

Янин Е.П. Особенности техногенной поставки и распределения ртути в воде малой реки в зоне влияния промышленного города // Экологические системы и приборы, 2012, № 12, с. 24–29.

Важной особенностью химического состава речных вод в природных (фоновых) условиях является его относительная стабильность на протяжении значительных по продолжительности периодов времени. Наблюдаемые пространственно-временные изменения химического состава речных вод, уровней содержания в них тяжелых металлов и баланса их форм миграции обуславливаются типичными для рек гидрологическими (прежде всего, сезонными) явлениями и внутриводоемными процессами. Такие изменения, как правило, носят относительно кратковременный характер, а количественные параметры распределения и соотношения форм миграции элементов редко выходят за пределы фоновых значений, характерных для данной природной зоны [1, 2].

Поведение тяжелых металлов, в том числе ртути – как универсального индикатора техногенного воздействия, в речных водах промышленных районов имеет принципиально иной характер, что во многом определяется существованием в водном потоке пространственной структуры, обусловленной типичным на практике сопряжением: источник загрязнения (городские очистные сооружения, с которых осуществляется сброс сточных вод) – коллектор сточных вод (небольшой водоток) – малая река, принимающая сточные воды [2]. В указанном сопряжении следует различать зону смешения сточных и речных вод и зону распределения поллютантов природными факторами миграции. В свою очередь, зона смешения состоит из верхнего и нижнего участков. Верхний участок зоны смешения чаще всего представляет собой ручей, принимающий сточные воды города. Здесь происходит начальное смешение всех видов сточных и поверхностных вод, а качественные и количественные геохимические параметры водного потока в существенной мере зависят от режима поступления и состава сточных вод. В пределах нижнего участка рассматриваемой зоны осуществляется основное смешение сточных вод с речными, а характеристики потока зависят от степени разбавления загрязненных стоков природными водами. В зоне распределения геохимические параметры водного потока в большей степени определяются природными факторами миграции, способствующих рассеиванию и пространственно-временной дифференциации поллютантов, трансформации их форм нахождения, перераспределению между компонентами речной среды. Именно здесь активно развиты процессы техногенного аллювиального седиментогенеза, основным материальным продуктом ко-

торых являются техногенные илы, в существенной мере определяющие важнейшие эколого-геохимические особенности многих рек освоенных районов [3].

На примере указанного сопряжения (р. Пахра в зоне влияния г. Подольска, Московская область) автором было изучено поведение в речных водах ртути [2]. Отбор проб осуществлялся ежедневно в течение 32 дней подряд в летнюю межень на следующих створах. Створ 1 – устье руч. Черного, сток которого практически полностью формируется за счет поступления сточных вод г. Подольска. Протяженность ручья около 1,3 км; его продольный профиль характеризуется значительным уклоном; основная масса стоков поступает с городских очистных сооружений, расположенных примерно в 800 м выше устья ручья; средний расход составляет около 1,7 м³/с. Наблюдения на этом створе позволяют охарактеризовать процесс поставки ртути источником загрязнения и выявить особенности ее поведения в пределах верхнего участка зоны смешения. Створ 2, отвечающий замыкающему створу нижнего участка зоны смешения, располагался на р. Пахре в 2 км ниже устья руч. Черного. На этом отрезке реки происходит основное перемешивание сточных и речных вод, а распределение ртути обуславливается главным образом гидродинамическими процессами разбавления сточных вод речными (природными) водами. Створ 3 располагался на р. Пахре в пределах зоны распределения (в 9 км ниже устья руч. Черного); участок речного русла до этого створа характеризуется сложным, но типичным для равнинных рек геоморфологическим строением; здесь активно идут процессы перераспределения ртути между различными компонентами речной среды, происходит осаждение значительной массы техногенного осадочного материала, что обуславливает формирование в речном русле техногенных илов, в свою очередь являющихся вторичными источниками поступления загрязняющих веществ в водную массу и биоту. В качестве фонового был выбран створ 4, расположенный на р. Москвы вне зоны прямого промышленного воздействия (выше Можайского водохранилища, в районе с. Поречье). Здесь пробы отбирались в тот же период времени, но с интервалом в три дня. Предварительная подготовка водных проб к химическим анализам проводилась непосредственно в день их отбора в полевой лаборатории. В частности, разделение растворенных (фильтрат) и взвешенных (взвесь на фильтре) форм ртути осуществлялось на специальной установке путем фильтрования воды под вакуумом через мембранные фильтры с диаметром пор ~ 0,45 мкм; полученные таким образом фильтрат и взвесь на фильтре затем исследовались раздельно атомно-абсорбционным методом (метод «холодного пара») на содержание ртути.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что техногенная поставка ртути и ее последующее распределение в реке осуществляется в иных, нежели в природных условиях, темпах, содержаниях и формах миграции (табл. 1, рис. 1).

Таблица 1. Ртуть в воде р. Пахры (зона загрязнения) и р. Москвы (региональный фон) *

| Форма | Среднее и его ошибка, мкг/л | V, % | K _C | Сумма В + Р, мкг/л | V, % | K _C | Доля В от В+Р, % |
|---|-----------------------------|------|----------------|--------------------|------|----------------|------------------|
| Створ 1, верхний участок зоны смешения (устье руч. Черного) | | | | | | | |
| В | 0,61 ± 0,21 | 99 | 321 | 1,34 ± 0,27 | 59 | 26,3 | 46 |
| Р | 0,73 ± 0,13 | 52 | 15 | | | | |
| Створ 2, нижний участок зоны смешения (р. Пахра) | | | | | | | |
| В | 0,102 ± 0,048 | 135 | 53,7 | 0,757 ± 0,19 | 71 | 14,8 | 14 |
| Р | 0,655 ± 0,174 | 77 | 13,3 | | | | |
| Створ 3, зоны распределения (р. Пахра) | | | | | | | |
| В | 0,042 ± 0,026 | 178 | 22,1 | 0,700 ± 0,18 | 74 | 13,7 | 6 |
| Р | 0,658 ± 0,179 | 79 | 13,4 | | | | |
| Створ 4, фон (верховья р. Москвы) | | | | | | | |
| В | 0,0019 ± 0,0022 | 189 | 1 | 0,051 ± 0,015 | 48 | 1 | 4 |
| Р | 0,0491 ± 0,0136 | 45 | 1 | | | | |

* В и Р – соответственно взвешенные и растворенные формы; V, % – коэффициент вариации по стандартному отклонению; K_C – коэффициент концентрации относительно фона.

Так, верхний участок зоны смешения характеризуется существованием двух динамических миграционных потоков ртути – потока взвешенных форм и потока растворенных форм, отличающихся асинхронным распределением концентраций данного металла во временном ряду наблюдения. По сравнению с фоновыми условиями здесь резко (на порядок) увеличивается относительная доля взвешенных форм ртути. Это связано как с возрастанием в условиях загрязнения мутности воды (обычно в 1,5–3 раза выше фоновых значений, в отдельные дни наблюдения – в 5–8 раз), но, чаще всего, с высокими уровнями содержания поллютанта в техногенной взвеси (табл. 2, рис. 2). Геохимические аномалии взвешенных форм ртути более устойчивы во времени, а поступающая техногенная взвесь играет важную роль в процессах аллювиального осадконакопления. Важнейшей особенностью поведения ртути в поступающих в реку сточных водах является высокая неоднородность распределения ее концентраций в динамическом ряду наблюдения, проявляющаяся, как правило, при общем высоком уровне содержания металла.

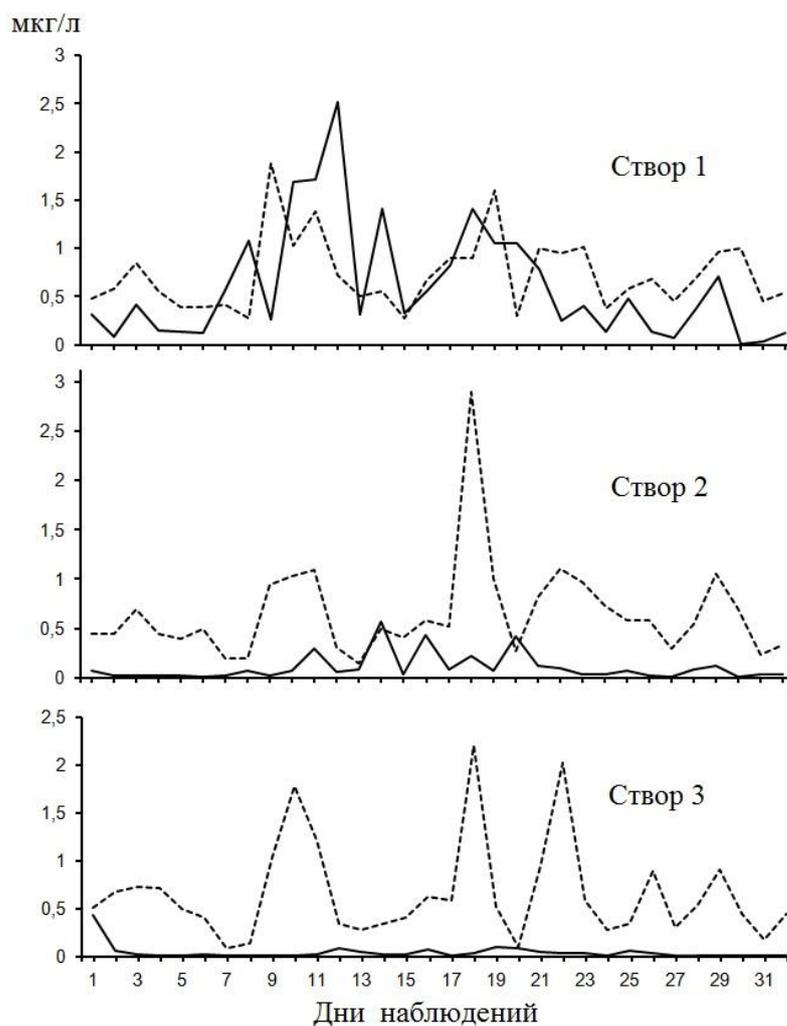


Рис. 1. Распределение растворенных (точки) и взвешенных (сплошная линия) форм ртути в поверхностных водах в зоне влияния города.

Таблица 2. Среднее содержание ртути в речной взвеси, мг/кг

| Створ | Среднее | V, % | V _R * |
|----------------------------------|-------------|------|------------------|
| 4, фон | 0,068±0,050 | 118 | 357 |
| 1, верхний участок зоны смешения | 11,56±2,71 | 68 | 214 |
| 2, нижний участок зоны смешения | 3,36±1,32 | 114 | 470 |
| 3, зона распределения | 1,74±0,89 | 148 | 800 |

* Коэффициент вариации по вариационному размаху.

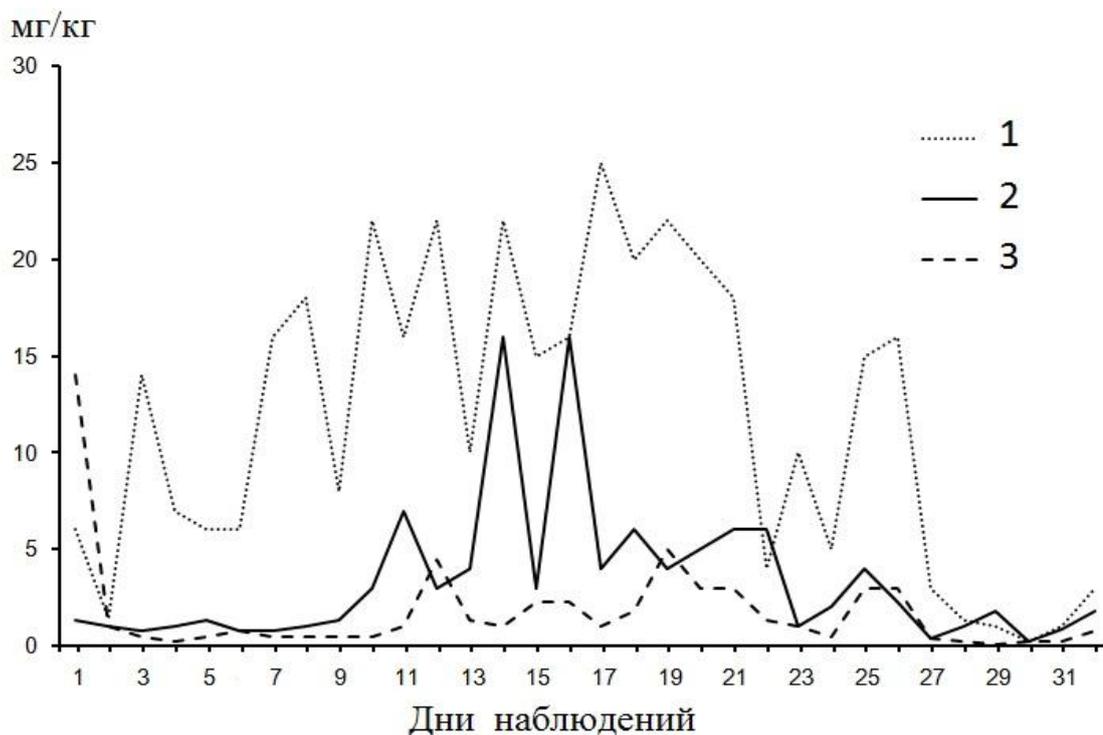


Рис. 2. Распределение ртути во взвеси в зоне влияния города.

1 – створ 1; 2 – створ 2; 3 – створ 3

Параметры распределения ртути и особенности ее поведения в пределах нижнего участка зоны смешения обуславливаются преимущественно процессами гидродинамического перемешивания и, соответственно, степенью разбавления сточных вод речными водами. Для взвешенных форм металла дополнительную роль играет гидравлическое осаждение наиболее грубых частиц взвеси. Химические процессы преобразования растворенных и особенно взвешенных форм металла здесь имеют подчиненное значение. В динамическом ряду наблюдения между двумя миграционными потоками ртути – взвешенным и растворенным – устанавливается хорошо выраженная прямая корреляционная связь.

В зоне распределения поведение ртути обуславливается взаимодействием двух групп процессов: 1) способствующих ее выведению из водной массы и поступлению в биоту, эпифитовзвесь и донные отложения; 2) определяющих ее выделение из донных отложений и гидробионтов обратно в водный поток. Определенную роль играет возможная дополнительная поставка ртути с притоками, а также забор речной воды для различных целей, прежде всего, для орошения сельскохозяйственных угодий, расположенных на пойме. Тем не менее, судя по все-

му, преобладают, особенно на начальных этапах техногенного преобразования рек, процессы первой группы, что подтверждается активным формированием в руслах рек техногенных илов, концентрирующих значительные массы различных поллютантов, включая ртуть, и пространственно отражающих зоны загрязнения рек [3].

Важнейшие параметры пространственно-временного распределения ртути в данной зоне в общем случае обуславливаются процессами гидравлического осаждения взвеси, гидродинамического перемешивания, различными физико-химическими и биогеохимическими явлениями, происходящими в толще воды и в техногенных илах (сорбция, коагуляция, образование твердой фазы в результате гидролиза, комплексообразование, поглощение биотой, выщелачивание из твердого материала, взмучивание илов, молекулярная диффузия из илов и иловых вод и др.). Можно предположить, что для растворенных форм ртути ведущую роль играют сорбционные процессы, тогда как для ее взвешенных форм преобладает гидравлическое осаждение взвеси (включая процессы коагуляции), участвующей в образовании техногенных илов и эпифитовзвеси [3, 4]. С эколого-геохимической точки зрения особое значение имеет переход загрязняющих веществ из объема воды на ее поверхность с формированием поверхностной пленки микроскопической толщины и пены, которые обладают уникальными физико-химическими свойствами и отличаются высокими содержаниями многих химических элементов и их соединений [5]. Ртуть, очевидно, не является исключением. Тем не менее основным внешним фактором, определяющим поведение данного металла в речных водах, по-прежнему является техногенный источник загрязнения (промышленный город), прежде всего, такие его характеристики, как дискретный режим поступления в реку сточных вод, их химический состав и его временная неоднородность. Роль гидрометеорологических явлений в этом процессе менее существенна, нежели в фоновых условиях. Характер короткопериодной изменчивости содержаний ртути в водах реки в зоне распределения в значительной мере определяется режимом ее поставки со сточными водами (и зависит, в первую очередь, от уровней содержания в последних), что особенно наглядно проявляется на графиках распределения ее валового (общего) содержания на створах динамических наблюдений (рис. 3).

Характер временных рядов наблюдений на створах 1–3 указывает на то, что в поведении (временном распределении) ртути в речных водах наблюдается некая нерегулярность, проявляющаяся в асинхронном по времени появлении максимальных и минимальных концентраций тех или иных форм миграции. В то же время для распределения общего содержания ртути в динамическом ряду наблюдения на конкретном створе фиксируется систематический эффект, проявляющийся в некоторой цикличности, когда на графиках пики (соответствующие максимальным концентрациям металла) и впадины (отвечающие его минимальным концентрациям)

значений появляются через определенный интервал времени, чаще всего равный одному дню. Такие временные ряды называются циклическими рядами [6]. Подобная, хотя и несколько менее выраженная временная цикличность прослеживается и в распределении концентраций взвешенных и растворенных форм ртути. Наличие цикличности в распределении ртути в динамическом ряду наблюдения в существенной степени обуславливается дискретным (циклическим) режимом их поступления со сточными водами по руч. Черному.

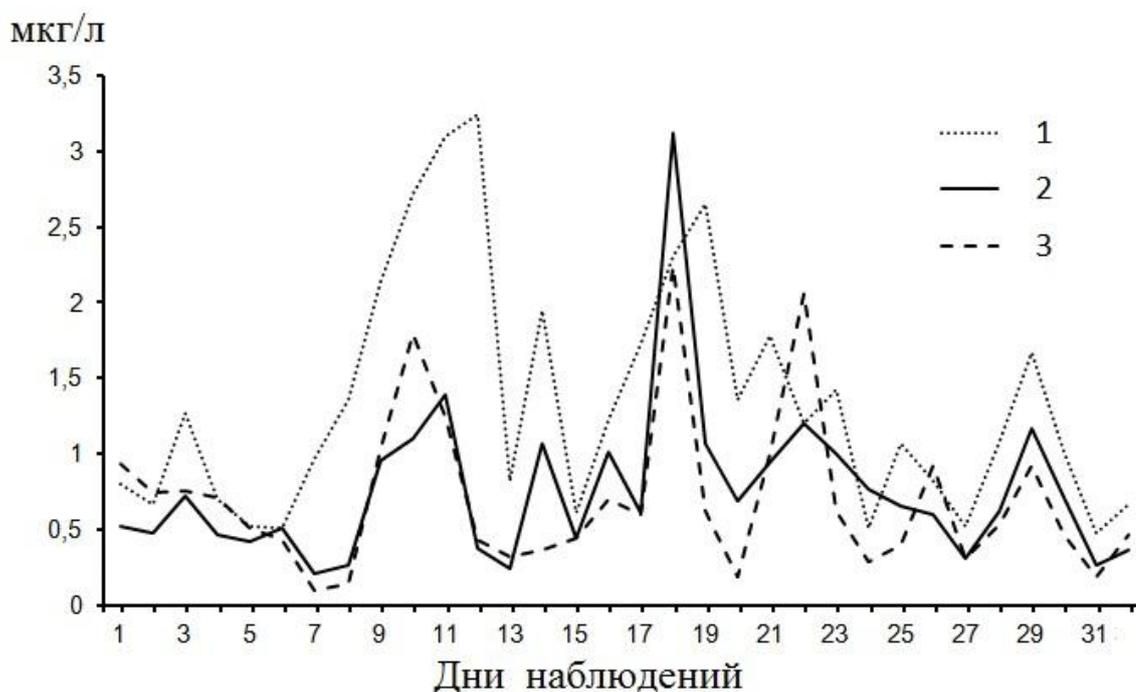


Рис. 3. Распределение ртути (общая концентрация) в поверхностных водах в зоне влияния города.

1 – створ 1; 2 – створ 2; 3 – створ 3

Использование предложенного М. Кендэллом [6] метода подсчета поворотных точек (на графиках распределения содержаний) как критерия проверки гипотезы о случайности колебаний при альтернативной гипотезе о наличии систематических колебаний, показало, что в основе своей наблюдаемые на всех створах временные ряды распределения валовых и парциальных (отвечающих формам миграции) концентраций ртути являются рядами случайных колебаний, что в существенной степени обусловлено влиянием внешних факторов. В рассматриваемом случае, безусловно, главными факторами являются режим поступления в р. Пахру сточных вод по руч. Черному и их химический состав, вернее, дискретность распределения ртути в поступающих стоках.

Таким образом, в отличие от фоновых условий, где основными внешними факторами, определяющими поведение ртути в речных водах, являются гидрометеорологические явления, в зоне загрязнения роль последних уже менее значима. Об этом, в частности, свидетельствует отсутствие какой-либо видимой связи между изменениями расхода воды в р. Пахре и показателей, характеризующих распределение металла в динамическом ряду наблюдения [2]. Отсюда следует, что существующая система мониторинга речных вод, основанная на отборе единичных проб (например, на р. Пахре выше и ниже г. Подольска один раз в месяц), не гарантирует того, что установленные в ходе подобного контроля концентрации загрязнителей адекватно отражают их реальное распределение. Динамический ряд случайных колебаний дискретен по своей сути, а это не исключает вероятности того, что при данной системе контроля качества речных вод будет отобрана проба либо с экстремально высокой концентрацией исследуемого загрязнителя, либо, наоборот, с его минимальным содержанием. Ранее было показано [7], что организация в каждый гидрологический сезон, свойственных данному водотоку, динамических наблюдений, продолжительностью не менее 10 дней подряд, с учетом описанной выше структуры водного потока, позволяет получить сведения, достаточно реально оценивающие параметры распределения в речных водах химических элементов и их форм миграции. В любом случае, необходимы дальнейшие исследования геохимических процессов и явлений, происходящих в речных водах и играющих важную роль в судьбе загрязнителей, поскольку водная масса является связующим звеном между их поступлением в водотоки, перераспределением в речной экосистеме и формированием техногенных речных илов, пространственно отражающих масштабы и интенсивность техногенного воздействия на малые реки промышленно-урбанизированных районов.

Список литературы

1. *Алекин О.А.* Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1970. 444 с.
2. *Янин Е.П.* Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. М.: ИМГРЭ, 2003. 89 с.
3. *Янин Е.П.* Геохимические особенности и экологическое значение техногенных илов // Разведка и охрана недр, 1994, № 5. С. 35–37.
4. *Янин Е.П.* Эпифитовзвесь – новый индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами. М.: ИМГРЭ, 2002. 51 с.
5. *Савенко В.С., Аникиев В.В.* О химическом составе пены континентальных водоемов // Водные ресурсы, 1989, № 4. С. 30–41.
6. *Кендэл М.* Временные ряды: Пер. с англ. М.: Финансы и статистика, 1981. 199 с.
7. *Саэт Ю.Е., Янин Е.П.* Методические рекомендации по геохимической оценке состояния поверхностных вод. М.: ИМГРЭ, 1985. 48 с.