ЗАГРЯЗНЕНИЕ МАРГАНЦЕМ РЕК ЧУВАШСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

В статье проанализирована информация о состоянии рек Чувашской Республики и выявлены приоритетные загрязнители, в число которых входит марганец. Рассмотрены техногенные и природные источники поступления марганца в водные объекты. Загрязнение марганцем малых рек Чувашии обусловлено природными особенностями местности, высоким содержанием в воде органических соединений, заболачиванием пойм малых рек и повышенной кислотностью лесных почв.

Введение

конец XX века перед мировым сообществом встал ряд глобальных экологических проблем, к числу которых относится загрязнение пресных вод. Особенно остро стоит проблема состояния малых рек. В пределах Чувашской Республики полностью или частично протекает 2356 рек и ручьев общей протяженностью 8650 км. Все они относятся к Волжскому бассейну.

Водный режим малых рек отличается устойчивой, но низкой водностью в межень и высокой в половодье. Устойчивая межень их формируется, в основном, водами подземного питания. Расходы воды в межень, как правило, не превышают 1,0 м³/сек. Только в среднем течении рек Большой Цивиль и Кубня, а также в нижнем течении рек Бездна и Киря расход воды составляет 1-3 м³/сек [1].

Согласно опубликованным данным по уровню загрязненности в 2007-2008 гг. реки Чувашии относятся к 4-6 классам качества воды (от загрязненных до очень грязных) [2]. Среди загрязнителей лидером является марганец, далее следуют медь, железо, алюминий, реже фенолы и цинк. Кроме того, качество воды не соответствует нормативам по величине БПК5 и ХПК. Кислородный режим удовлетворительный.

Марганец относится к группе тяжелых металлов. Предельно допустимые концентрации в водоемах культурно-бытового и хозяйственно-питьевого водоснабжения — 0,1 мг/л, в водоемах рыбохозяйственного назначения — 0,001 мг/л.

Л.И. Мухортова*,

кандидат технических наук, доцент кафедры Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов химикофармацевтического факультета, ФГОУ ВПО Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова

П.М. Лукин,

доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов химикофармацевтического факультета, ФГОУ ВПО Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова



В биосфере марганец играет ванную роль. Он способствует утилизации СО2 растениями, чем повышает интенсивность фотосинтеза, участвует в процессах восстановления нитратов и ассимиляции азота растениями. Марганец способствует переходу активного двухвалентного железа в трехвалентное, что предохраняет клетки от отравления и ускоряет рост организмов. В организме человека марганец активно влияет на обмен белков, углеводов и жиров. Суточная потребность человека в марганце составляет 5,0-10,0 мг. Организмы страдают как от недостатка марганца, так и от его избытка. Соединения марганца относятся к числу сильных протоплазматических ядов. Они действуют на центральную нервную систему, вызывая в ней органические изменения, поражают почки, легкие, органы кровообращения [3]. На рис. 1 представлено ранжирование рек Чувашии в зависимости от содержания марганца в 2008 г.

Из *рис.* 1 видно, что наименее загрязнены марганцем реки Волга и Сура, а наиболее – р. Киря. В 2005-2006 гг. содержание марганца в воде рек Чувашии несколько варьировалось, но общая тенденция сохранялась.

Загрязнение р. Волга в пределах Чувашской Республики (Чебоксарское водохранилище)



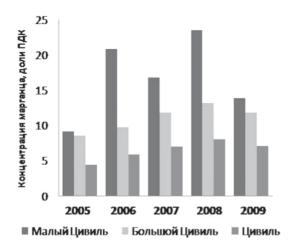
^{*} Адрес для корреспонденции: mlimait@rambler.ru

происходит за счет трансграничного переноса с вышележащих субъектов Российской Федерации. Отсутствие самоочищающей способности водохранилища, наличие большого количества мелководий способствуют накоплению различных загрязнителей в приплотинном отделе водохранилища, усилению процессов загрязнения донных отложений. Частично в этом играет роль и отсутствие системы очистки ливневых стоков городов Чебоксары и Новочебоксарск. Р. Сура, протекающая по западной части Чувашии, в большей части загрязняется межсубъектным переносом загрязняющих веществ с территорий Пензенской, Ульяновской, Нижегородской областей и Республики Мордовия. В пределах Чувашской Республики основными источниками загрязнения реки являлись ПУ «Водоканал» городов Алатырь, Шумерля и Ядрин.

Большое значение для республики имеет р. Цивиль - правый приток Волги. Цивиль является самой крупной рекой, протекающей только в пределах Чувашской Республики. В бассейне р. Цивиль расположена четвертая часть территории Чувашии. Река пересекает возвышенное Чувашское плато, сильно изрезанное овражно-балочной и речной сетью. Территория бассейна реки имеет не только глубокую, но и очень густую (до 2 км/км²) эрозионную сеть. Длина реки 172 км, водосборная площадь 4,69 тыс. км². На качество воды в р. Цивиль влияют промышленные и сельскохозяйственные предприятия г. Новочебоксарск, Вурнарского, Канашского, Красноармейского, Шумерлин-

Рис.1. Ранжирование рек Чувашии по степени загрязнения марганцем в 2008 г.





↑ *Puc.2*. Содержание марганца по годам в реках Цивиль, Малый Цивиль и Большой Цивиль.

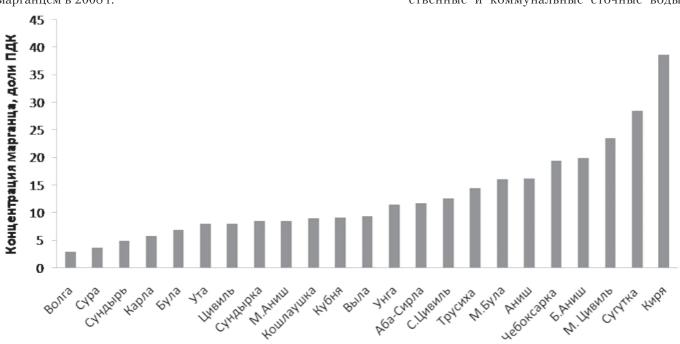
ского, Цивильского и Чебоксарского районов [4].

Река Цивиль образована слиянием рек Большой и Малый Цивиль в 2 км северовосточнее г. Цивильск. По уровню загрязнения марганцем приоритетной является р. Малый Цивиль (рис. 2)

Р. Киря (правый приток р. Сура) протекает по лесным массивам Ибресинского и Порецкого районов. Река загрязняется стоками предприятий этих районов. Длина реки 91,2 км, водосборная площадь 820 км².

Загрязнение малых рек в пределах г. Чебоксары (Сугутка, Трусиха и Чебоксарка) происходит преимущественно за счет ливневых стоков с селитебных территорий и промышленных предприятий.

Антропогенные пути поступления марганца в окружающую среду включают производственные и коммунальные сточные воды





и выбросы в атмосферный воздух. В 2008 г. государственный статистический отчет об использовании воды по форме 2-ТП (водхоз) представили 525 водопользователей. Объем сточных вод, сброшенных в поверхностные водные объекты и имеющие загрязняющие вещества, составил 122,65 млн м³. Вместе со сточными водами в водные объекты поступило 173,3 тыс. т загрязняющих веществ, но марганец отсутствует в сточных водах предприятий и коммунальных хозяйств [5].

Подпитка рек из подземных источников не оказывает большого влияния на загрязнение их марганцем. По данным Управления Роспотребнадзора по Чувашской Республике приоритетными загрязнителями воды подземных источников являются железо, бор и сульфаты, что обусловлено природными особенностями [6].

В атмосферу марганец поступает от выбропредприятий черной металлургии, машиностроения и металлообработки, цветной металлургии и многочисленных мелких источников, например, от сварочных работ. В Чувашии марганец содержится в выбросах ОАО «Агрегатный завод» и ОАО «Промтрактор». В атмосферном воздухе гг. Чебоксары и Новочебоксарск зафиксированы единичные случаи содержания марганца на уровне ПДК $_{\rm MP}$ 0,01 мг/ $_{\rm M}$ при фоновой концентрации марганца в атмосферном воздухе 0.77 мкг/м^3 . По данным $\Phi \Gamma \text{У}3 \text{ «Центр}$ гигиены и эпидемиологии в Чувашской Республике» в пробах атмосферного воздуха других городов и населенных пунктов республики не установлено превышение содержания тяжелых металлов [6].

Поступающий в атмосферу марганец является составляющей промышленной пыли. Он мигрирует в окружающей среде с частичками пыли и осаждается в радиусе до 2 км от источника выброса. Следовательно, марганец из атмосферного воздуха может загряз-

нять р. Волга и малые реки г. Чебоксары, но вероятность загрязнения водных объектов в других районах республики невелика.

Второй путь поступления марганца в водные источники - естественный. Марганец широко распространен в природе и содержится как в земной коре, так и водах морей и рек. Содержание марганца в земной коре оценивается около 0,1 %, где он находится в рассеянном состоянии в форме Mn²⁺ (аналог Fe^{2+}). В большинстве изверженных пород его массовая доля достигает 0,06-0,2 %., Небольшие количества марганца содержатся во многих горных и осадочных породах, например в глинах, известняке и доломите (до 0,1 % MnCO₃). На земной поверхности ${\rm Mn^{2+}}$ легко окисляется, здесь известны также минералы ${\rm Mn^{3+}}$ и ${\rm Mn^{4+}}$. Встречаются скопления кислородных соединений марганца, главным образом в виде минерала пиролюзита - MnO₂ [7].

В речных водах содержание марганца колеблется от 1 до 160 мкг/дм³. Значительные количества марганца поступают в процессе разложения водных животных и растительных организмов, особенно сине-зеленых, диатомовых водорослей и высших водных растений, а также в результате выщелачивания железомарганцевых руд и других минералов, содержащих марганец (пиролюзит, псиломелан, браунит, манганит, черная охра). В биосфере марганец энергично мигрирует в восстановительных условиях и малоподвижен в окислительных условиях. Наиболее подвижен марганец в кислых водах тундры и лесных ландшафтах, где он находится в форме Mn²⁺. Содержание марганца здесь часто превышает нормативы.

В геологическом строении территории Чувашской Республики принимают участие докембрийские кристаллические образования и залегающие на них девонские, каменноугольные, пермские, юрские, меловые, палеогеновые, неогеновые и четвертичные образования. На кристаллическом докембрийском фундаменте на глубине около 1,5 км залегают песчаники, алевролиты и глины. Сверху они перекрыты известняками, доломитами, мергелями, глинами, а также гипсоносными доломитами и известняками. Они расположены на глубине от 800 до 1,2 км. Пермская система представлена только нижним отделом и сложена доломитами с кремнями и прослоями гипса внизу и гипсами с ангидритами и прослоями доломитов вверху.

Площадь болот в Чувашии составляет 5,2 тыс.га. Они расположены преимущественно в юго-западных районах. Однако изменения гидрологического режима рек



привели к тому, что поймы многих рек подвержены заболачиванию. Крупные запасы торфа сосредоточены в долинах рек, например, в долинах Малого и Большого Цивиля. Кроме того в Присурье и Заволжье по берегам рек встречаются мохово-торфяные и лугово-торфяные болотистые почвы. Торф образован в результате отложения на дне болот остатков отмерших растений и неполного их разложения под влиянием деятельности микроорганизмов в условиях повышенной влажности и затрудненного доступа воздуха. Торф является сложной полидисмногокомпонентной системой, включающей органическую массу, влагу (86-95 % по массе) и минеральные примеси, образующие при сжигании золу. В состав золы входят оксиды кремния и различных металлов, в том числе оксид марганца (MnO) в количестве до 0,5 % [8].

Негативно влияют на состояние рек такие природные явления как водная эрозия, оползни, абразия берегов, донный размыв русел. По характеру и масштабам подверженности водной эрозии республика относится к эродированным наиболее районам Европейской части Российской Федерации. Большая часть территории республики занята сельскохозяйственными землями (46,6%). При этом часто в водоохранных зонах рек расположены сельскохозяйственные угодья, на которых используются минеральные удобрения. Известно, что некоторые из них, например, суперфосфаты, содержат соли марганца. Дождь и талые воды смывают с полей частицы почвы и содержащиеся в ней удобрения, что ведет к загрязнению рек.

Главная форма миграции соединений марганца в поверхностных водах - взвеси, состав которых определяется составом пород, дренируемых водами, а также коллоидные гидроксиды тяжелых металлов и сорбированные соединения марганца. Существенное значение в миграции марганца в растворенной и коллоидной формах имеют органические вещества и процессы комплексообразования марганца с неорганическими и органическими лигандами. Например, распространенный минерал марганца пиролюзит (MnO₂) легко растворяется в воде, содержащей фульвокислоты (ФК). При этом происходит восстановление до Mn²⁺ включающегося в комплексы [МпФК]. Такую же способность проявляют и гуминовые кислоты. Mn²⁺ образует растворимые комплексы с бикарбонатами и сульфатами [9].

Следовательно, основными процессами, обуславливающими загрязнение рек марганцем, можно считать выщелачивание осадочных пород, торфа и донных отложений, вод-

ную эрозию и дождевые и талые стоки с сельскохозяйственных полей.

Концентрация марганца в реках подвержена сезонным колебаниям. Факторами, определяющими изменения содержания марганца, являются соотношение между поверхностным и подземным стоком, интенсивность потребления его при фотосинтезе, разложение фитопланктона, микроорганизмов и высшей водной растительности, а также процессы осаждения его на дно водных объектов или выщелачивания. Процессы осаждения связаны с реакцией окисления кислородом Mn²⁺ до Mn⁴⁺ с образованием труднорастворимого MnO₂, что ведет к очищению сточных вод от марганца и накоплению его в донных отложениях. Процесс выщелачивания связан, прежде всего, с реакциями восстановления. В роли восстановителей могут выступать различные органические вещества. Косвенной характеристикой восстановительной способности природных вод являются интегральные гидрохимические характеристики ХПК и БПК. На рис. 3 представлены изменения содержания марганца и величины БПК5 в р. Малый Цивиль в 2005-2009 гг.

Из puc.3 видно, что зависимость содержания марганца в воде от величины $Б\Pi K_5$ имеет сложный характер, но при этом прослеживается тенденция - с увеличением $Б\Pi K_5$ возрастает содержание марганца в воде.

Заключение

сходя их вышеизложенного, загрязнение малых рек Чувашии марганцем можно отнести ко вторичным. Для р. Цивиль с притоками оно обусловлено природными особенностями местности и высоким содержанием в воде органических

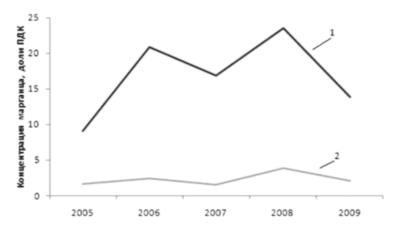


Рис. 3. Изменение содержания марганца (1) и величины БПК5 (2) в озере Малый Цивиль.

соединений, прежде всего гумусовых кислот. Высокое содержание марганца в р. Киря связано с повышенной кислотностью лесных заболоченных почв.

Как было отмечено выше, марганец может находиться в водных системах в различных состояниях. Однако в настоящее время отсутствуют систематизированные данные о состоянии марганца в экосистемах водных объектов. Важная экологическая и физиологическая роль марганца вызывает необходимость изучения распределения марганца в природных водах.

Литература

- 1. Дубанов Н.С. Озёра, реки и родники Чувашской Республики. Чебоксары: Чуваш. кн. изд-во, 2005. 320 с.
- 2. О состоянии поверхностных водных объектов, водохозяйственных систем и сооружений на территории Чувашской Республики за 2008 год: Информационный бюллетень// Верхне-Волжское бассейновое водное управление. Отдел водных ресурсов по Чувашской Республике. Электронный ресурс Министерства природы и экологии Чувашской республики:

 $\label{eq:htth://www.gov.cap.ru/hieraihy.asp?pa} $$ ge=/13/73421/7337/101586/645628.$

3. Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия. Киев: Выща шк. Головное изд-во, 1989. 225 с.

Ключевые слова:

вода, загрязнение, марганец, источники

- 4. Корнилов А.Г. Мониторинг экологического состояния малых рек Чувашской республики (Цивиль, Кубня, Люля и Киря) / А..Г Корнилов, С.В. Васюков, А.В. Димитриева, С.С. Максимов, В.И. Кириллова, В.Н. Подшивалина // Экологический вестник Чувашской Республики. 2007. Вып. 58. 159 с.
- 5. Доклад об охране окружающей среды в Чувашской республике в 2007 году. Чебоксары: Чуваш. кн. изд-во, 2008. 132 с.
- 6. О санитарно-эпидемиологической обстановке в Чувашской Республике в 2008 году: Государственный доклад// Управление Роспотребнадзора по Чувашской Республике
- Чувашии. Электронный ресурс: htth:// www. gov.cap.ru/hieraihy.asp?govid=/83994/ 923791/326944/
- 7. Химическая энциклопедия: В 5 т. М.: Научное изд-во Большая Российская энциклопедия, 1995. Т. 2. 641 с.
- 8. Карягин Ф.А. Роль хозяйственной деятельности в изменении природной среды Чувашской Республики: В 2 т. Чебоксары: Изд-во Чуваш. ун-та. 2001.
- 9. Орлов Д.С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: Учеб. пособие для хим., хим.-технол. и биол. спец. вузов / Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская. М.: Высш. шк., 2002. 334 с.

L.I. Mukhortova, P.M. Lukin, T.G. Konstantinova

MANGANESE POLLUTION OF CHUVASH REPUBLIC RIVERS

Data on Chuvash Republic rivers state have been analyzed in the article, main polluting agents including manganese were outlined.

Anthropogenic and natural factors of

manganese water pollution are described. Manganese pollution of Chuvash Republic rivers is governed by natural features of territory, high content of organic compounds, waterlogging processes and high acidity of forest soils.

Key words: water, pollution, manganese, pollution source

