

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ аспекты САМООЧИЩЕНИЯ **МАЛЫХ РЕК** от тяжелых металлов (на примере УЛЬЯНОВСКОЙ ОБЛАСТИ)

**Проведена оценка самоочищения малых рек на территории Ульяновской области по совокупности влияния антропогенных источников, геологических и физико-химических факторов. Исследована миграционная способность тяжелых металлов (Fe, Zn, Cu, Ni, Cr) из донных отложений в воду посредством коэффициента распределения. В зависимости от коэффициента распределения, влияния факторов (рН, температуры, карбонатной жесткости) на характер миграции тяжелых металлов между донными отложениями и водой выделены определенные группы из исследуемого ряда металлов.**



## Введение

**М**ежду компонентами водной экосистемы в процессе её функционирования непрерывно происходит обмен веществом и энергией. Этот обмен сопровождается трансформацией веществ под воздействием физических, химических и биологических факторов. Под самоочищением водной среды понимают совокупное влияние этих факторов и процессов, направленных на снижение содержания загрязняющих веществ в воде до уровня, не представляющего угрозы для функционирования экосистемы. В экологическом смысле «самоочищение» является следствием способности к саморегулированию через процессы включения поступивших в водный объект веществ в биохимические круговороты с участием биоты и физико-химических факторов [1, 2].

Географическое положение Ульяновской области обусловило своеобразие природы. Она расположена в умеренно-континентальной области умеренного климатического пояса. Природные условия, развитое промышленное и сельскохозяйственное производство способствуют не только существованию различных природных и техногенных

**Е.С. Ваганова\***,  
аспирант кафедры  
химии, ГОУ ВПО  
Ульяновский  
государственный  
технический  
университет

**О.А. Давыдова**,  
доктор химических  
наук, профессор  
кафедры химии,  
ГОУ ВПО  
Ульяновский  
государственный  
технический  
университет

источников поступления тяжелых металлов (ТМ) в окружающую среду, но и самоочищению её объектов, что определяет актуальность проводимого исследования.

Цель работы – оценка самоочищения малых рек Ульяновской области (р. Свяга и её притоки - рр. Гуща, Сельдь, Бирюч) от ТМ (Fe, Zn, Cu, Ni, Cr) по физико-химическим показателям.

## Материалы и методы исследования

Р. Свяга является притоком р. Волга, исток находится на территории Ульяновской области (Кузоватовский район), течет с юга на север, впадает в р. Волга на территории Республики Татарстан (Свияжский залив). Р. Свяга начинает своё течение на Сурской шишке, которая является одним из главных водораздельных узлов Приволжской возвышенности. Для населения Ульяновской области р. Свяга выполняет важные функции:

\* Адрес для корреспонденции: [katrin\\_sv@bk.ru](mailto:katrin_sv@bk.ru)

является объектом рекреации, источником воды для объектов промышленности и приемником для сточных вод предприятий [3].

Объектами исследования послужили малые реки Ульяновской области: р. Свияга и её притоки (рр. Гуша, Сельдь, Бирюч). Материалом для исследования служили образцы воды, донных отложений (ДО), высшей водной растительности и моллюсков р. Свияга и её притоков. В пробах воды, ДО, биоте определялся ряд ТМ (Fe, Zn, Cu, Ni, Cr). Отбор проб воды и ДО осуществляли в весенний, летний и осенний периоды 2009-2010 гг. Образцы высшей водной растительности (*Elodea canadensis*) и моллюсков рода *Unio* отбирали в августе исследуемого периода. Отобранные биологические образцы замораживались и доставлялись в лабораторию для анализа. Отбор проб воды проводился согласно ГОСТ Р 51592-2000, ДО – ГОСТ 17.1.5.01-80. За исследуемый период общее количество проб воды составило 220 образцов; ДО – 220; образцов биоты – 58. Объем проведенных исследований по физико-химическому анализу составил по воде и ДО около 5 000 анализов, биоте – около 750 анализов.

Валовое содержание анализируемых ТМ в пробах воды, ДО и биологических образцах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре «Спектр-5М» по методике ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-02. Пробоподготовку биологического материала для физико-химического анализа проводили согласно ГОСТ 26929-94. Определение pH среды в пробах воды проводили потенциометрическим методом на иономере ИПЛ 301 по методике ПНД Ф 14.1:2.3:4.121-97. Карбонатную жесткость воды определяли титриметрическим методом согласно ГОСТ 52407-2005.

Общую степень самоочищения (СС) р. Свияга и её притоков по отношению к ТМ рассчитывали по формуле:  $CC = 100(C_n - C_k) / C_n$ , где СС – степень самоочищения, %;  $C_n$  и  $C_k$  – содержание металла в начальном и конечном створе участка, соответственно [2]. Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлена программами «Microsoft Excel», STATISTIKA 6.1.

## Результаты и их обсуждение

**Б**ассейн р. Свияга с притоками на территории Ульяновской области, с учетом расположения промышленных предприятий, геологическим строением бассейна, был разделен на верхнее (до г. Ульяновск) и среднее течение (ниже г. Ульяновск). Геологическое строение верхнего течения р. Свияга

### Ключевые слова:

самоочищение водных экосистем, тяжелые металлы, влияние антропогенных источников, геологических и физико-химических факторов

представлено однообразными третичными отложениями палеогена – песками, песчаниками, опоками. Геологическую основу бассейна среднего течения р. Свияга составляют более молодые породы геологического образования мезозойского возраста – породы юрского и мелового ярусов [3].

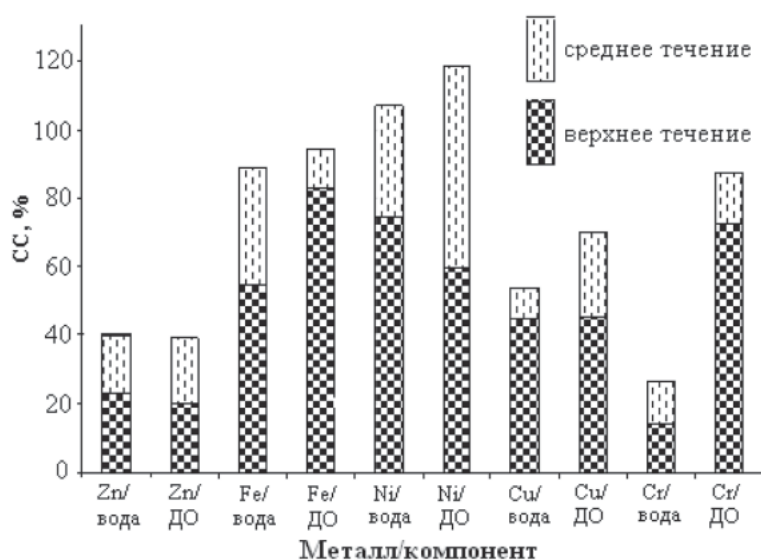
В верхнем течении р. Свияга расположены небольшие населённые пункты, поэтому исследуемый участок р. Свияга и её приток р. Гуша испытывают небольшую антропогенную нагрузку и состав воды формируется, в основном, под воздействием природных факторов (выщелачивание ТМ из геологической породы, почвы). В среднем течении р. Свияга к природным источникам поступления ТМ добавляются стоки промышленных предприятий, ливневых канализаций.

ТМ относятся к загрязняющим веществам, снижение содержания которых в водных объектах может происходить за счет физических процессов массопереноса, физико-химических процессов комплексобразования, сорбции и бионакопления [1].

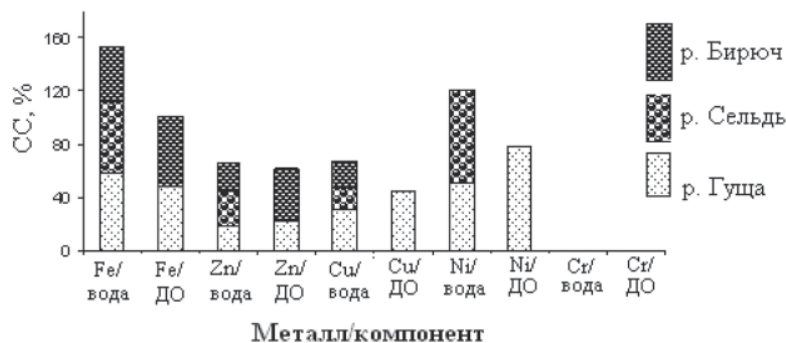
Основным показателем, используемым для оценки самоочищения р. Свияга, является СС воды и ДО от ТМ в верхнем и среднем течениях реки.

На *рис. 1* и *2* приведены данные по СС воды и ДО от ТМ в верхнем и среднем течениях р. Свияга.

При исследовании СС компонентов р. Свияга установлено, что СС воды и ДО от исследуемого ряда ТМ в верхнем течении р. Свияга выше в сравнении со средним течением (*рис. 1*). Максимальная СС воды в верхнем течении отмечается по Ni (74,3 %); в среднем течении – Fe (34,1 %). Минимальная СС воды в верхнем течении наблюдает-



**Рис. 1.** Степень самоочищения воды и донных отложений р. Свияга.



**Рис. 2.** Степень самоочищения воды и донных отложений притоков р. Свияга.

ся по Cr (14,3 %); в среднем течении – Cu (9,1%). Ряд убывания СС воды от ТМ следующий: в верхнем течении – Ni>Fe>Cu>Zn>Cr; среднем течении – Fe>Ni>Zn>Cr>Cu.

В верхнем течении р. Свияга максимальная СС ДО наблюдается по Fe (82,6 %); минимальная – Zn (23,6 %). В среднем течении максимальная СС ДО отмечается по Ni (58,45 %); минимальная – Fe (11,7 %). Ряд убывания СС ДО от ТМ следующий: в верхнем течении – Fe>Cr>Ni>Cu>Zn; в среднем течении – Ni>Cu>Zn>Cr>Fe.

Компоненты водных экосистем тесно связаны с факторами окружающей среды и существенное влияние на СС водных объектов от ТМ оказывают антропогенные источники, строение геологической породы, особенности почвенного покрова водного бассейна. Применив дисперсионный анализ, мы установили влияние антропогенных источников и геологической породы на СС р. Свияга от исследуемого ряда ТМ.

Установлено, что влияние антропогенных источников на СС статистически значимо: для воды – Ni ( $F=16,14$ ;  $p<0,001$ ); для ДО – Cr ( $F=16,34$ ;  $p<0,001$ ), Fe ( $F=28,42$ ;  $p<0,001$ ). Влияние геологической породы на СС статистически значимо: для воды – Cu ( $F=173,62$ ;  $p<0,001$ ), Fe ( $F=4,26$ ;  $p=0,042$ ); для ДО – Cu ( $F=19,597$ ;  $p<0,001$ ), Fe ( $F=428,71$ ;  $p<0,001$ ).

Выявлено специфичное влияния геологической породы на самоочищение ДО от Cr ( $F=206,9$ ;  $p<0,001$ ); самоочищение воды – Zn ( $F=4,15$ ;  $p=0,044$ ), Ni ( $F=18,58$ ;  $p<0,001$ ).

Таким образом, антропогенные источники оказывают основное влияние на СС воды по Ni; на самоочищение ДО – по Cr, Fe. Влияние геологической породы на СС воды и ДО наблюдается по Cu, Fe. Специфика влияния геологической породы на самоочищение ДО наблюдается по Cr; самоочищение воды – по Zn и Ni.

По результатам исследования СС притоков р. Свияга установлено, что р. Гуща имеет

более высокие значения СС воды и ДО; р. Сельдь – самые низкие (рис. 2). Из исследуемого ряда притоков р. Свияга испытывает наибольшее влияние антропогенных источников, так как впадает в р. Свияга на урбанизированной территории г. Ульяновск.

Для притоков р. Свияга установлена определенная специфика самоочищения компонентов по исследуемому ряду ТМ. Максимальная СС воды от Fe наблюдается во всех притоках: р. Гуща – 58,1%; р. Сельдь – 54,4%; р. Бирюч – 40,9 %.

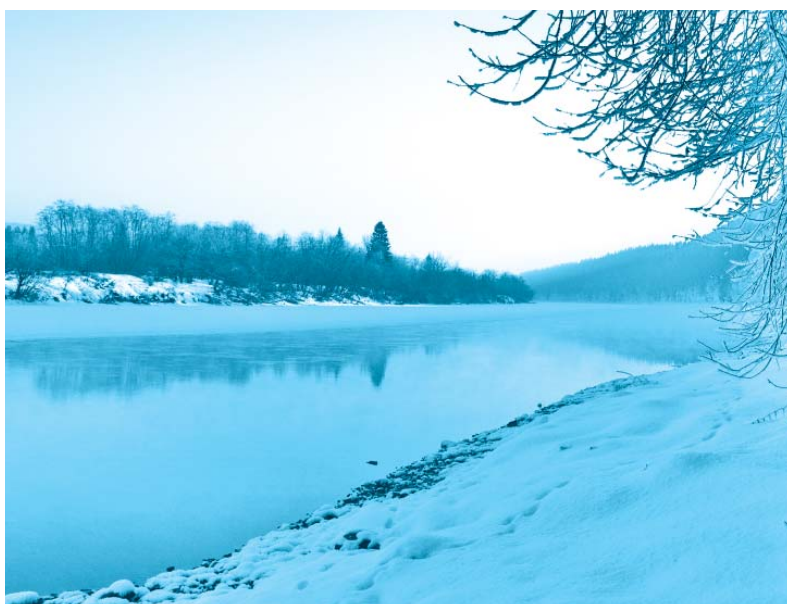
В р. Гуща наблюдается наиболее характерное самоочищение от Ni (79,1 %) и Cu (44,6 %). Самоочищение ДО в р. Сельдь не наблюдается ни по одному ТМ из исследуемого ряда. Во всех исследуемых притоках р. Свияга самоочищение воды и ДО от Cr не наблюдается.

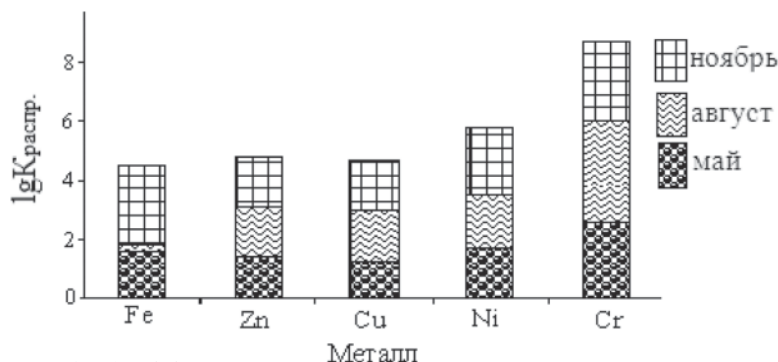
Для сравнения самоочищения компонентов (воды и ДО) нами введена относительная величина – относительный коэффициент самоочищения (ОКС), который позволяет судить о возможности самоочищения водного объекта за счет процессов сорбции/десорбции:

$$\text{ОКС} = \text{СС}_{\text{ДО}} / \text{СС}_{\text{воды}}$$

Интерпретация величин относительного коэффициента самоочищения:  $\text{ОКС} \leq 1$ , СС воды выше СС ДО (преобладают процессы сорбции ТМ из воды в ДО);  $\text{ОКС} = 1$ , в системе «вода – ДО» равновесные процессы;  $\text{ОКС} \geq 1$ , СС ДО выше таковой воды (преобладают процессы десорбции ТМ из ДО в воду).

Сорбционные процессы занимают важное место в самоочищении водных экосистем, перераспределении ТМ в водных объектах.





**Рис. 3.** Коэффициент распределения тяжелых металлов между донными отложениями и водой р. Свияга.

Учитывая значения относительного коэффициента самоочищения по исследуемому ряду ТМ, выявлено, что процессы сорбции из воды в ДО наблюдаются: в верхнем течении – Cu, Ni, Zn; в среднем течении – Fe. Десорбционные процессы ТМ из ДО в воду наблюдаются: в верхнем течении – Cr, Fe; среднем течении – Cu, Ni. Равновесные процессы сорбции-десорбции выявлены для Zn и Cr в среднем течении р. Свияга. Миграционную способность ТМ из ДО в воду можно объяснить посредством коэффициента распределения [4]:

$$\lg K_{\text{распр.}} = \frac{[M]_{\text{ДО}}}{[M]_{\text{вода}}}$$

$\lg K_{\text{распр}}$  – коэффициент распределения;  
 $[M]_{\text{ДО}}$  – содержание металла в ДО, мг/кг;  
 $[M]_{\text{вода}}$  – содержание металла в воде, мг/л.  
 Интерпретация  $\lg K_{\text{распр}}$  сводится к тому, что чем меньше значение коэффициента распределения, тем интенсивнее миграция металла из ДО в воду.

Использование коэффициента распределения в сезонной динамике для каждого металла позволяет определить периоды максимального их содержания в воде с возможным предположением о влиянии исследуемых факторов на поступление ТМ из ДО в воду и, как следствие этого, на СС воды от ТМ (рис. 3).

В зависимости от значения  $\lg K_{\text{распр.}}$ , влияния pH, температуры, карбонатной жесткости на характер распределения (миграции) ТМ между ДО и водой можно выделить две группы металлов: Fe, Ni и Cu, Zn. Процессы распределения Cr между ДО и водой носят специфичный характер.

Максимальная миграция Fe ( $\lg K_{\text{распр.}} = 0,254$ ) и Ni ( $\lg K_{\text{распр.}} = 1,74$ ) из ДО в воду наблюдается в летний период (август), рис. 3. Установленные положительные регрессионные коэффициенты (Бета) между температурой и содержанием в воде Fe (Бета = 0,579;  $p = 0,035$ ) и Ni (Бета = 0,536;  $p = 0,005$ )

указывают на возможное влияние температуры на протекание процессов десорбции ТМ из ДО в воду. Для второй группы металлов (Cu, Zn) влияние температурного фактора носит не основной характер.

Высокая СС воды от Cr (43,5 %) в летний период, не установленное самоочищение ДО в осенний период, возможно, объясняются спецификой распределения Cr между водой и ДО. Установленное влиянием температурного фактора Бета = -0,856 ( $p < 0,001$ ;  $R^2 = 73,9\%$ ) может свидетельствовать о протекании окислительно-восстановительных реакций с участием Cr в водной экосистеме и процессах морозного выветривания металла из геологической породы.

Влияние pH воды для всего ряда металлов (исключение составляет Cr) носит односторонний характер, где наблюдаются отрицательные значения Бета. Установленные отрицательные значения Бета между pH и содержанием в воде Cu (Бета = -0,625;  $p < 0,001$ ) и Zn (Бета = -0,488;  $p = 0,016$ ) объясняют процессы сорбции этих ТМ из воды в ДО в осенний период и возможным последующим физическим массопереносом меди и цинка вниз по течению р. Свияга

Влияние карбонатной жесткости на миграцию ТМ между водой и ДО можно объяснить с помощью констант устойчивости ( $\lg K_{\text{уст.}}$ ) гидрокарбонатных и карбонатных комплексов [5].

Данные об устойчивости доминирующих комплексных соединений металлов в природных водах приведены в табл. 1. Ряд возрастания  $\lg K_{\text{уст.}}$  для гидрокарбонатных комплексов можно представить: Zn < Cu < Ni < Fe; комплексов с фульвокислотами Zn < Fe < Ni < Cu; гидроксокомплексов Ni < Zn < Cu < Cr < Fe. Для всех исследуемых ТМ характерна низкая устойчивость гидрокарбонатных комплексов в сравнении с комплексами с фульвокислотами и гидроксокомплексами.

Анализом множественной регрессии установлено, что на содержание железа в воде оказывает влияние карбонатная жесткость

**Таблица 1**

Константы устойчивости комплексных соединений металлов в пресных водах [5]

Комплекс	Металл, $\lg K_{\text{уст.}}$				
	Zn <sup>+2</sup>	Cu <sup>+2</sup>	Ni <sup>+2</sup>	Fe <sup>+3</sup>	Cr <sup>+3</sup>
M[НСО <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	2,1	2,7	3,7	5,0	-
M[ФК] <sup>+</sup>	5,36	8,4	7,18	7,15	-
M[ОН]	11,19	13,7	8,55	30,67	17,8

Примечание: «-» – отсутствуют расчетные данные.

( $\beta = -0,361$ ;  $p = 0,035$ ). В летний период наблюдается увеличение карбонатной жесткости с 4,81 ммоль/л до 6,26 ммоль/л [6, 7]. Увеличение карбонатной жесткости и pH в весенне-осенний период приводит к образованию гидрокарбонатов железа. Эти комплексы неустойчивы ( $\lg K_{уст.} = 5,0$ ), гидролизуются и образуют гидроксиды железа, которые в виде малорастворимых комплексных соединений могут сорбироваться в ДО. Это объясняет возрастание миграционной способности железа из воды в ДО в осенний период ( $\lg K_{распр.} = 2,66$ ).

В водных экосистемах при восстановлении Cr (+6) может образовываться нерастворимое комплексное соединение  $Cr(OH)_2^+$  ( $\lg K_{уст.} = 17,8$ ), которое будет сорбироваться ДО. Сезонное увеличение значения pH воды способствует протеканию таких процессов.

Доминирующие комплексы с фульвокислотами Cu и Ni (~90 %) позволяют говорить о возможных конкурирующих процессах между образованием устойчивых гидроксокомплексов и менее устойчивых фульватных комплексов с последующим массопереносом этих металлов по течению реки.

Гидрокарбонатный и карбонатный комплексы Zn в природной воде доминируют в отсутствии органических комплексообразователей. В природной воде цинк, в отличие от других исследуемых ТМ, может находиться в свободной виде (в виде иона  $Zn^{+2}$ ). Возможно, это объясняет, почему в системе «вода – ДО» только по Zn наблюдаются равновесные процессы сорбции/десорбции (ОКС~1). Используя расчётную величину – коэффициент биологического поглощения (КБП) ТМ биотой относительно воды и ДО была установлена определенная закономерность [8]. КБП металлов в моллюсках относительно воды располагаются в ряд:  $Fe > Cr > Zn >$

$Cu > Ni$ ; в элодее канадской  $Fe > Ni > Cr > Zn > Cu$ . КБП металлов в моллюсках относительно ДО располагаются в ряд:  $Fe > Cr > Zn > Cu > Ni$ ; в элодее канадской  $Fe > Zn > Cr > Cu > Ni$ .

Установленная зависимость КБП металлов в моллюсках от содержания соответствующих ТМ в воде и ДО неоднозначна. Различие КБП объясняется специфическим поведением ТМ в природных водах. Это можно объяснить на примере хрома, который содержится в воде в виде аниона  $CrO_4^{2-}$  и является более доступным для гидробионтов. При этом необходимо указать, что наблюдаемые высокие значения КБП хрома моллюсками и элодеей, возможно, объясняют снижение его содержания в воде в летний период исследования.

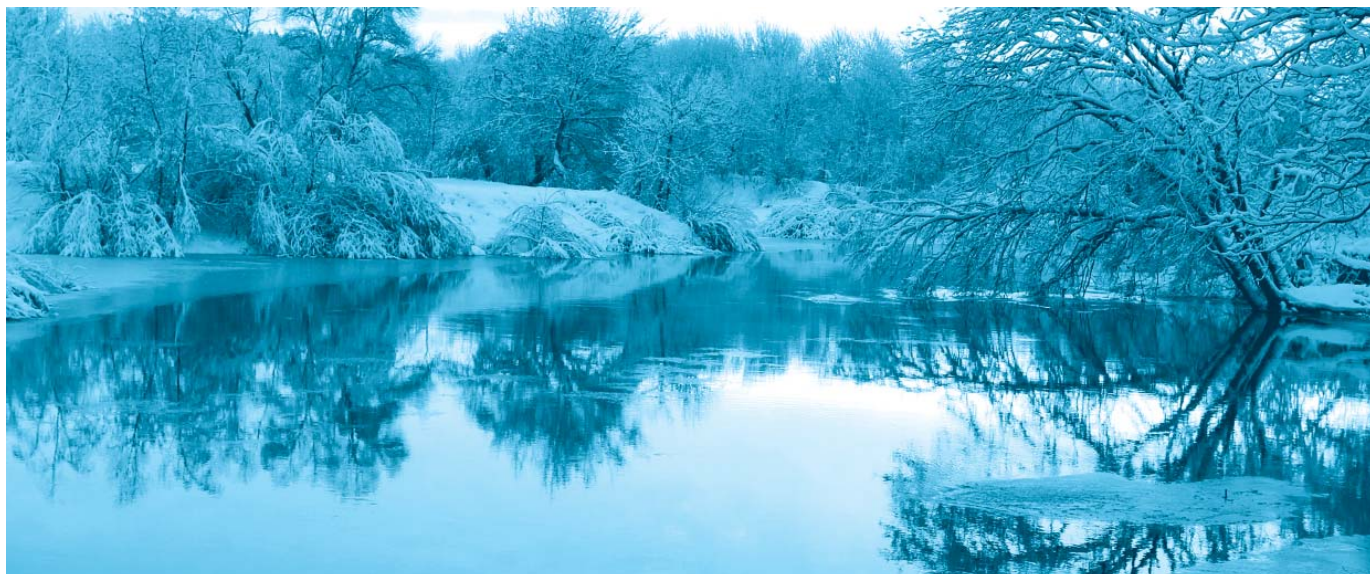
## Заключение

Применив дисперсионный и регрессионный анализы, установили характер комплексного влияния антропогенных источников, геологических и физико-химических факторов на СС р. Свяга и её притоков (рр. Гуца, Сельдь, Бирюч) по исследуемому ряду ТМ (Fe, Zn, Cu, Ni, Cr).

Исследована миграционная способность ТМ из ДО в воду с помощью критериального показателя – коэффициента распределения ( $\lg K_{распр.}$ ).

Использование коэффициента распределения в сезонной динамике для каждого металла позволяет определить периоды максимального их содержания в воде с возможным предположением о влиянии исследуемых факторов на поступление ТМ из ДО в воду и, как следствие этого, на СС воды.

Установлено, что СС воды в верхнем течении р. Свяга выше в сравнении со средним



течением. В притоке р. Гуша (верхнее течение) СС воды имеет максимальные значения до 35 %; в притоке р. Сельдь (среднее течение) – до 16 %.

Максимальная СС воды в исследуемых притоках наблюдается по железу. Самоочищение воды и ДО от хрома в исследуемых притоках не установлено.

Выявлено, что карбонатная жесткость и температура оказывают влияние на процессы десорбции железа и никеля из ДО в воду в летний период. Увеличение рН воды в осенний период способствует ДО отложения. Специфика распределения хрома между водой и ДО определяется температурным фактором.

Таким образом, проведена оценка самоочищения р. Свяга и её притоков (рр. Гуша, Сельдь, Бирюч) на территории Ульяновской области по совокупности влияния антропогенных источников, геологических и физико-химических факторов. Определена СС воды и ДО от ТМ в верхнем и среднем течении р. Свяга и её притоков.

#### *Литература*

1. Скурлатов Ю.И. Введение в экологическую химию / Ю.И. Скурлатов, Г.Г. Дука, А. Мизити. М.: Высш. шк., 1994. 400 с.
2. Никаноров А.М. Гидрохимия. СПб.: Гидрометеиздат, 2001. 444 с.

3. Экологические проблемы малых рек Республики Татарстан (на примере Меши, Казанки и Свяги) / Под ред. В.А. Яковлева. Казань: Изд-во «ФЭН». 2003. 289 с.

4. Корнеева Т.В. Геохимия взаимодействия рудничного дренажа с природными водоемами как естественными гидрохимическими барьерами. Автореф. дис.... к-та геолого-минералогических наук. Новосибирск, 2010. 16 с.

5. Линник П.Н. Формы миграции металлов в природных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 271 с.

6. Ваганова Е.С. Мониторинг влияния жесткости воды на распределение тяжелых металлов в водных экосистемах / Е.С. Ваганова, А.С. Ваганов, О.А. Давыдова // Тез. докл. Всерос. научно-практической конф. «Экологические проблемы промышленных городов», Саратов, 2011. Саратов: СГТУ, 2011. С. 34-36.

7. Ваганова Е.С. Экологическое состояние водных объектов Ульяновской области / Е.С. Ваганова, А.С. Ваганов, П.Н. Кузнецов, О.А. Давыдова, Е.С. Климов // Современные наукоемкие технологии. 2010. № 7. С. 78-79.

8. Перельман А.И. Геохимия природных вод. М.: Наука, 1982. 154 с.



E.S. Vaganova, O.A. Davydova

## PHYSICO-CHEMICAL ASPECTS OF SELF-PURIFICATION OF SMALL RIVERS ON EXAMPLE OF ULYANOVSK REGION

Self-purification assessment of small rivers in Ulyanovsk region was made taking into account anthropogenic sources, geological and physical-chemical factors. Migration capacity of heavy metals (Fe, Zn, Cu, Ni, Cr) from bottom

sediments into water body has been investigated by distribution coefficient. Certain groups of the analyzed metals were determined in accordance with distribution coefficient, pH, temperature and carbonate hardness.

**Key words:** aquatic ecosystem self-purification, heavy metals, the influence of anthropogenic sources, geological and physical-chemical factors