

ОСОБЕННОСТИ ПОСТАВКИ СВИНЦА В МАЛУЮ РЕКУ С КАНАЛИЗАЦИОННЫМ СТОКОМ ПРОМЫШЛЕННОГО ГОРОДА

к.г.-м.н. Е.П. Янин

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
г. Москва,
yanin@geokhi.ru

Приведены результаты изучения особенностей поставки свинца с канализационным стоком в малую реку, его поведение и формы миграции в речной воде в зоне влияния промышленного города.

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, 8].

Поведение тяжелых металлов, в том числе свинца (как типичного индикатора техногенного воздействия и опасного поллютанта), 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 (обычно небольшой водоток) – малая река, принимающая сточные воды [8]. 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, способствующими рассеиванию и пространственно-временной дифференциации поллютантов, трансформации их форм нахождения, перераспределению между компонентами речной среды. Именно здесь активно развиты процессы техногенного аллювиального седиментогенеза, основным матери-

альным продуктом которых являются техногенные илы, в существенной мере определяющие важнейшие эколого-геохимические особенности многих рек освоенных районов [9, 11].

На примере указанного сопряжения (р. Пахра в зоне влияния г. Подольска, Московская область) автором было изучено поведение в речных водах свинца [8]. Отбор проб осуществлялся ежедневно в течение 32 дней подрыда в летнюю межень на следующих створах. Створ 1 – устье ручья Черного, сток которого практически полностью формировался за счет поступления сточных вод г. Подольска. Протяженность ручья около 1,3 км; его продольный профиль характеризуется значительным уклоном; основная масса сточных вод поступала с городских очистных сооружений, расположенных примерно в 800 м выше устья ручья; средний расход составляет около $1,7 \text{ м}^3/\text{с}$. Наблюдения на этом створе позволяют охарактеризовать процесс поставки свинца источником загрязнения и выявить особенности его 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 свинца 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 свинца 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 воды 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 свинца осуществлялось на специальной установке путем фильтрования воды под вакуумом через мембранные фильтры с диаметром пор $\sim 0,45 \text{ мкм}$; полученные таким образом фильтрат и взвесь на фильтре затем исследовались раздельно атомно-абсорбционным методом на содержание свинца.

В фоновых условиях свинец мигрирует в речных водах в двух основных формах – растворенной и взвешенной (табл. 1). В среднем в течение всего периода наблюдения преобладали взвешенные формы миграции данного металла (67% от общего содержания), хотя в динамическом ряду наблюдения соотношение этих двух форм могло незакономерно меняться – в отдельные периоды доминировали либо взвешенные (чаще всего), либо растворенные формы свинца (рис. 1). Это определяет тот факт, что в целом между распределением указанных двух форм миграции во временном ряду наблюдения фиксируется относительно невысокая положительная корреляционная связь ($r = 0,45$ при доверительной границе для 5%-ного уровня значимости $\pm 0,62$). Таким образом, существующие колебания удельных концентраций разных форм миграции свинца в динамическом ряду наблюдения в определенной мере асинхронны, а поведение металла в речных водах зависит от влияния различных факторов.

Таблица 1

Свинец в воде р. Пахра (зона техногенеза) и р. Москвы (фоновый створ) *

Форма	Среднее и его ошибка, мкг/л	V, %	Kс	Сумма В + Р, мкг/л	V, %	Kс	Доля В от В+Р, %
Створ 1, верхний участок зоны смешения (устье руч. Черного)							
В	40,00 ± 10,70	77	8,9	45,78 ± 10,73	68	6,9	87
Р	5,78 ± 2,02	101	2,7				
Створ 2, нижний участок зоны смешения (р. Пахра)							
В	13,5 ± 4,58	98	3	19,83 ± 5,47	80	3	68
Р	6,33 ± 3,17	144	2,9				
Створ 3, зоны распределения (р. Пахра)							
В	9,86 ± 2,06	60	2,2	13,99 ± 2,90	60	2,1	71
Р	4,13 ± 1,89	132	1,9				
Створ 4, фон (верховья р. Москвы)							
В	4,47 ± 1,26	46	1	6,64 ± 2,04	50	1	67
Р	2,17 ± 1,12	84	1				

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

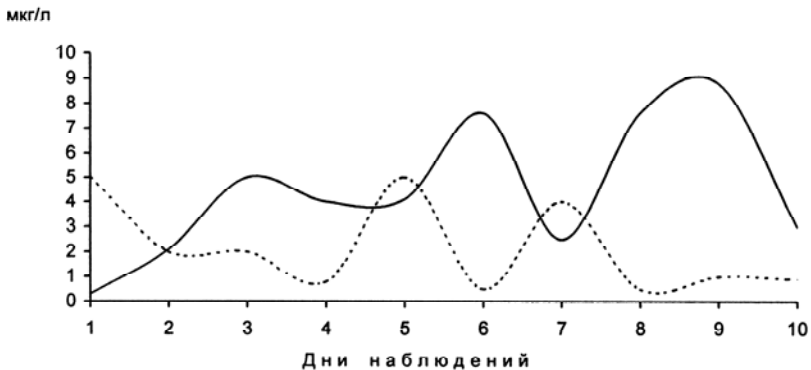


Рис. 1. Распределение растворенных (точки) и взвешенных (сплошная линия) форм свинца в речных водах на фоновом створе.

Распределение взвешенных форм свинца было более однородным, нежели его растворенных форм. В существенной мере это может быть обусловлено тем, что поведение растворенных форм данного металла в речных водах обуславливается влиянием не только внешних факторов (например, изменением гидрометеорологических условий и, соответственно, гидродинамических параметров водного потока и степени его насыщения транспортируемыми наносами), но и контролируется внутриводоемными процессами, протекающими в толще воды (физико-химическими, биогеохимическими).

Количество химического элемента, мигрирующего в речном потоке во взвешенной форме, определяется двумя основными факторами [5]. Во-первых, удельным содержанием его в речной взвеси (т. е. концентрацией в твердом взвешенном веществе, выражаемой, например, в мг/кг); во-вторых, мутностью речной воды (количеством транспортируемой водным потоком взвеси, выражаемого в мг/л). В фоновых условиях для свинца отмечалась сильная обратная (отрицательная) корреляционная связь между мутностью воды и его удельной концентрацией во взвеси (увеличение поставки более грубых наносов с водосборной территории, например, во время дождя способствовало снижению содержания металла в речной взвеси). Фоновая речная взвесь более (нередко на порядок) обогащена свинцом, нежели, например, фоновые почвы и фоновые донные отложения (табл. 2). Аналогичные факты установлены и для других регионов. Например, в природных условиях во взвеси рек Заокского плато удельная концентрация свинца составляла 280 мг/кг [7], в р. Саскузанна – 278 мг/кг [12]. Средняя удельная концентрация свинца во взвеси реки мира оценивается в 147 мг/кг [2]. В существенной мере это определяется тем, что взвесь, особенно в малых равнинных реках, представляет собой тонкодисперсный материал, обладающий высокой сорбционной способностью.

Таблица 2

Среднее содержание свинца в речной взвеси, мг/кг

Створ	Среднее	V, %	V _R *	K _C
4, фон	261,70±158,20	97	335	1
1, верхний участок зоны смешения	887,13±177,90	58	332	3,4
2, нижний участок зоны смешения	630,70±265,50	122	672	2,4
3, зона распределения	378,60±74,62	57	226	1,5

* Коэффициент вариации по вариационному размаху.

Таким образом, поведение свинца в фоновых условиях обуславливается главным образом типичными для рек гидрологическими явлениями и внутриводоемными (физико-химическими и биогеохимическими) процессами и, как правило, происходят в пределах значений, характерных для многих рек, не затронутых интенсивным промышленным воздействием. Установленные количественные параметры распределения свинца в речных водах, уровни содержания и баланс соотношений его растворенных и взвешенных форм, судя по всему, достаточно адекватно отражают существующую в фоновых условиях ситуацию.

В техногенных условиях поставка свинца с канализационным стоком города и последующее распределение этого металла в реке в зоне влияния города осуществляется уже в иных темпах, содержаниях и соотношениях основных форм миграции (табл. 1, рис. 2). Так, верхний участок зоны смешения характеризуется существованием двух динамичных миграционных потоков свинца – потока взвешенных форм и потока растворенных форм, отличающихся асинхронным распределением концентраций металла во временном ряду наблюдения. По сравнению с фоном здесь заметно увеличивается доля взвешенных форм свинца (до 87% от вала). Это связано как с возрастанием в условиях загрязнения мутности воды (обычно в 1,5–3 раза

выше фоновых значений, иногда – в 5–8 раз), так и с высокими удельными концентрациями металла в техногенной взвеси (табл. 2, рис. 3). Геохимические аномалии взвешенных форм свинца более устойчивы во времени, а техногенная взвесь играет важную роль в процессах аллювиального осадконакопления [11]. Особенностью поведения свинца в поступающих в реку сточных водах является высокая неоднородность распределения его концентраций в динамическом ряду наблюдения, проявляющаяся, как правило, при общем высоком уровне содержания металла.

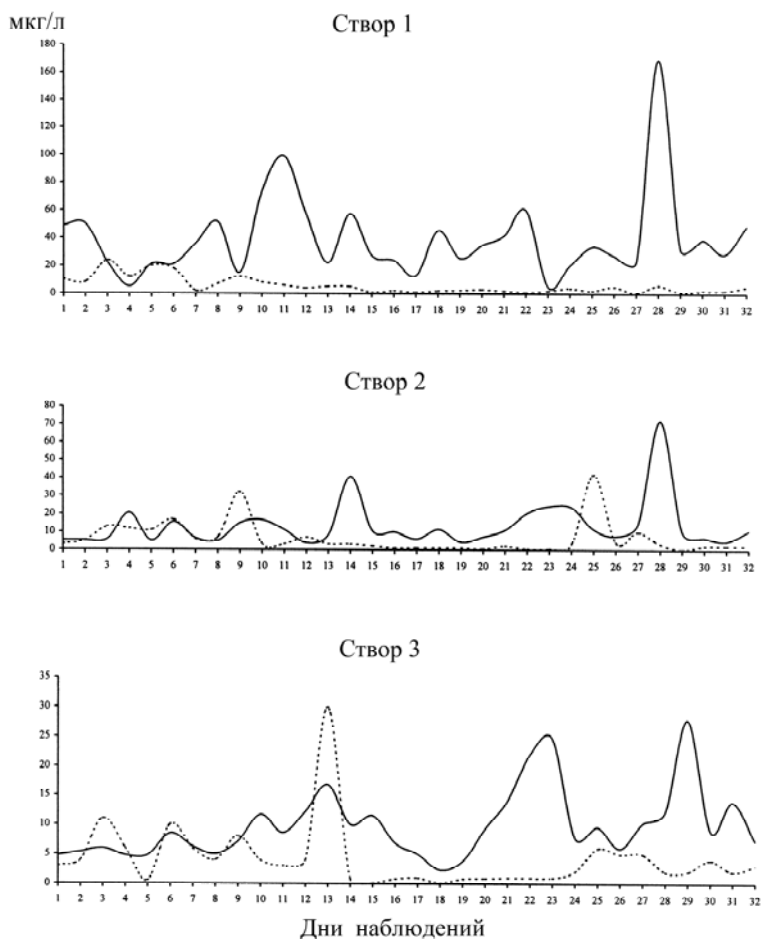


Рис. 2. Распределение растворенных (точки) и взвешенных (сплошная линия) форм свинца в поверхностных водах в зоне влияния города.

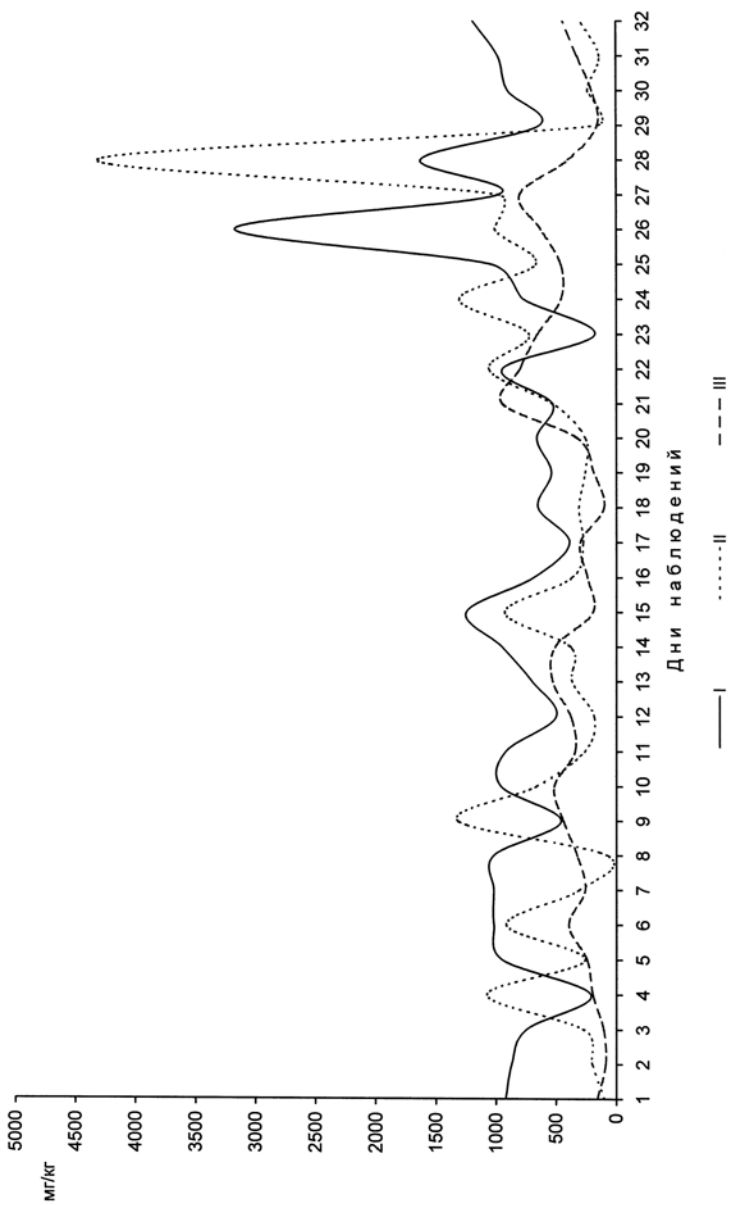


Рис. 3. Распределение свинца во взвеси в зоне влияния города.
 1 – створ 1; 2 – створ 2; 3 – створ 3

Параметры распределения свинца и особенности его 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 свинца – взвешенным и растворенным – устанавливается определенная (но в целом слабая) корреляционная связь.

В зоне распределения поведение свинца обуславливается взаимодействием двух групп процессов: 1) способствующих его выведению из водной массы и поступлению в биоту, эпифитоввзвесь и донные отложения; 2) определяющих его выделение из донных отложений и гидробионтов обратно в водный поток. Определенную роль играет возможная дополнительная поставка свинца с притоками, а также забор речной воды для различных целей, прежде всего, для орошения сельскохозяйственных угодий, расположенных на пойме. Тем не менее, судя по всему, 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 свинец, и пространственно отражающих зоны загрязнения рек [9, 11]. Важнейшие параметры пространственно-временного распределения свинца 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 свинца ведущую роль играют сорбционные процессы, тогда как для его взвешенных форм преобладает гидравлическое осаждение взвеси (включая процессы коагуляции), участвующей в образовании техногенных илов и эпифитоввзвеси [10, 11]. 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 [4]. Свинец, 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 явно менее существенна, нежели в фоновых условиях. Характер короткопериодной изменчивости содержаний свинца в водах реки в зоне распределения в значительной мере определяется режимом его поставки с канализационным стоком (и зависит, в первую очередь, от его «начальных» содержаний в сточных водах), что особенно наглядно проявляется на графиках распределения валового (общего) содержания металла (рис. 3).

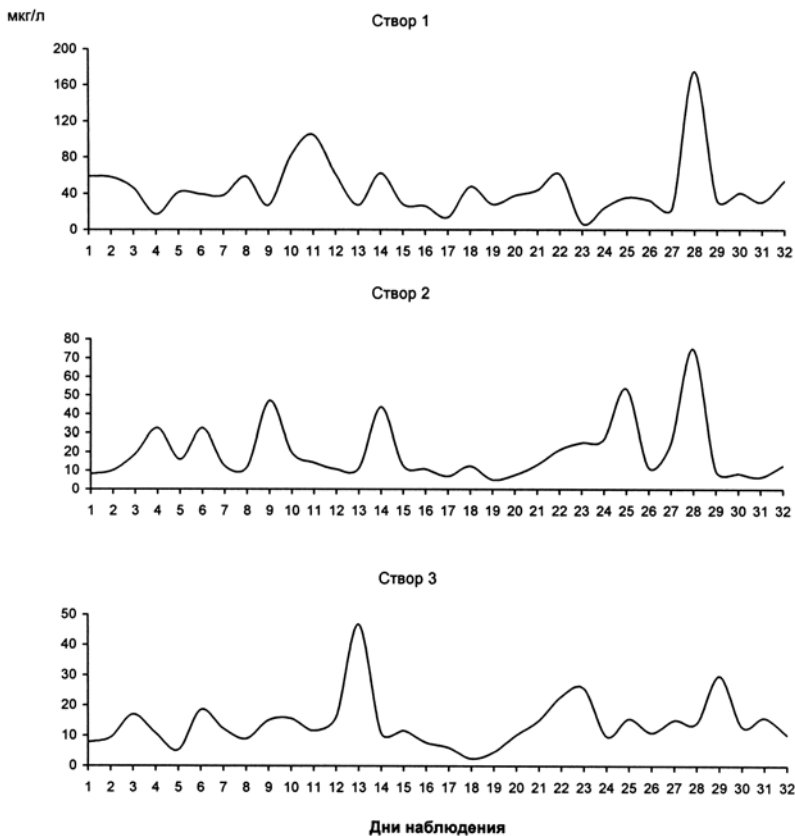


Рис. 3. Распределение свинца (общее содержание) поверхностных водах в зоне влияния города.

Характер временных рядов наблюдений на створах 1–3 указывает на то, что в поведении (временном распределении) свинца в речных водах наблюдается некая нерегулярность, проявляющаяся в асинхронном по времени появлении максимальных и минимальных концентраций тех или иных его форм миграции. В то же время для распределения общего содержания свинца 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-двум дням (рис. 3). Такие временные ряды называются циклическими рядами [3]. Надо отметить, что подобная, хотя и менее выраженная временная цикличность прослеживается и в распределении концентраций взвешенных и растворенных форм свинца. Наличие определенной цикличности в распре-

лении свинца в динамическом ряду наблюдения в существенной степени обуславливается дискретным (циклическим) режимом его поступления со сточными водами по руч. Черному. Использование предложенного М. Кендэлом [3] 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 свинца 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 дискретность распределения в них свинца.

Таким образом, в отличие от фоновых условий, где основными внешними факторами, определяющими поведение свинца 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 [8]. 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 поллютантов адекватно отражают их реальное распределение. Динамический ряд случайных колебаний дискретен по своей сути, а это не исключает вероятности того, что при существующей системе контроля (мониторинга) качества речных вод будет отобрана проба либо с экстремально высокой концентрацией исследуемого поллютанта, либо, наоборот, с его минимальным содержанием. Ранее было показано [6], что организация в типичный для данного водотока гидрологический сезон непрерывных (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 многих химических элементов и их основных форм миграции. В любом случае, необходимы дальнейшие исследования геохимических процессов и явлений, происходящих в речных водах и играющих важную роль в судьбе поллютантов, 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.

Литература

1. *Алекин О.А.* Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеоздат, 1970. – 444 с.
2. *Гордеев В.В.* Речной сток в океан и черты его геохимии. – М.: Наука, 1983. – 160 с.
3. *Кендэл М.* Временные ряды: Пер. с англ. – М.: Финансы и статистика, 1981. – 199 с.
4. *Савенко В.С., Аникиев В.В.* О химическом составе пены континентальных водоемов // Водные ресурсы, 1989, № 4, с. 30–41.

5. Сает Ю.Е., Янин Е.П. Геохимические закономерности образования антропогенных потоков рассеяния химических элементов в малых реках // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. – М.: ИМГРЭ, 1984, с. 31–44.

6. Сает Ю.Е., Янин Е.П. Методические рекомендации по геохимической оценке состояния поверхностных вод. – М.: ИМГРЭ, 1985. – 48 с.

7. Усватов В.П. Геохимический поток микроэлементов в ландшафтах Русской равнины // Биогеохимический круговорот веществ в биосфере. – М.: Наука, 1987, с. 116–124.

8. Янин Е.П. Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 2003. – 89 с.

9. Янин Е.П. Геохимические особенности и экологическое значение техногенных илов // Разведка и охрана недр, 1994, № 5, с. 35–37.

10. Янин Е.П. Эпифитовзвесь – новый индикатор загрязнения речных систем тяжелыми металлами. – М.: ИМГРЭ, 2002. – 51 с.

11. Янин Е.П. Техногенные речные илы (условия формирования, вещественный состав, геохимические особенности). – М.: НП «АРСО», 2018. – 415 с.

12. McDuffie B., El-Barbary I., Hollod G.J., Tiberio R.D. Trace Metals in Rivers: Speciation, Transport and Role of Sediments // Trace Substances Environmental Health. Proc. 10th Annual Conference on Trace Substances in Environmental Health. University of Missouri, Columbia, 1976, p. 85–95.