким содержанием гумусовых веществ (ГВ). Органическое загрязнение воды, вызванное повышенным поступлением ГВ, усложняет проблему обеспечения качественной питьевой водой городов, для которых р. Днепр является основным источником питьевого водоснабжения. ГВ вносят значительные помехи в процесс водоподготовки, при обеззараживании воды, образуя вторичные канцерогенные хлорорганические соединения [12, 18].

Бассейн р. Припять является трансграничным. В Украине находится 57% его площади, в Беларуси – 43%. На украинской части бассейна Припяти расположены исток, верхнее течение и устьевая зона впадения реки в Киевское водохранилище. Несмотря на то, что наблюдения за гидрологическим режимом устьевой зоны были начаты в конце XIX в., имеющиеся ряды очень разрознены, неоднократно прерывались, посты меняли свою координатную привязку, а после Чернобыльской аварии в 1986 г., значительная часть информации стала носить ведомственный характер. Наблюдения за содержанием органических веществ гумусового

ISSN:2306-5680 *Hidrolohiiia, hidrokhimiiia i hidroekolohiia*. 2017. № 3 (46)

происхождения выполняются только в процессе реализации специализированных научных проектов.

В связи с вышесказанным, исследования особенностей эмиссии органических веществ с водой р. Припять, а также прогнозирование количественных характеристик их поступления в Киевское водохранилище являются актуальной задачей для управления водными ресурсами в бассейне Днестра, а также обеспечения надлежащего качества питьевой воды для населения Украины.

Цель работы – изучить особенности и установить количественные параметры выноса органических веществ гумусовой природы и железа с болотных угодий, покрытых торфом, а также оценить роль отдельных процессов, ответственных за миграцию железа с водным стоком реки.

Материалы и методы исследования. Исследования были проведены на территории экспериментальной базы Украинского гидрометеорологического института (УкрГМИ), расположенной в лесостепной зоне Украины на расстоянии 130 км от г. Киева. Экспериментальную площадку, размером 2 м² (2X1 м) обустроили на левобережном склоне долины р. Рось в пределах малого водосбора р. Богуславки. Площадку оконтуривал бетонный бортик высотой 10 см, который углублялся в почву на 100 см. Уклон площадки составлял 2°. Водоприемный блок находился в нижней части площадки на глубине 1 м. Стоковые трубы располагались на глубине около 10 см и возле водоудерживающего слоя. Это позволило физически разделить поверхностный и подповерхностный сток. Пробы воды отбирали в пластиковые емкости объемом 10 л. В летний период почвенный покров площадки был извлечен на глубину промерзания почвы 50 см. Образовавшаяся емкость была укрыта водоудерживающим слоем, на который плотно уложили торф, отобранный послойно квадратами 50X50 см в бассейне р. Припять. Доминирующая часть компонентного состава торфа - 96% - была представлена органическим веществом гумусовой природы, образовавшимся в результате разложения растительных остатков. Содержание основных фракций ГВ было следующим: гуминовые кислоты (КГ) - 696 мг/г, фульвокислоты (ФК) – 265 мг/г. Общий запас ГВ на площадке составил 1789 кг (1295 кг ГК и 494 кг ФК). Подготовленная таким образом площадка стояла до начала зимы. В холодный период года на ней был аккумулирован запас снега высотой около 1 м.

Эксперимент по моделированию стока в период снеготаяния. Эксперимент начался, когда повышение температуры воздуха привело к образованию стока. Пробы водного стока отбирали вручную в водоприемном блоке. Частота отбора проб зависела от интенсивности стока, а их объем должен был составлять не менее 2 л, что было продиктовано особенностями химического анализа. Пробы фильтровали через мембранный фильтр (0,45 мкм) и помещали в холодильник.

Изложение основного материала исследования.

Водный сток. В процессе снеготаяния был сгенерирован водный сток, наблюдавшийся 292 часа до полного истощения снегового запаса (рис. 1). Поверхностный сток отсутствовал, а объем подпочвенного составил 473 л, что соответствовало слою стока 237 мм. Как известно, в болотных массивах формирование дождевых паводков и весеннего половодья происходит преимущественно под влиянием фильтрационного движения атмосферных осадков через активный слой торфа. Торф, используемый на экспериментальной площадке, практически полностью состоял из продуктов гумификации органических остатков (96%). Коллоидно-дисперсные свойства ГВ обуславливают высокую влагоемкость торфа, которая может достигать 2000%. Иными словами, торф может удерживать в 20 раз больше влаги по сравнению с его собственной сухой массой [14].

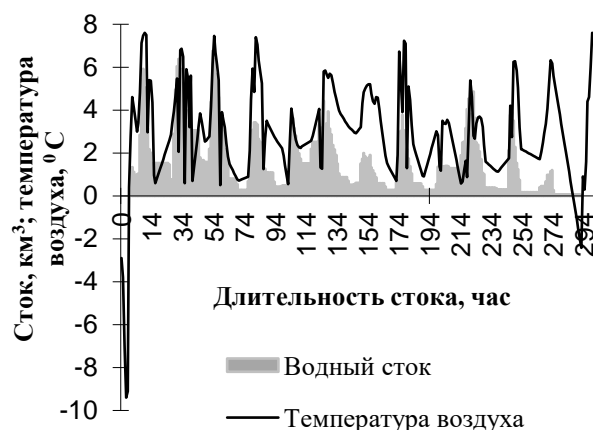


Рис. 1. Динамика температуры воздуха и объема водного стока в процессе снеготаяния на малой стоковой площадке

Высокая степень гидрофильности торфа связана с доминированием в составе ГВ активных полярных карбоксильных COOH и гидроксильных OH групп, обуславливающих склонность коллоидных частиц к ионообменным реакциям.

Характерно, что коэффициент соотношения суммарного стока к суммарной температуре воздуха (R) со временем снижался (рис. 2). Торф чрезвычайно чувствителен к смене влажности. Его водоотдача не является постоянной характеристикой, а в сильной степени зависит от условий предварительного насыщения водой. На начальной стадии увлажнения торфяной залежи значительная часть воды удерживается капиллярными силами в порах и трещинах твердого скелета торфа, что обеспечивает достаточно высокую водоотдачу торфяной массы. Это наблюдалось первые 3-е суток формирования стока. В условиях продолжительного увлажнения торфяной массы увеличивается доля физико-химической влаги, связанной с коллоидными частицами, в связи, с чем водоотдача торфа уменьшилась.



Рис. 2. Изменение отношения суммарного стока к суммарной температуре воздуха (R) в процессе формирования водного стока

Эмиссия гумусовых веществ. Водный сток стимулировал вымывание из толщи торфа ГВ. Среди двух исследованных нами фракций ГВ в эмиссионном стоке доминировали ФК, что характерно для природных вод. Концентрации ГК в воде стока варьировали в пределах 12–44 мг/дм^3 , ФК – 144–443 мг/дм^3 . Известно, что растворимость ГВ напрямую зависит от размеров и конфигурации их молекулы [10].

Несмотря на общие принципы строения ГВ, в центре молекулы которых находится ароматическое ядро, окруженное периферийными алифатическими цепями углеводного и полипептидного состава, между молекулами ГК и ФК есть существенные индивидуальные различия. Они заключаются в соотношении ароматических и периферийных алифатических структур, а также в различном содержании функциональных групп (преимущественно карбоксильных и гидроксильных). Большая по сравнению с ГК подвижность и реакционная способность ФК обусловлена их меньшими молекулярными массами и более высоким содержанием функциональных групп. В составе ГК соотношение ароматического и алифатического углерода выше по сравнению с ФК, а содержание основных функциональных групп значительно меньше [19]. Между концентрациями ГВ в подпочвенном стоке и расходами воды не найдено сколько-нибудь значимой зависимости. Это связано с турбулентно-диффузионным характером поступления ГВ и детально описано в нашей предыдущей работе на примере односуточного стока ГВ [15]. В процессе взаимодействия твердой фазы грунта и водного стока схематически можно выделить несколько фаз. На первой фазе возрастание расходов воды сопровождается увеличением концентраций растворимых веществ. Вследствие их диффузии из почвенного покрова до достижения равновесного состояния между контактирующим слоем почвы и водой. На второй фазе наблюдается динамическое промывание контактирующего слоя, когда возрастание расходов воды не отражается на концентрациях растворенных веществ в стоке. И на третьей фазе, когда водный сток достигает нового горизонта почвы, содержание транспортируемых веществ в водах стока снова возрастает вследствие возникшего градиента концентраций. Эта фаза обычно наблюдается на нисходящей ветви гидрографа стока. В результате последовательной смены перечисленных фаз, одним и тем же расходам воды могут соответствовать разные концентрации растворенных веществ.

В отличие от концентраций, вынос ГК и ФК с водосборной территории прямо зависит от объема водного стока (рис. 3). Коэффициенты корреляции между водным стоком и указанными компонентами составили 0,91 и 0,97, соответственно.

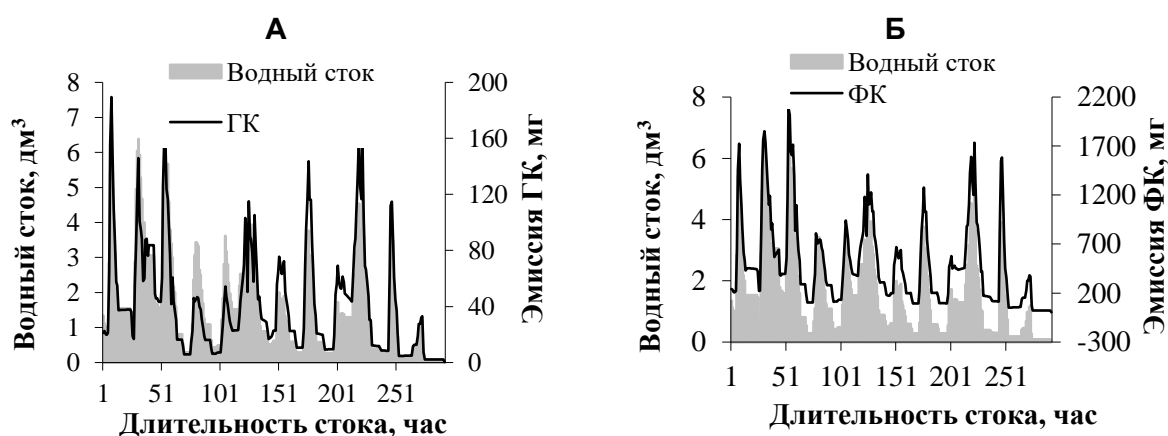


Рис. 3. Эмиссия ГК (А) и ФК (Б) из слоя торфа глубиной 50 см слоя в процессе снеготаянья

Как следует из двойных интегральных кривых ГК, ФК и водного стока, растворение первых является гомогенным процессом. Напротив, некоторые переломы наблюдаются на двойной интегральной кривой ГК. В связи с этим нами было проведено дополнительное лабораторное исследование условий и

границных пределов растворимости ГК в воде с использованием препарата ГК. Соотношение твердой и жидкой фазы в эксперименте составляло 1: 100. Полученные результаты показали, что при контакте ГК с водой в растворенную фазу может переходить не более 1,8% массовой доли ГК.

Процесс растворения ГК в значительной мере зависел от физико-химических условий среды (рис. 4). Увеличение ионной силы раствора до $\mu = 0,01$ в результате реакции замещения ионов водорода на ионы щелочных металлов повышало долю растворенных ГК до 2,2%. Дальнейшее увеличение минерализации раствора ($\mu = 0,02$) из-за роста коэффициента активности привело к уменьшению растворения ГК, часть которых снизилась до 1,6%. В кислых условиях среды ГК практически нерастворимы. Константа диссоциации ГК варьирует в пределах $pK = 4,8-5,02$ [12]. В кислой среде равновесие диссоциации ГК сдвинуто в сторону недиссоциированных форм, количество ионов, принимающих участие в ионных взаимодействиях, невелико. В условиях, когда pH воды $> pK$, в составе ГК начинают преобладать их диссоциированные формы и растворимость ГК возрастает. Растворения ГК в щелочных условиях происходят в два этапа, что связано с участием в растворении сначала карбоксильных, а далее гидроксильных групп. Кроме того, в щелочной среде молекула ГК раскручивается, приобретает более линейную структуру. Результат - большее количество функциональных групп вступает в ионные взаимодействия.

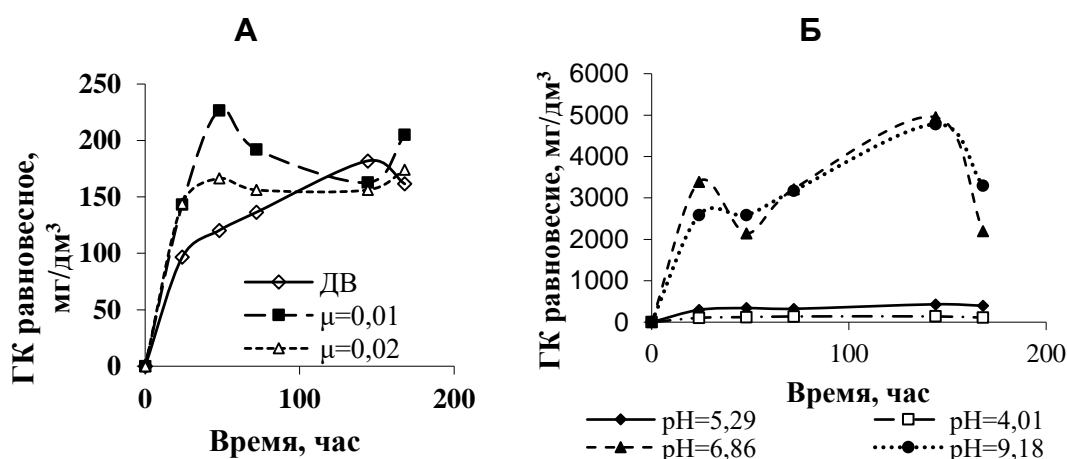


Рис. 4. Зависимость растворимости гуминовых кислот (ГК) от (А) ионной силы (μ) и (Б) pH раствора. ДВ – дистиллированная вода.

Изучение молекулярно-массового распределения растворенных форм ГК показало, что в их составе преобладают более низкомолекулярные фракции (молекулярная масса $< 0,25-5$ кДа), содержание которых составляет около 60%. В работе [1], выполненной для ФК, также отмечается уменьшение растворимости соединений ФК с увеличением их молекулярных масс.

Эмиссия железа. Одним из основных компонентов заболоченных массивов северной части Украины является железо, содержание которого достигает 1,7% минеральной составляющей торфа. В связи с этим большое внимание в нашей работе было уделено исследованию эмиссии Fe из толщи торфа.

Экспериментальные данные показали, что динамика железа в талых водах во многом определяется как водным стоком, так и ФК (рис. 5). Значения соответствующих коэффициентов корреляции составили 0,89 и 0,86.

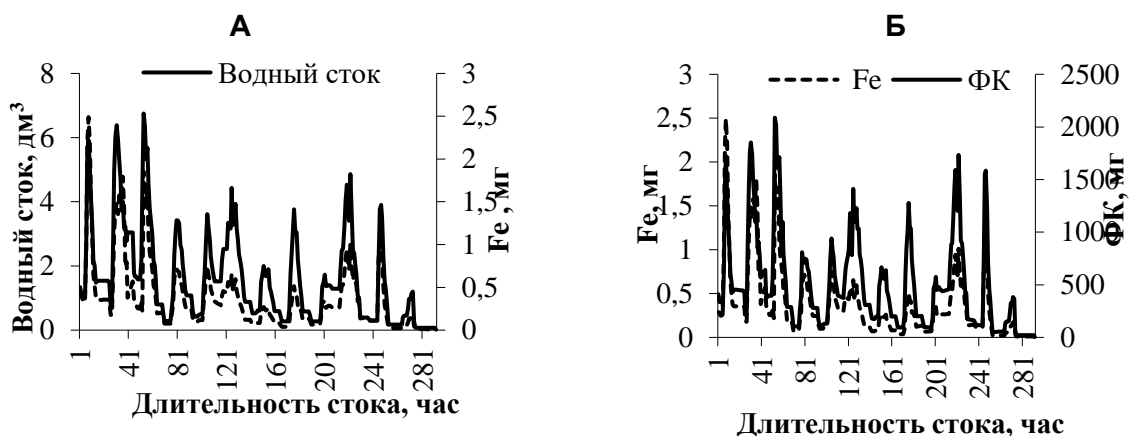


Рис. 5. Хронологический график эмиссии железа и водного стока (А), эмиссии железа и ФК (Б) с экспериментальной площадки, покрытой 50 см слоем торфа, во время снеготаяния

Железо относится к весьма нестойким элементам в поверхностных водах. Подобно другим металлам Fe^{3+} подпадает под действие процесса гидролиза с образованием малорастворимого соединения $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$. Его гидролиз начинается уже в кислой среде с доминированием формы $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, а при pH более 6,5 наблюдается практически полный гидролиз металла с образованием малорастворимой формы $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$. При pH=8 количество растворенного железа Fe^{3+} , уравновешенного с гидроксидом $\text{Fe}(\text{OH})_3^0$, не превышает 0,2 мкг/дм^3 . В реальных же водных экосистемах, концентрации растворенного железа значительно выше. В частности, в воде смоделированного нами стока концентрация железа достигала 0,62 мг/дм^3 . Указанное явление обусловлено процессом комплексообразования, конкурирующего с гидролизом и повышающим миграционную способность железа. Так, в [16] показано, что в водохранилищах Днепра железо находится преимущественно в виде комплексных соединений с органическими лигандами. Доминирующими лигандами органической природы, участвующими в процессе комплексообразования, являются ГК и ФК. Вследствие существенной разницы их концентраций в природных водах преобладают комплексные соединения металлов с последними.

Сосуществующие формы железа в сточных водах были исследованы с помощью термодинамического подхода с использованием модели MINTEQA2, построенной на принципе константы равновесия. Базы данных модели были модифицированы в связи с отсутствием констант стабильности для железа и ГВ [17]. Трудность заключалась в том, что константы стабильности металл-органических комплексов, идентифицированы при определенных значениях pH, и являются условными. Общеизвестным является тот факт, что ассоциация приводит к увеличению средней молекулярной массы растворенных ГК с возрастанием pH. Таким образом, константы стабильности ГК возрастают при увеличении pH, вызывающих структурные изменения ГК, когда многие поверхностные функциональные группы действуют в качестве дополнительных центров связывания.

Константы стабильности фульватных комплексов с железом, как отмечено в литературе, были получены для pH=5. Однако, это значение pH не является типичным для поверхностных вод. Для трансформации значений констант стабильности, соответственно типичным для поверхностных вод pH, был

использован следующий методический подход. Способности к комплексообразованию большинства металлов (как это было показано для ЭДТА комплексов) зависят от их ионного потенциала. Это позволило нам разработать уравнение и прогнозировать константы стабильности комплексов ГВ на основании, по меньшей мере, одной экспериментальной константы [16]. Расчет для остальных значений pH был сделан согласно уравнения: $\lg\beta_{1(c)} = 0.0667 \text{ pH}^2 - 0.033 \text{ pH} + 5.5$. Полученные константы стабильности представлены в табл. 1.

Таблица 1. Константы стабильности комплексных соединений железа с ФК при различных pH

pH	Константа стабильности, $\lg\beta_{1(c)}$								* $\lg\beta_{1(c)}$ - экспериментальная условная константа стабильности
	3	4	5	6	7	8	9	10	
$[\text{Fe}^{3+}\text{-FA}]^+$	6,0	19,1	7,0*	7,7	8,5	9,5	10,6	11,8	
$[\text{Fe}(\text{OH})\text{FA}]^0$	19,1	19,2	20,1*	20,8	21,6	22,6	23,7	24,9	

Входной информацией для проведения термодинамического моделирования служили данные химического состава подпочвенного стока, сформированного на исследуемой стоковой площадке в период снеготаянья. Расчеты выполнены для температуры воды 5°С, pH=7,6. Содержание ГК и ФК составляло соответственно 13 и 288 мг/дм³. Концентрации железа изменялись от 0,1 до 9,0 мг/дм³.

Полученные результаты показали, что независимо от исследуемых концентраций, железо в водной фазе практически полностью (99,8–100%) находится в составе гидроксофульватных комплексных соединений. В нейтральных и слабощелочных условиях среды, комплекс $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, образовавшийся в результате гидролиза, реагирует с ФК с последующим образованием хорошо растворимых гидроксофульватных комплексов. Указанный процесс значительно увеличивает миграционную способность железа в водных экосистемах. В пределах исследуемого диапазона концентраций Fe занимает 15–62% фульватных лигандов.

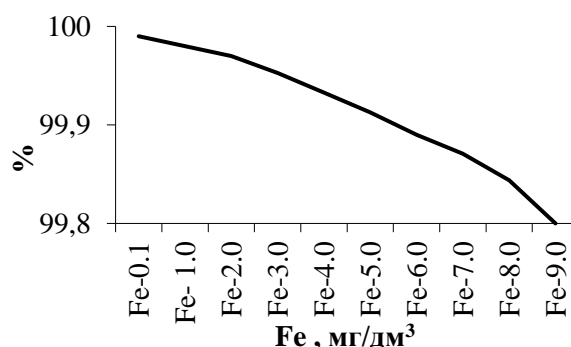


Рис. 6. Формы нахождения железа в воде подпочвенного стока с торфяной залежи

Методом термодинамического моделирования нами были установлены граничные пределы концентраций растворенного железа для условий поверхностных вод Украины (рис. 7). Моделировались формы миграции железа в концентрации 2 мг/дм³ в диапазоне pH=6,0–9,5 при вариабельности концентраций ФК от 2,5 мг/дм³ до 30 мг/дм³.

Из рис. 7 следует, что при условии pH = 7 и в пределах диапазона ФК равно 10–30 мг/дм³, в растворе может быть от 0,35 до 1,95 мг/дм³ железа. При повышении pH к 8,0, количество растворенного Fe снижается до 0,1–0,8 мг/дм³. Увеличение значения pH приводит к удалению железа из раствора из-за гидролиза.

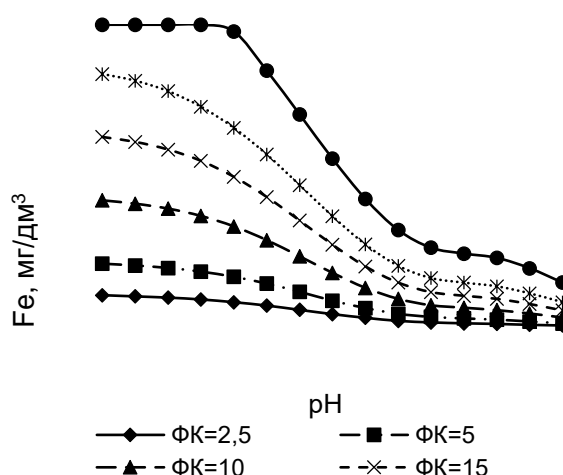


Рис. 7. Пределы миграции железа (2 мг/дм^3) в растворенном состоянии при условии изменения pH в диапазоне 6,0–9,5 и концентраций ФК – 2,5–30,0 мг/дм^3

Поступление гумусовых веществ и железа с территории водосбора р. Припять. Для выполнения прогнозных оценок поступления в Киевское водохранилище органических веществ и железа с водами р. Припять предложен следующий метод. Экспериментальные площадки предоставляют информацию о роли отдельных факторов. Существенным недостатком является то, что гомогенный характер ландшафта не позволяет экстраполировать их результаты на уровень всего водосбора, где проявляется совокупный эффект различных процессов на химический состав воды.

На территории бассейна р. Припять всего выделяют 15 различных ландшафтных комплексов [11]. Несмотря на это, для оценки поступления органических веществ с ее водосбора с высокой надежностью могут быть использованы результаты моделирования выноса веществ с торфяной залежи. Это предположение базируется на следующих фактах. Заболоченность территории бассейна Припяти достаточно высока, площадь болот в естественном состоянии составляет 6,8 тыс. км^2 , а вместе с осушенными ареалами она достигает более 16,8 тыс. км^2 (около 15 %). Районы заболачивания относятся к местам с формированием особого типа вод, имеющих наибольшие среди водных объектов концентрации органических веществ, высокое содержание биогенных элементов, тяжелых металлов, в первую очередь, железа. Участвуя в питании поверхностных водотоков, болотные воды непосредственно влияют на химический состав рек, причем это влияние часто бывает гораздо шире самого региона заболачивания [9]. По нашим данным, влияние заболоченных территорий бассейна р. Припять прослеживается до устьевых участков Днепра [6, 7]. Таким образом, доминирующее влияние на вынос органических веществ и железа в бассейне р. Припять будут оказывать заболоченные территории. Влияние других ландшафтов будет минимальным. Водный сток, сформированный на малой стоковой площадке с торфяным покрытием, составил 237 мм, что практически соответствовало значению исторического максимума в бассейне р. Припять (272 мм – в 1845 г.). Таким образом, был охвачен весь возможный диапазон изменения водности. Как известно, концентрации растворенных веществ зависят от показателей водного стока. Для учета этих отличий, был использован метод разделения водного стока на интервалы, разработанный Агентством по охране окружающей среды США [11]. В соответствии с процентом превышений интервалы были разделены на: очень высоководные (<10%), высоководные (10-40%), средние по водности – 40-60%,

маловодные – 60-90%, очень маловодные > 90%. В связи с тем, что гидрологические наблюдения в устьевой области Припяти не имели систематического характера, кривая продолжительности стока была построена для верхней станции наблюдения (п. Мозырь), где наблюдения были начаты в 1881 г. Характеристики стока для замыкающего створа в г. Чернобыль были пересчитаны согласно [2]. На гидрографе стока экспериментальной площадки выделяли часть, соответствующую значениям слоя стока отдельных интервалов водности. Для каждого из интервалов были рассчитаны средневзвешенные концентрации ГК, ФК и железа (табл. 2).

Таблица 2. Показатели слоя стока, средних концентраций ГК, ФК и железа для различных условий водности р. Припять, створ г. Чернобыль

Интервал стока воды	Процент превышения, Р	Слой стока, мм	ГК, мг/дм ³	ФК, мг/дм ³	Fe, мг/дм ³
Очень высоководный	<10%	237	25,8	304,5	0,22
Высоководный	10-40%	151	23,3	289,0	0,24
Средний по водности	40-60%	114	23,6	284,0	0,30
Маловодный	60-90%	88	23,9	280,9	0,31
Очень маловодный	>90%	61	22,9	278,9	0,33

На основании представленных данных для любого интервала времени (день, месяц, сезон, год) можно получить значения выноса исследуемых веществ по зависимости:

$$\text{Вынос} = S_{\text{болот}} \cdot \text{слой стока} \cdot C,$$

где Вынос – вынос веществ за исследуемый период времени; $S_{\text{болот}}$ – площадь болот; слой стока – слой стока заданной обеспеченности, мм; C – концентрации веществ.

Результаты расчета годового поступления ГК, ФК и железа в Киевское водохранилище с водами р. Припять в маловодный, средний по водности и многоводный годы (табл. 3) хорошо согласуются с аналогичными характеристиками, полученными на основании натурных наблюдений [8].

Таблица 3. Показатели годового выноса ГК, ФК и железа с водами р. Припять

Интервал стока воды	ГК, тыс. т/год	ФК, тыс. т/год	Fe, т/год
Маловодный год	9,7	119,2	90,8
Средний по водности год	17,7	213,8	195,5
Многоводный год	32,2	379,5	376,1

Выводы. Полевой эксперимент, выполненный на малой стоковой площадке, проводился с целью изучения поступления органических веществ и железа с торфяной залежи глубиной 50 см в период весеннего снеготаяния. В процессе снеготаяния наблюдался подпочвенный сток высотой 237 мм, образованный согласно механизму избытка насыщения. С увеличением продолжительности увлажнения торфяной массы интенсивность стока уменьшилась.

Моделирование весеннего стока показало более интенсивный приток растворенных ФК по сравнению с ГК. Концентрации ГК в процессе стока изменялись в пределах 12–44 мг/дм³, тогда как минимальные и максимальные

значения содержания ФК превысили их практически на порядок и составил, 144–443 мг/дм³, соответственно. Результаты модельного распределения ГК в системе «твердая фаза – вода» показали, что при контакте ГК с водой в растворенную фазу может переходить не более 1,8% массовой доли ГК. Растворения ГК происходит в два этапа, что отвечает последовательному участию карбоксильных и гидроксильных групп. Эмиссия ГВ с экспериментальной площадки зависела от показателей водного стока. Эмиссия Fe с заболоченных территорий определялась водным стоком и присутствием органических веществ. Геохимические условия болот существенно повышают миграционную способность железа за счет его связывания в прочные комплексные соединения с ГК. В речную сеть Fe поступает в виде растворимых гидроксофульватных комплексов. Будучи одним из наиболее распространённых в земной коре элементом, Fe не занимает все потенциальные центры связывания ГВ, часть из которых остается свободными для взаимодействия с другими металлами. Расчёты, выполненные методом термодинамического моделирования, показали, что величина pH и концентрация ФК являются основными факторами, определяющими миграцию железа в растворенной форме. Предложен метод расчета выноса ГВ и Fe с водосборной площади р. Припяти при различных условиях водности.

Список литературы

1. Варшал Г. М., Кошечева И. Я., Сироткина И. С. и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов. Геохимия, 1979. №4. С. 598-607.
2. Горбачова Л. О., Христюк Б. Ф. О водном стоке р. Припять в постчернобыльский период. УкрНИГМИ, 2001. С.147-153.
3. Гребінь В. В. Сучасний гідрологічний режим верхів'я Прип'яті та його прогнозні зміни / Гідроекосистеми заповідних територій верхів'я Прип'яті під впливом кліматичних змін. Під. ред. В. Д. Романенка, С. О. Афанасьєва, В. І. Осадчого. 2013. С. 32-68.
4. Лиштваев И. И., Круглицкий Н. Н., Третинник В. Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Наука и техника, 1979. 263 с.
5. Набиванець Б. Й., Осадчий В. І., Осадча Н. М., Набиванець Ю. Б. Аналітична хімія поверхневих вод. К. : Наук. Думка, 2007. 455 с.
6. Осадчая Н. Н., Осадчий В. И. К вопросу о загрязнении вод днепровского каскада органическими веществами. Вопр. химии и хим. Технологии, Спец. Выпуск, 2002. № 5. С. 250-254.
7. Осадчая Н. Н., Осадчий В. И. Оценка выноса растворенных органических веществ гумусовой природы со стоком р. Припять. УкрНИГМИ, 2001. Вып. 249. С. 161–177.
8. Осадча Н. М., Осадчий В. І. Стік розчинених гумусових речовин з басейну Прип'яті: розрахунок, чинники, річний розподіл. Український географічний журнал, 2002. № 1. С. 51–57.
9. Осадча Н. М., Осадчий В. І. Хімічний склад основної водойми у межах Національного природного парку «Прип'ять – Стохід» / Гідроекосистеми заповідних територій верхів'я Прип'яті під впливом кліматичних змін. Під. ред. В. Д. Романенка, С. О. Афанасьєва, В. І. Осадчого. 2013. С. 74-116.
10. Попов А. И. Гуминовые вещества. Свойства, строение, образование / под ред. Е. И. Ермакова. СПб. : Изд-во С.-Петерб.ун-та, 2004. 248 с.
11. Управление трансграничным бассейном Днепра: Суббассейн реки Припять / под ред. А. Г. Ободовского, А. П. Станкевича, С. А. Афанасьєва. 2012. 448 с.
12. Хільчевський В. К., Осадчий В. І., Курило С. М. Основи гідрохімії: підручник. К. : Ніка-Центр, 2012. 312 с.
13. An approach for using load duration curves in the development of TMDLs. (2007) Technical Report EPA 841-B-07-006 US Environmental Protection Agency.
14. Moore P., Bellamy D. Peatlands. Springer-Verlag. 1974.
15. Osadcha N., Lutkovsky V. Simulation of humic substances diffuse runoff during a snowmelt event at the experimental plot scale. Die Bodenkultur Journal for Land Management, Food and Environment, 2013. № 64 (3-4), P. 87-94.
16. Osadchy V., Nabyvanets B., Linnik P., Osadcha, N., Nabyvanets Yu. Processes Determining Surface Water Chemistry. Springer, 2016.
17. Osadchy V., Osadcha N., Nabyvanets Yu. Modelling of trace metal migration forms in water of the Dnieper reservoirs. Ekologija (Vilnius), 2003. N 2. P.63–67.
18. Radlinger G., Heumann K. Determination of halogen species of humic substances using HPLC/ICP-MS coupling. Fresenius' J. Anal.Chem. 1997. № 359, P. 430–433.
19. Sposito G. The Thermodynamics of Soil Solution. Oxford Clarendon Press, 1981.

Полеві експериментальні дослідження виносу гумусових речовин з торф'янистих ґрунтів і оцінка їх ролі в транспортуванні розчинених форм заліза

Осадча Н.М., Осадчий В. І., Зінець І. А., Набиванець Ю. Б., Артеменко В. А

Виконано натурний експеримент по транспортуванню гумусових речовин і розчиненого заліза з водозбірної площі у весняний період. Дослідження виконані на малому стоковому майданчику (2Х1м), заповненому торфом на глибину 50 см. У процесі сніготанення було сформовано виключно підповерхневий стік. Отримано значення характеристик розподілу двох основних фракцій гумусових речовин - гумінових кислот і фульвокислот - між твердою фазою торфу і водним стоком. Показано, що процес комплексоутворення з фульвокислотами істотно розширює межі міграції заліза в розчиненій фазі. Методом термодинамічного моделювання встановлено, що величина рН води і концентрація фульвокислот є лімітуючими чинниками для знаходження заліза в розчиненому стані. Запропоновано спосіб прогнозування емісії гумусових речовин і заліза з водним стоком р. Прип'ять (Україна).

Ключові слова: стокова площадка; гумінові кислоти; фульвокислоти; залізо; термодинамічне моделювання.

Полевые экспериментальные исследования выноса гумусовых веществ из торфянистых почв и оценка их роли в транспортировании растворенных форм железа

Осадчая Н. Н, Осадчий В. И., Зинец И. А., Набиванець Ю.Б., Артёменко В. А.

Выполнен натурный эксперимент, позволивший изучить поступление гумусовых веществ и растворенного железа с водосборной площади в период снеготаяния. Исследования выполнены на малой стоковой площадке (2Х1м), заполненной торфом на глубину 50 см. В процессе снеготаяния на площадке сформировался исключительно подповерхностный сток. Получены значения характеристик распределения двух основных фракций гумусовых веществ – гуминовых кислот и фульвокислот - между твердой фазой торфа и водным стоком. Показано, что процесс комплексообразования с фульвокислотами существенно расширяет пределы миграции железа в растворенной фазе. Методом термодинамического моделирования установлено, что величина рН воды и концентрация фульвокислот являются лимитирующими факторами для миграции железа в растворенном состоянии. Предложен способ прогнозирования эмиссии гумусовых веществ и железа с водным стоком р. Припять.

Ключевые слова: стоковая площадка; гуминовые кислоты; фульвокислоты; железо; термодинамическое моделирование.

Field Experimental Studies of the Leaching of Humic Substances from the Peat Soils and Estimation of their Role in Dissolved Iron Transportation

Osadcha N., Osadchyi V., Zinets I., Nabyvanets Y., Artemenko V.

A field experiment was conducted on a small runoff plot to study the removal of organic substances and iron from the peat layer 50 cm deep during spring season. During snowmelt a saturation excess mechanism of runoff generation was observed, which produced a subsurface runoff 237 mm deep. The intensity of the runoff decreased with increasing duration of the peat mass moistening. Spring simulations showed more intensive removal of dissolved FA than HA. The concentration of HA in the runoff ranged within 12-44 mg/l, while the minimum and maximum values of FA content exceeded them nearly by an order of magnitude and amounted to 144-443 mg/l. The results of model distribution of HA in the solid-water system showed that not more than 1.8% of HA mass fraction is dissolved. HA dissolution occurs in two stages, featuring sequential involvement of carboxyl and hydroxyl groups. The rate of HA emission from the experimental plot depended on the performance of water runoff.

The rate of iron emission from wetlands was determined by water runoff and the presence in it of organic substances. Geochemistry of wetlands significantly improves migration properties of iron due to its binding into strong compounds with humic acids. Iron enters the river in the form of soluble hydroxy-fulvate complexes. Being one of the most common elements in the earth's crust, iron does not engage all HA potential binding sites, some of which are free to interact with other metals. Calculations using thermodynamic modeling showed that pH and FA concentration are the main factors determining the migration of dissolved iron. A methodology has been proposed to calculate the removal of HA and iron from the catchment area of the Pripjat River under various water content conditions.

Keywords: plot scale; humic acids; fulvic acids; iron; thermodynamic modeling.

Надійшла до редколегії 29.04.2017