

www.thesa.ru
e-mail: mirt@thesa.ru; mirt_yuv@mail.ru

Журнал включен в Реферативный журнал и
Базы ВИНТИ РАН
Сведения о журнале ежегодно публикуются
в международной справочной системе по
периодическим изданиям
Ulrich Periodical Directory
Одновременное издание на русском и
английском языках делает его доступным
для широкого круга читателей во многих странах мира
Электронные версии журнала доступны
через **Elibrary (www.elibrary.ru,**
русскаяязычная версия) и **Springer**
(**www.springer.com,** англоязычная версия)

Уважаемые авторы и читатели журнала “Экологическая химия”!

С 2010 г. версия журнала “Экологическая химия” на английском языке
издается в качестве отдельного выпуска к журналу
“**Russian Journal of General Chemistry**” (Журнал общей химии)
издательством **Pleiades Publishing, Ltd.** и распространяется
компанией **Springer**

Адрес редакции:

Юридический адрес: 199178 Санкт-Петербург, Малый пр. В.О.. 58, лит. И
+7(921)6379163

Почтовый адрес: 190013 Санкт-Петербург, а/я 218, ООО “ТЕЗА”
+7(921)4021128



ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Моделирование конкурентной
сорбции тяжелых металлов

Использование нанопорошка
оксида железа

Изменение структуры зоопланктона
в экспериментальной установке

ТЕЗА
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ

Экологическая химия

Издается Санкт-Петербургским Государственным Университетом, ООО «Теза» и Санкт-Петербургским Государственным Технологическим институтом (Техническим Университетом)

Редакционная коллегия

А.В. Гарабаджу – главный редактор, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)
Р.В. Богданов – заместитель главного редактора, Санкт-Петербургский государственный университет
И.В. Шугалей – заместитель главного редактора, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)
Я.В. Зачиняев – член редакционной коллегии, Санкт-Петербургский государственный университет путей сообщения
М.А. Илюшин – член редакционной коллегии, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)
Г.Т. Фрумин – член редакционной коллегии, Российский государственный гидрометеорологический университет
Ю.В. Миртенбаум – выпускающий редактор, Издательство «Теза» (Санкт-Петербург)

Редакционный совет

Я. Бохач, Чешская Республика	Г.Г. Дука, Молдова	О. Роотс, Эстония	Ю.М. Чернобережский, Россия
С.М. Гращенко, Россия	Д. Мёллер, Германия	Б.Р.Т. Симонейт, США	Г.Д. Ильницкая, Украина
Г.А. Заварзин, Россия	А. Милукайте, Литва	Г.А. Софронов, Россия	С.П. Рожков, Россия
Х.М. Зейп, Норвегия	Л.Н. Москвин, Россия	Дж. Спенглер, США	Н.Н. Рожкова, Россия
Ю.А. Золотов, Россия	С.А. Остроумов, Россия	В. Сулковский, Польша	Крупская Л.Т., Россия
Л.С. Ивлев, Россия	С. Павловски, Польша	Д.Ю. Ступин, Россия	Гордиенко П.С., Россия
В.А. Исидоров, Россия	Т.Г. Лупашку, Молдова	В.Д. Тонкопий, Россия	Ярусова С.Б., Россия
И.К. Ларин, Россия	В.Г. Поваров, Россия	Р.М. Фергюсон, США	Зорин В.В., Россия

Тематика журнала

Журнал публикует оригинальные статьи и обзоры в соответствии с представленной ниже тематикой:

1. Экоотоксикология и влияние антропогенных экологических факторов на здоровье населения
2. Мониторинг атмосферы, гидросферы, литосферы (почвы) и построение моделей развития экосистем
3. Методы воздействия различных факторов на окружающую среду и достижения в области экологической аналитической химии
4. Проблемы экологического образования в высших учебных заведениях
5. Экологические проблемы мегаполисов: (экологические проблемы транспорта, жилища, переработки бытовых и промышленных отходов)
6. Экологические проблемы промышленных производств
7. Экологическая биотехнология
8. Экологические и токсикологические проблемы производства и применения наноматериалов
9. «Зеленый» органический синтез
10. Проблема тяжелых металлов в окружающей среде
11. Антропогенно-обусловленные процессы в окружающей среде
12. Пути восстановления качества окружающей среды
13. Радиационная экология
14. Технология защиты атмосферы и утилизация газовых выбросов
15. Экологические проблемы переработки возобновляемых и невозобновляемых ресурсов

Журнал «Экологическая химия» поступает в крупнейшие отечественные и зарубежные библиотеки, реферируется изданием «Chemical Abstracts», РЖ «Геофизика» и «Химия»

Журнал зарегистрирован Северо-Западным региональным управлением комитета по печати, Санкт-Петербург, № П 1435 от 25 мая 1999 г.

Авторы научных и рекламных материалов несут ответственность за достоверность представленных в редакцию журнала сведений и точность ссылок по цитируемой литературе. Редакция оставляет за собой право редакционной правки публикуемых материалов, не несет ответственности за присутствие в этих материалах данных, не подлежащих открытой публикации, и допускает к опубликованию статьи в порядке обсуждения, не всегда разделяя точку зрения авторов. При перепечатке ссылка на журнал обязательна.

СОДЕРЖАНИЕ

Использование нанопорошка оксида железа для очистки водных растворов от мышьяка <i>А. Т. Исаханова, Р. М. Эмиров</i>	233
Исследование влияния абиотических факторов среды на химический состав анфельции тобучинской (<i>Ahnfeltia Tobuchiensis</i>) зал. Петра Великого (Японское море) <i>И. А. Кадникова, Т. И. Вишневецкая, Н. М. Аминина</i>	239
Моделирование конкурентной сорбции тяжелых металлов донными осадками с применением многофакторного эксперимента <i>Р. Л. Левит, В. А. Кудрявцева</i>	244
Оценка степени загрязненности некоторыми тяжелыми металлами по индексу геоаккумуляции вблизи реки Шнох <i>А. Р. Сукиасян, А. А. Киракосян, Г. П. Пирумян</i>	250
Химический состав талых ледниковых и речных вод бассейна р. Баксан <i>Л. З. Жинжакова, Е. А. Чередник</i>	256
Влияние водной составляющей на формирование техногенных вод в горнопромышленных техногенных системах Дальнегорского района <i>В. П. Зверева, А. И. Лысенко, К. Р. Фролов</i>	263
Сезонное изменение и территориальное распределение содержания бенз(а)пирена в атмосферном воздухе Российской Федерации <i>А. О. Корунов, И. С. Халиков, В. А. Сурнин</i>	270
Изменение структуры зоопланктона в экспериментальной установке при изоляции рыб-планктофагов <i>Т. Н. Герасимова, П. И. Погожев, А. П. Садчиков</i>	283



Экологическая химия 2020, 29(5); 233–238.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОПОРОШКА ОКСИДА ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ МЫШЬЯКА

А. Т. Исаханова, Р. М. Эмиров*

Дагестанский государственный университет, М. Гаджиева 43а, Махачкала, Россия 367001

**e-mail: aderron@mail.ru*

Поступило в редакцию 7 апреля 2020 г.

Электрохимическим методом в трехэлектродной ячейке в один этап синтезирован порошок магнетита. Проведен рентгенофазовый анализ полученного магнетита. Установлено стопроцентное содержание в порошке фазы магнетита. Определены некоторые структурные параметры, а также по формуле Шеррера вычислен размер кристаллитов порошка магнетита. Методом низкотемпературной адсорбции – десорбции азота определены текстурные характеристики нанопорошка магнетита. Изучены сорбционные свойства полученного магнетита на примере модельных растворов, содержащих ионы мышьяка(V). Показана возможность удаления ионов мышьяка(V) из водных растворов. Для оценки сорбционной способности синтезированного магнетита, изучены зависимость степени извлечения от массы сорбента, от времени обработки и от концентрации мышьяка(V) в исходном растворе. Подобраны оптимальные условия для удаления ионов мышьяка(V). Изучена десорбция мышьяка с отработанного магнетита.

Ключевые слова: синтез магнетита, мышьяк, водные растворы, сорбция, десорбция

ВВЕДЕНИЕ

Одними из сильнейших по действию и наиболее распространенными химическими загрязнителями являются загрязнения тяжелыми металлами.

Источники поступления тяжелых металлов разные [1]. Тяжелые металлы накапливаются в почве, особенно в верхних гумусовых горизонтах, и медленно удаляются при выщелачивании потреблением растениями, эрозии и дефляции – выдувании почв.

Они имеют высокую способность к многообразным химическим, физико-химическим и биологическим реакциям. Многие из них имеют переменную валентность и участвуют в окислительно-восстановительных процессах. Их соединения, как и другие химические соединения, способны переместиться и перераспределиться в средах жизни, то есть мигрировать.

Проблема эффективной очистки промышленных стоков, природных вод, от тяжелых металлов (особенно, от мышьяка) и других элементов с последующей их утилизацией имеет большое народно-хозяйственное значение [2, 3].

В настоящее время эта проблема решается с помощью различных химических методов: осаждения, экстракции, дистилляции, ионного обмена и сорбции [4–8].

Особый интерес вызывает изучение возможности использования в сорбционной очистке нанопорошков, в частности наночастиц оксидов железа (гематит, гетит, магнетит) [9–11].

Увеличение активной поверхности сорбентов позволяет повысить степень очистки водных растворов.

В задачу исследования входило: получение магнетита электрохимическим методом в одну

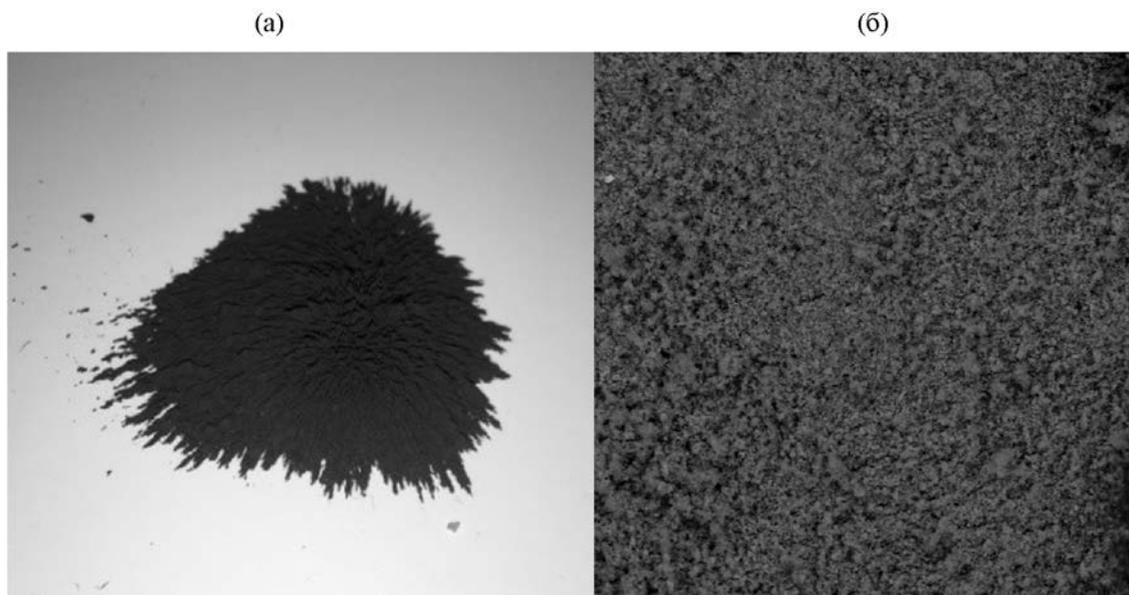


Рис. 1. Фотография (а) и микрофотография (б) нанодисперсного порошка магнетита.

стадию и без наличия немагнитной фазы, изучение его физических характеристик и подбор оптимальных условий для извлечения ионов мышьяка из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез нанопорошка магнетита проводился электрохимическим трехэлектродным методом в один этап по методике [12]. Суть способа заключалась в анодном растворении железа в растворе хлорида натрия. При этом происходит окисление промежуточных продуктов электрохимического процесса.

Для определения текстурных характеристик синтезированного магнетита использовали метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота на приборе СОРБОМЕТР-М.

Для оценки фазового состава магнетита применен метод рентгенофазового анализа. Измерения проводились при длине волны рентгеновского излучения 1.5 Å на дифрактометре фирмы Panalytical модель EmpyreanS2.

Исследование сорбционных свойств проводили на модельных растворах, для приготовления которых применяли ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) двузамещенный мышьяковокислый натрий квалификации х.ч. и дистиллированную воду.

Сорбционные свойства полученного магнетита определяли в статических условиях, фракцию измельченного магнетита размером 25 нм и массой от 0.1 до 1 г помещали в стакан емкостью на 100 мл, вносили по 100 мл раствора с концентрацией мышьяка равной 0.1 мг/мл. После выдержки магнетита в течение определенного времени, последний отфильтровывали и измеряли остаточную концентрацию ионов мышьяка. Так как полученный сорбент обладает магнитными свойствами, осадок от раствора можно также отделять с помощью магнита. Контроль остаточной концентрации мышьяка проводился фотометрическим методом в виде мышьяк молибденовой синей [3] или атомно-абсорбционным методом.

Степень очистки рассчитываем по формуле:

$$A = (C_0 - C_k) \times 100 / C_0,$$

где C_0 – начальная концентрация As(V); C_k – конечная концентрация As(V) в фильтрате; A – степень очистки, %.

Величину степени сорбции оценивали по уменьшению содержания ионов мышьяка в объеме раствора до и после сорбции методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе марки Contra 700 (AnalytikJena, Германия) и фотометрическим методом на спектрофотометре SPECORD 210 (AnalytikJena, Германия) [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для определения размера частиц магнетита, его подсушивали на воздухе при комнатной температуре. Он представляет собой тонко дисперсный порошок черно-коричневого цвета. Внешний вид полученного сорбента приведен на рис. 1.

Для исследования структуры полученного магнетита применен рентгенофазовый анализ. На рис. 2 приведены спектры рентгеновской дифракции полученного магнетита.

На рис. 2 показано сравнение дифрактограммы полученного магнетита и карточки 98-008-2234 из базы данных PAN- ICSD. Как видно все пики соответствуют кубической фазе магнетита (пространственная группа $Fd-3m$) с параметрами ячейки $a = 8.4050 \text{ \AA}$.

Размеры кристаллитов магнетита определили по формуле Шеррера. По этой формуле следует, что полученное вещество представляет собой нанопорошок, кристаллиты которого имеют размер 24.72 нм.

Методом низкотемпературной адсорбции – десорбции азота определены текстурные характеристики магнетита. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из литературных данных [14] известно, что у природного магнетита удельная поверхность составляет – 1.4 м²/г, а магнетит, полученный электрохимическим способом, имеет удельную поверхность во много раз больше – 19.5 м²/г. Высокое значение удельной поверхности полученного нанопорошка может сказаться на величине максимальной сорбционной емкости.

Для оценки возможности использования полученного магнетита в технологии обезвреживания и очистки в водных растворах от мышьяка предварительно проведена работа на модельных мышьяк-содержащих растворах в статическом режиме.

Были установлены основные параметры, влияющие на процесс очистки от мышьяка магнетитом.

Для оценки сорбционной способности магнетита изучены:

(а) зависимость степени извлечения от массы сорбента;

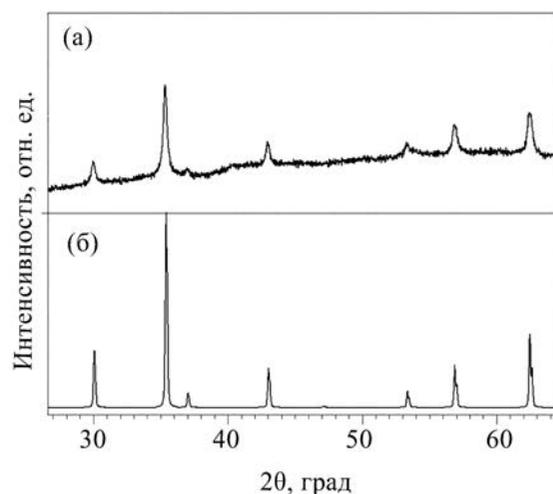


Рис. 2. Фазовый анализ (а) дифрактограмма нанопорошка, полученного электрохимическим трехэлектродным методом; (б) карточка 98-008-2234 из базы данных PAN- ICSD.

(б) зависимость степени извлечения от времени обработки;

(в) зависимость степени извлечения от концентрации мышьяка в исходном растворе.

Изучена зависимость степени извлечения мышьяка от массы сорбента (табл. 2).

Из табл. 2 видно, что увеличение количества сорбента повышает удаление мышьяка. Максимальное извлечение его из раствора наблюдается при навеске 1 г и при 2 ч обработке растворов. Степень извлечения достигает величины 82.1%.

Сорбция мышьяка магнетитом зависит также от времени обработки. В табл. 3 приведена зависимость степени извлечения мышьяка от времени обработки растворов магнетитом. Данные по остаточной концентрации мышьяка в растворе после обработки магнетитом приведены в табл. 3.

Таблица 1. Текстурные характеристики магнетита

Текстурные характеристики	Значение
Величина удельной поверхности, м ² /г	19.5
Удельный объем монослоя, НТД/г	4.48
Константа БЭТ	37
Удельная поверхность мезопор, м ² /г	36.0

Таблица 2. Зависимость степени извлечения (h) мышьяка от массы (m) сорбента ($V = 100$ мл; $t = 2$ ч; $C_{As} = 0.1$ мг/л)

m , г	0.1	0.2	0.5	0.7	1.0
h , %	24.60	40.22	57.02	63.51	82.1

Из табл. 4. Видно, что даже небольшое количество магнетита (0.2 г) при концентрации 0.100 мг/л уже через три часа извлекается примерно половину взятого для анализа мышьяка, а через сутки мышьяк полностью сорбируется магнетитом.

Так как в природе мышьяк встречается в разных концентрациях, изучена зависимость степени извлечения мышьяка от концентрации его в исходном растворе (табл. 4.)

Из табл. 4 видно, что при больших концентрациях мышьяка степень извлечения его низкая, по мере уменьшения концентрации мышьяка в исходном растворе, степень извлечения мышьяка повышается, а при концентрации меньше 27.6 мг/л приближается к 100%.

Магнетит удаляет ионы мышьяка из раствора, которые сорбируются на его поверхности. Когда поверхность становится насыщенной мышьяком, необходимо ее восстановление. Это достигается обработкой магнетита разными растворителями, которые удаляет мышьяк с поверхностного слоя магнетита.

Для определения удерживающей способности магнетита, десорбцию проводили тремя растворителями:

Таблица 4. Зависимость степень извлечения мышьяка от концентрации его в исходном растворе ($m = 0.5$ г; $t = 24$ ч; $V = 25$ мл)

$C_{до\ обработки}$, мг/л	$C_{после\ обработки}$, мг/л	h , %
300	290.0	3.3
149	115.0	22.8
75	45.0	40.0
27.6	0.116	99.5
13.6	0.026	99.8
7.0	0.013	99.8
3.5	0.010	99.7
1.6	0.000	100.0

Таблица 3. Зависимость остаточной концентрации мышьяка от времени обработки растворов магнетитом ($V = 100$ мл; $m = 0.2$ г; $C_{As} = 0.1$ мг/л)

t^0 , ч	0	0.5	1	3	24
C_{As} , мг/л	0.100	0.085	0.065	0.055	0.005

водой, раствором соляной кислоты (0.01 М) и раствором щелочи (0.01 М). Для этого, после отделения адсорбента от раствора фильтрованием, поглотитель помещали в воду, в раствор соляной кислоты и в раствор щелочи на 1 ч, затем определяли в растворе концентрацию десорбированного мышьяка. Далее рассчитывали степень десорбции. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 5.

Из табл. 5 видно, что мышьяк вымывается с отработанного магнетита всеми перечисленными растворителями, но лучше идет процесс десорбции щелочным раствором. Степень десорбции примерно в два раза выше в случае применения раствора щелочи и составляет $\approx 88\%$.

ВЫВОДЫ

Трёхэлектродным электрохимическим методом были получены наночастицы магнетита.

Дифракционно-фазовый анализ показал, что полученный продукт является 100% нанопорошком магнетита с размерами кристаллитов 24.72 нанометров. Удельная поверхность полученного нанопорошка равна 19.5 м²/г, что примерно в 10 раз больше поверхности микрокристаллического магнетита.

Установлены оптимальные условия для извлечения ионов мышьяка из водных растворов: навеской 1 г в течение двух часов из растворов, содержащих мышьяк с концентрацией равной 0.1 мг/л, удаляется 82.1% мышьяка. 24-х часовая обработка магнетитом массой 0.2 г раствора, содержащего мышьяк, практически полностью сор-

Таблица 5. Влияние растворителя на степень десорбции мышьяка ($C = 0.08$ мг/л; $V = 100$ мл; $m = 0.2$ г)

$S_{десорб}$, %		
H ₂ O	HCl	NaOH
32.04	38.39	87.85

бирует последний. Одновременное увеличение навески магнетита (0.5 г) и времени обработки, позволяет практически полностью извлекать мышьяк из более концентрированных исходных растворов (27.7 мг/л).

Изучена десорбция мышьяка с отработанного магнетита и лучшие результаты получены при обработке раствором 0.01 М NaOH, степень десорбции составляет $\approx 88\%$.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичной поддержке ГЗ FZNZ-2020-0002.

ЛИТЕРАТУРА

- Новиков, А.В., Женихов, Ю.Н., *Улучшение качества природных и очистка сточных вод: учеб. пособие*, Тверь: ТГТУ, 2006, 112 с.
- Сомин, В.А., Полетаева, М.А., Комарова, Л.Ф., *Ползуновский вестник*, 2008, № 3, с. 32.
- Николаева, Л.А., Исакова, Р.Я., *Энергоресурсо - эффективность и энергосбережение: сб. науч. тр.*, Казань: ТаГраф, 2014, с. 102.
- Исаханова, А.Т., *Вода: химия и экология*, 2019, № 1–3, с.155.
- Исаханова, А.Т., *Тез. докл. Межд. н. - практ. конференции и школы молодых ученых "Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование"*, Махачкала, 2018, с. 214.
- Мартемьянов, Д.В., Галанов, А.И., Юрмазова, Т.А., Короткова, Е.И., Плотников, Е.В., *Изв. Выси. Уч. Завед.*, 2014, Т. 57, Вып. 11, с. 30.
- Мартемьянов, Д.В., Галанов, А.И., Юрмазова, Т.А., *Фундаментальные исследования*, 2013, № 8 (Ч 3), с. 666.
- Плотников, Е.В., Мартемьянова, И.В., Мартемьянов, Д.В., *Труды Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов Современное состояние и проблемы естественных наук*, Томск, 2014, с. 266.
- Колида, Ю.Я., Антонова, А.С., Кропачева, Т.Н., Корнев, В.И., *Вест. Удмуртск. Унив. Сер. Физ. Хим.*, 2014, № 4, с. 52.
- Анисимова Н.Ю., Сенатов, Ф.С., Миляева С.И, Киселевский М.В., *Фундамент. исслед.*, 2011, № 11–2, с. 263.
- Яновский, Ю.Г., *Технологии живых систем*, 2007, Т. 4, № 5–6, 73 с.
- ГОСТ 4142-89. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации мышьяка*. Введ. 15.02.89.
- Эмиров, Р.М., Рабаданов, М.Х., *Тез. докл. Межд. н. -практ. конференции и школы молодых ученых "Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование"*, Махачкала, 2018, 132 с.
- Salazar-Camacho, C., Villalobos, M., de la Alatorre, J., Alcarez-Cienfuegos, J., Gutierrez-Ruiz, M.E., *Gem. Geol.*, 2013, vol. 347, p. 233.

Use of Iron Oxide Nanopowder for Purification of Aqueous Solutions from Arsenic

A. T. Isakhanova and R. M. Emirov*

Dagestan state University, Makhachkala, 367001 Russia

**e-mail: aderron@mail.ru*

Abstract—The electrochemical method in a three-electrode cell synthesized magnetite powder in one step. An X-ray phase analysis of the obtained magnetite was carried out. The absolute content of the magnetite phase in the powder was established. Some structural parameters were determined, and the crystallite size of magnetite powder was calculated using the Scherrer formula. The texture characteristics of magnetite nanopowder are determined by the method of low-temperature adsorption – nitrogen desorption. The sorption properties of the obtained magnetite were studied using model solutions containing arsenic(V) ions as an example. The possibility of removing arsenic(V) ions from aqueous solutions is shown. To assess the sorption ability of synthesized magnetite, the dependence of the degree of extraction on the mass of the sorbent, on the treatment time, and on the concentration of arsenic(V) in the initial solution was studied. The optimal conditions for the removal of arsenic(V) ions were selected. The desorption of arsenic from spent magnetite was studied.

Keywords: synthesis of magnetite, arsenic, aqueous solutions, sorption, desorption



Экологическая химия 2020, 29(5); 239–243.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ
АБИОТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ СРЕДЫ НА
ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ АНФЕЛЬЦИИ
ТОБУЧИНСКОЙ (*Ahnfeltia Tobuchiensis*)
ЗАЛ. ПЕТРА ВЕЛИКОГО
(ЯПОНСКОЕ МОРЕ)**

И. А. Кадникова*, Т. И. Вишневецкая, Н. М. Аминина

*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
“Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного
хозяйства и океанографии” Тихоокеанский филиал ФГБНУ “ВНИРО” (“ТИНРО”),
пер. Шевченко, 4, Владивосток, 690091 Россия
e-mail: irina.kadnikova@tinro-center.ru

Поступило в редакцию 24 марта 2020 г.

Исследовано влияние абиотических факторов среды на химический состав красной водоросли анфельции тобучинской. Обнаружено влияние глубины произрастания водорослей на содержание белка, легкогидролизуемых полисахаридов и йода. Анфельция из прол. Старка содержит больше углеводов, из бух. Троица – минеральных веществ, из бух. Перевозной – белка и йода.

Изучено содержание токсичных элементов (мышьяка, свинца и кадмия) в водорослях и грунтах из мест её добычи. Установлена зависимость между глубиной произрастания водорослей и накоплением токсичных металлов в них. Взаимосвязи между элементными составами водорослей и грунтов из мест их произрастания не выявлено.

Ключевые слова: свинец, кадмий, мышьяк, красные водоросли, анфельция тобучинская

ВВЕДЕНИЕ

Анфельция тобучинская (*Ahnfeltia tobuchiensis*), произрастающая в зал. Петра Великого (Японское море) является ценным сырьем для получения пищевого и микробиологического агара. Основные её запасы сосредоточены в прол. Старка, бухтах Баклан, Перевозная и Троица. Состояние скоплений анфельции и её запасы в зал. Петра Великого позволяют вести активный промысел агароноса в объеме 1.0 тыс тонн. Анфельция тобучинская образует скопления в виде сплошной дерновины на глубинах от 2 до 38 м, или шарообразные скопления, свободно перемещаемые по дну течением [1].

Морские водоросли наиболее адекватно отражают геохимию окружающих вод и грунта, накапливая при этом не только тяжелые металлы, но и другие токсичные вещества [2, 3]. Видоспецифичность микроэлементного состава водорослей обусловлена как морфологией слоевищ и их биохимическими особенностями, так и спецификой мест обитания. Это позволяет проследить накопление в растениях токсичных элементов в зависимости от степени загрязнения грунта и водной среды. Меняющиеся гидрохимические условия могут значительно влиять на качественный и количественный состав водорослей и на метаболизм в целом.

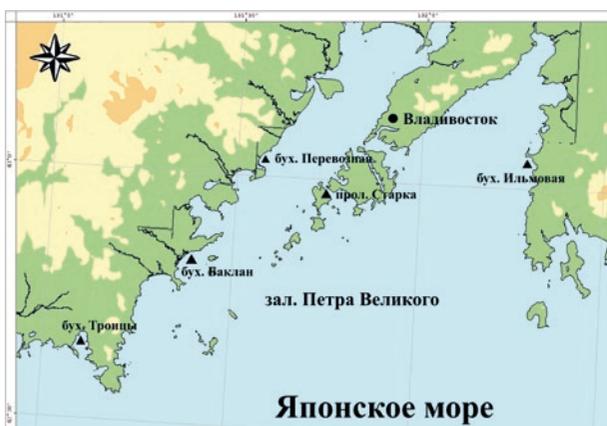


Рис. 1. Карта районов добычи анфельции тобучинской в зал. Петра Великого Японского моря.

Цель работы – установить влияние абиотических факторов (глубина произрастания, состав грунта) среды обитания на химический состав анфельции тобучинской.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала для исследований использовали промысловую красную водоросль анфельцию тобучинскую (*Ahnfeltia tobuchinensis*), добытую на разных глубинах (от 7 до 17.4 м) из прол. Старка, из мористой части прол. Старка (удаленной от берегов в сторону открытого моря), бухт Перевозной, Троица, Ильмовая и Баклан (зал. Петра Великого, Японское море) (рис. 1).

Показатели качества водорослей исследовали стандартными методами по ГОСТ 26185-84 [4]. Общее содержание азота в сырье определяли по методу Кьельдаля на приборе “Kjeltec auto” 10 SO Analyzer (Тесатор, Япония). Белок ($N \times 6.25$) определяли по общему содержанию азота. Содержание легкогидролизуемых полисахаридов определяли антроновым методом [5].

Подготовка проб к атомно-абсорбционному определению токсичных металлов – по ГОСТ 26929-94 [6]. Концентрацию свинца, мышьяка и кадмия определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu AA-6800, где атомизатором служила графитовая кювета. В качестве корректора использовали дейтериевую лампу. Ртуть определяли беспламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрией на приборе фирмы “Hiranuma”, HG-1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований качественного и количественного составов анфельции тобучинской из разных районов зал. Петра Великого представлены на рисунке (рис. 2).

Отмечено, что содержание минеральных веществ в анфельции находится в интервале 14.7–21.1% в зависимости от места ее произрастания. Максимальное их количество содержит анфельция из бух. Троица, минимальное – из бух. Баклан.

Легкогидролизуемые полисахариды (ЛГП) в анфельции изменяются от 12.6 до 21.6% в зависимости от района произрастания, и их количество снижается по мере увеличения глубины. Максимальное их содержание определено в водорослях из прол. Старка на глубине 7 м, минимальное – из бух. Ильмовая на глубине 17.4 м.

Количество белка в водоросли в большей степени зависит от глубины ее произрастания. С увеличением глубины от 7 до 10.8 м в прол. Старка уровень белка возрастает от 20.9% до 24.5%. В других бухтах при глубинах от 9 м (бух. Троица) до 14.5 м (бух. Перевозная) содержание белка в анфельции увеличивается до 27.6%, но при глубине 17.4 м (бух. Ильмовая) – снижается до 23.8% (рис. 2).

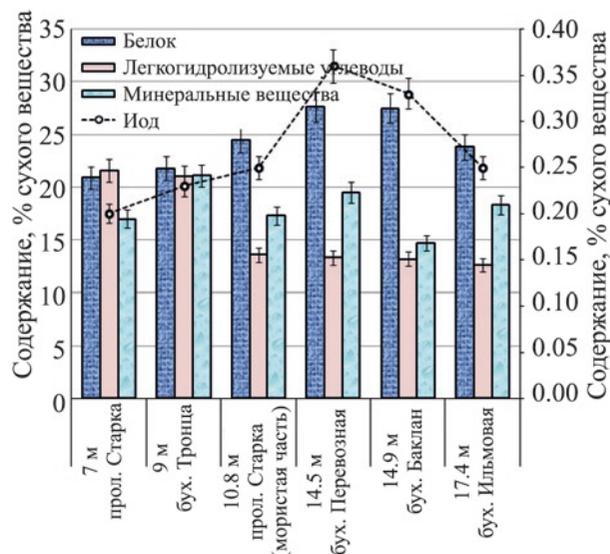


Рис. 2. Содержание основных компонентов в анфельции тобучинской из зал. Петра Великого. (левая ось) белок, ЛГП, минеральные вещества; (правая ось) йод.

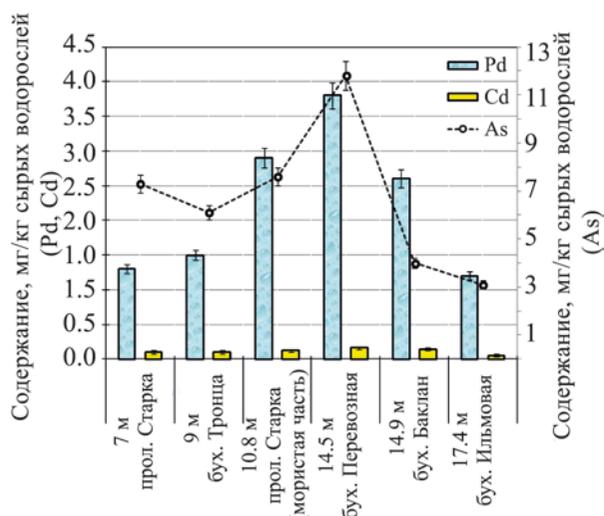


Рис. 3. Содержание токсичных элементов в анфельции тобучинской зал. Петра Великого в зависимости от глубины её произрастания.

Аналогичная зависимость наблюдается при исследовании содержания йода в водорослях. Наименьшее количество йода (0.2%) обнаружено в анфельции, произрастающей на глубине 7.0 м в прол. Старка, наибольшее (0.36%) – на глубине 14.5 м в бух. Перевозная. С увеличением глубины до 17.4 м, накопление йода снижается до 0.25% в анфельции из бух. Ильмовая. В целом анфельция содержит йод в интервале 0.20–0.36%, что сравнимо с накоплением этого элемента в сахарине японской [7].

Концентрация токсичных элементов в анфельции зависит от места её произрастания. По содержанию свинца районы произрастания анфельции можно выстроить в следующий порядок: бух. Перевозная > прол. Старка (мористая часть) > бух. Баклан > бух. Троица > прол. Старка > бух. Ильмовая. Этот порядок сохраняется с небольшим отличием для кадмия и для мышьяка. Установлена зависимость между глубиной произрастания водорослей и накоплением этих элементов. Отмечено возрастание концентрации элементов при глубине от 7 м до 14.5 м и снижение – при дальнейшем увеличении глубины (рис. 3).

Установлено, что концентрации свинца и мышьяка в анфельции зал. Петра Великого превышают значения допустимого уровня, установленного для водорослей ТР ТС 021/2011, за исключением уровня мышьяка в анфельции из

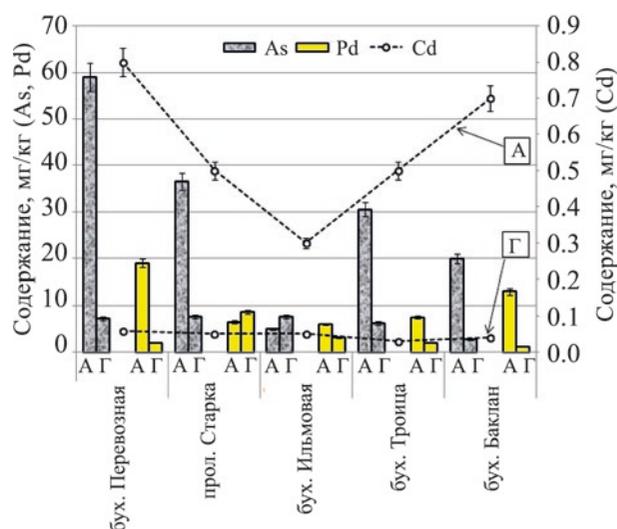


Рис. 4. Содержание мышьяка, свинца и кадмия в анфельции тобучинской (А) и грунте (Г).

бух. Ильмовая и бух. Баклан. [8]. Концентрация свинца в анфельции превышает рекомендуемую норму в 2.4–7.6 раз из всех исследованных районов. Уровень мышьяка выше ПДУ в 1.2–2.4 раза в анфельции из бух. Троица, Перевозная и прол. Старка. Содержание кадмия в водорослях составляет 0.05–0.16 мг/кг, что значительно ниже предельно допустимого уровня (рис. 3).

Исследование элементного состава грунтов в местах залегания пластов анфельции тобучинской показало, что они обогащены металлами с переменной валентностью, в первую очередь железом, марганцем и цинком (табл.).

Содержание типичных экотоксикантов – кадмия, свинца и никеля – составило 0.03–0.06; 1.1–8.6 и 0.4–5.0 мг/кг, соответственно, в зависимости от места сбора грунта. Количество мышьяка в массе грунта изменяется от 2.7 до 7.7 мг/кг сухой массы. Полученные результаты показали, что содержание элементов в пробах грунтов в среднем подчиняется следующей закономерности: $Hg < Cd < Pb, Ni < Cu, As < Zn, Mn < Fe$ (см. таблицу).

Проведены сравнительные исследования накопления токсичных элементов в водорослях и грунтах из мест их произрастания. Установлено, что концентрация свинца в водорослях превышает его количество в грунтах в 3.8–11.8 раз в зависимости от места сбора, за исключением прол. Старка, где содержание свинца в грунте оказалось выше, чем в водоросли. Уровень концентрации мышьяка в ан-

Элементный состав грунтов из разных мест зал. Петра Великого

Место сбора грунта	Содержание, мг/кг сухой массы								
	Mn	Ni	Zn	Fe	Cu	Cd	Pb	As	Hg
Бух. Троица	57.5	2.0	75.0	1767.0	5.9	0.03	2.0	6.2	0.035
Бух. Баклан	37.5	1.7	22.5	1674.0	2.8	0.04	1.1	2.7	0.006
Бух. Ильмовая	120.0	5.0	87.5	1740.0	5.4	0.05	3.1	7.7	0.023
Бух. Перевозная	90.0	5.0	97.5	1746.0	9.0	0.06	2.0	7.2	0.034
Прол. Старка	40.0	0.4	20.0	1611.0	2.6	0.05	8.6	7.7	0.030

фельции выше в 7.4–8.2 раза, чем в грунте. В этом случае исключение составляет бух. Ильмовая, где содержание мышьяка в грунте в 1.5 раза выше, чем в водорослях. Количество кадмия в анфельции на порядок больше его содержания в грунтах (рис. 4).

Прямой взаимосвязи между количеством токсичных элементов в водорослях и грунтах из мест её обитания не обнаружено. По-видимому, накопление токсичных элементов анфельцией тобучинской определяется не только их количеством в грунтах, но и другими факторами – растворимостью, подвижностью металлов, что влияет на процесс их извлечения из водной среды и аккумуляции водорослями.

ВЫВОДЫ

Сравнительный анализ химического состава выявил, что качественный и количественный составы анфельции тобучинской изменяется в зависимости от района произрастания. Анфельция из прол. Старка характеризуется более высокими концентрациями легкогидролизуемых полисахаридов, из бух. Троица – минеральных веществ, из бух. Перевозной – белка и йода. Обнаружено влияние глубины произрастания на содержание белка, ЛПП и йода.

Взаимосвязи между элементными составами грунтов и водорослями ни в одном районе не установлено. В большинстве случаев содержание токсичных элементов в водорослях выше, чем в грунтах.

В анфельции тобучинской из бух. Перевозной отмечено повышенное количество токсичных элементов, что, вероятно, является отражением неблагоприятной экологической обстановки.

Установлено, что концентрации свинца и мышьяка в анфельции из всех исследованных рай-

онов превышают значения допустимого уровня, установленного для водорослей ТР ТС 021/2011, за исключением содержания мышьяка в водорослях из бухт Ильмовая и Баклан. Содержание кадмия в водорослях ниже предельно допустимого уровня.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаем благодарность за помощь в проведении исследований Л.Т. Ковековдой и Д.П. Кику.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суховеева, М.В., Подкорытова, А.В., *Промысловые водоросли и травы Дальневосточных морей: биология, распространение, запасы, технологии переработки*, Владивосток: ТИПРО-Центр, 2006, 243 с.
2. Капков, В.И., *Автореф. дисс. д-ра биол. наук*. Москва: МГУ, 2003, 48 с.
3. Христофорова Н.К., Кобзарь А.Д. *Бурые водоросли-макрофиты как индикаторы загрязнения вод бухты Рудной тяжелыми металлами*, Известия ТИПРО, 2012, Т. 168, с. 220.
4. ГОСТ 26185-84. *Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа*. Москва: Изд-во Стандартиформ, 2018, 32 с.
5. Крылова, Н.Н., Ляковская, Ю.Н. *Физико-химические методы исследования продуктов животного происхождения*, Москва: Пищевая промышленность, 1965, 316 с.
6. ГОСТ 26929-94. *Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов*, Москва: Стандартиформ, 2010, 122 с.
7. Кадникова, И.А., Вишневская, Т.И., Гурулева, О.Н., Конева, Е.Л., Аминина, Н.М., *Вопросы современной альгологии*, 2014, № 2 (6). URL: <http://algology.ru/600>. (Дата обращения: 31.01.2020).
8. ТР ТС 021/2011 *Технический регламент таможенного союза "О безопасности пищевой продукции"*. СПб.: Изд-во ГИОРД, 2015, 242 с.

Research of the Influence of Abiotic Environmental Factors on the Chemical Composition of *Ahnfeltia Tobuchiensis* Peter the Great Bay (Japan Sea)

I. A. Kadnikova*, T. I. Vishnevskaya, and N. M. Aminina

Research Institute of Fisheries and Oceanography, Pacific Branch of "VNIRO" ("TINRO"), Vladivostok, 690091 Russia

*e-mail: irina.kadnikova@tinro-center.ru

Abstract—Influence of abiotic environmental factors on the chemical composition of the red alga *Ahnfeltia tobuchiensis* is investigated. The effect of algae growth depth on the content of protein, easily hydrolyzable polysaccharides and iodine was found. Algae from the Stark strait contains more carbohydrates, from Troitca bay – minerals, from Perevoznaya bay – protein and iodine.

The content of toxic elements (arsenic, lead and cadmium) in algae and bottom soils from the places of its harvesting was studied. It was established dependence between the depth of algae growth and the accumulation of toxic metals in them. Correlation between the elemental composition of algae and bottom soils from their places of growth is not found.

Keywords: lead, cadmium, arsenic, red algae, *Ahnfeltia tobuchiensis*



Экологическая химия 2020, 29(5); 244–249.
**МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНКУРЕНТНОЙ
СОРБЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ДОННЫМИ ОСАДКАМИ С ПРИМЕНЕНИЕМ
МНОГОФАКТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА**

Р. Л. Левит*, В. А. Кудрявцева

*Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН,
ул. Корпусная 18, Санкт-Петербург, 197110 Россия
e-mail: rina_levit@mail.ru

Поступило в редакцию 28 апреля 2020 г.

В результате исследования конкурентной сорбции тяжелых металлов донными осадками с помощью планового многофакторного эксперимента получены уравнения, характеризующие взаимное влияние катионов цинка(II), кадмия(II), свинца(II) и меди(II) в процессе сорбции, при этом коэффициенты уравнений определяют степени этого влияния. Конкуренция между ионами металлов значительно увеличивает их подвижность. Катионы свинца(II) и меди(II) препятствуют связыванию катионов кадмия(II) и цинка(II) донными осадками и способствуют их мобилизации. Из-за мобильности и высокой токсичности, кадмий представляет серьезную угрозу для водных экосистем. Полученные математические модели после уточнения в природных условиях могут быть использованы при оценке и прогнозировании экологических рисков загрязнения водных объектов.

Ключевые слова: тяжелые металлы, донные осадки, конкурентная сорбция, моделирование, многофакторный эксперимент

ВВЕДЕНИЕ

Сорбция является основным геохимическим процессом, отвечающим за аккумуляцию тяжелых металлов (ТМ) почвами, донными осадками и взвесями. Сорбированные катионы металлов связываются с поверхностью твердой фазы, формируя поверхностные или внутрисферные комплексы. На связывание металлов природными сорбентами влияют многие факторы, в том числе природа и концентрация ТМ, pH и ионная сила раствора, температура, сорбционные свойства минеральных и органических компонентов [1]. Сорбция катионов тяжелых металлов (TM^{2+}) возрастает с увеличением pH среды, дисперсности сорбента и уменьшается с понижением температуры из-за эндотермической природы реакции [2]. Кроме того, сорбционное поведение отдельного катиона металла

может сильно измениться от присутствия других катионов металлов в растворе из-за конкуренции среди ионов за сорбционные места. Конкуренция между ионами металлов проявляется тем сильнее, чем меньшее количество поверхностных связывающих центров доступно для взаимодействия [3].

Сравнение конкурентной и моноэлементной сорбции катионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} тремя типами глинистых почв показало, что конкуренция между ионами оказывает влияние на сорбцию всех TM^{2+} [3], в частности, совместное существование Zn^{2+} , Cu^{2+} и Cr^{3+} может снизить сорбцию Zn^{2+} почвами на 62% [4]. Исследование сорбции Ni^{2+} и Zn^{2+} при pH 7.5 не обнаружило заметных конкурентных эффектов, в то время как при pH 6.0 Zn^{2+} , обладая более высоким сродством к поверхности оксида алюминия, уменьшал сорбцию Ni^{2+} . Это явление было объяснено различными ме-

ханизмами сорбции, обнаруженными при помощи рентгеновской абсорбционной спектроскопии: при pH 6.0 оба $TМ^{2+}$ адсорбируются в виде внутрисферных поверхностных комплексов и конкурируют за реакционные центры на поверхности минерала, в то время как при pH 7.5 формируются смешанные поверхностные осадки гидроксидов металлов [5]. Подобная закономерность наблюдается и при сорбции Ni^{2+} и Cu^{2+} на монтмориллоните, в этом случае Ni^{2+} оказывает незначительное влияние на связывание Cu^{2+} , тогда как Cu^{2+} подавляет сорбцию Ni^{2+} [6]. Если не считать различий в сорбции металлов к минералам, значение pH среды является важнейшим фактором, влияющим на конкуренцию [2, 5, 6].

Конкурентная сорбция $TМ^{2+}$ почвами исследована довольно подробно, в то время как конкурентной сорбции $TМ^{2+}$ донными осадками (ДО) уделено гораздо меньше внимания. Конкуренция между $TМ^{2+}$ существенно влияет на подвижность и биодоступность металлов в донных осадках. Показано, что сосуществование Cu^{2+} и Ni^{2+} оказывает синергетическое воздействие на их токсичность для водных организмов [7]. Металлы накапливаются в ДО водоемов в различных формах, в том числе подвижных и оказывают принципиальное влияние на биогеохимические процессы в ДО и на экологическое состояние водных экосистем в целом [8–10], поэтому раскрытие закономерностей аккумуляции и мобилизации $TМ^{2+}$ в донных осадках и моделирование этих процессов остаются актуальной проблемой [11–13].

При изучении процесса конкурентной сорбции, на протекание которого одновременно влияет множество факторов, большую помощь оказывает применение планового многофакторного эксперимента. В многофакторном эксперименте все изучаемые переменные факторы одновременно варьируются по определенному плану, и в результате получают математические модели, устанавливающие влияние каждого фактора на изучаемый процесс. К достоинствам этого метода относятся: значительное сокращение числа опытов и средств, высокая степень достоверности результатов, возможность получения моделей сложного процесса при неполном знании его механизмов [14].

Изучение конкурентной сорбции традиционным методом дает возможность оценить только общую величину снижения сорбции какого-либо катиона из-за конкуренции с другими катионами в мультисорбатной системе, но не позволяет определить степень влияния одного катиона металла на сорбцию другого.

Цель работы – установить закономерности конкурентной сорбции ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} донными осадками на основании математических моделей, полученных при помощи планового многофакторного эксперимента.

Для достижения этой цели разработан полный план (матрица) многофакторного эксперимента, на основании предварительного эксперимента выбраны условия опытов и уровни варьирования независимых факторов, после чего проведены необходимые серии экспериментов, в результате которых получены модели конкурентной сорбции тяжелых металлов донными осадками, отражающие вклад каждого элемента в общую картину процесса сорбции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления исходных 0.1 моль/л растворов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} брались нитратные соли. Из-за большого влияния на сорбцию величины pH процесс сорбции проводился в ацетатном буферном растворе. Использовались химикаты с квалификацией не ниже хч и бидистиллированная вода.

Образец донных осадков отобран на станции Ломоносов, находящейся в прибрежной зоне южной стороны восточной части Финского залива. Содержание песчаной фракции в данном образце составляло 98%, органического вещества – 0.11%, сорбционная способность ДО по отношению к исследованным ТМ равнялась 4–10 мкмоль/г, что во много раз меньше сорбционной способности природных почвенных сорбентов.

В ходе предварительного эксперимента изучены зависимости удельной сорбции Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} пробами ДО от концентрации сорбента, температуры, pH и ионной силы раствора, получены кинетические кривые и изотермы сорбции, в результате чего установлены следующие усло-

Изучение взаимного влияния ионов цинка(II), кадмия(II), свинца(II) и меди(II) в процессе конкурентной сорбции донными осадками: матрица планирования и результаты четырех многофакторных экспериментов

Опыт	Независимые переменные (факторы)			Функция y_i			
	Равновесная концентрация ионов металлов-конкурентов, мкмоль/л			Удельная сорбция ионов тяжелых металлов, мкмоль/г			
	x_1	x_2	x_3	Zn(II)	Cd(II)	Pb(II)	Cu(II)
1	0	0	0	1.64	1.56	2.48	2.22
2	300	0	0	1.28	1.44	2.41	2.19
3	0	300	0	1.15	0.783	2.35	2.13
4	300	300	0	1.00	0.665	2.30	1.94
5	0	0	300	1.20	0.879	2.19	1.89
6	300	0	300	1.24	0.766	2.17	1.88
7	0	300	300	0.892	0.658	2.18	1.82
8	300	300	300	0.691	0.617	2.15	1.77

вия проведения конкурентной сорбции: общий объем суспензии 50 мл, фон – 0.02 моль/л ацетатный буферный раствор с рН 5.8, концентрация ДО 100 г/л, температура 20–22°C, продолжительность реакции 2 ч.

Исследование конкурентной сорбции $TМ^{2+}$ донными осадками выполнялось в соответствии с планом полного факторного эксперимента типа 2^3 и заключалось в определении функций $y_1, y_2 \dots y_8$ (величин удельной сорбции $TМ^{2+}$) в восьми экспериментальных точках, в которых значения трех независимых переменных x_1, x_2 и x_3 (концентраций трех металлов-конкурентов) изменялись по определенному плану на двух уровнях. Нижним уровнем (–1) была нулевая концентрация, то есть данный металл-конкурент в растворе отсутствовал, а верхним уровнем (+1) была принята величина свободной концентрации металла-конкурента, равная 300 мкмоль/л. Остальные условия были одинаковыми для всех опытов и поддерживались постоянными (см. выше).

В полиэтиленовые флаконы емкостью 100 мл с 5 г пробы сухого донного осадка добавляли по 50 мл фоновых растворов, которые содержали точные концентрации ионов $Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$ и Cu^{2+} , соответствующие плану эксперимента, и после двухчасового встряхивания при помощи шейкера суспензии оставляли на сутки в покое, затем из верхнего слоя отбирали аликвоты растворов для анализа свободных равновесных концентраций

$TМ^{2+}$ после сорбции. Количество ионов металлов, поглощенных частицами ДО, определяли по разности между начальной концентрацией $TМ^{2+}$ и концентрацией $TМ^{2+}$ после сорбции, а отношение данной величины к концентрации ДО в суспензии соответствовало величине удельной сорбции иона металла донным осадком.

Концентрации металлов в растворах определялись инверсионно-вольтамперометрическим методом на анализаторе АВА-3 (АО “ИЦ Буревестник”, Санкт-Петербург). Все опыты и анализы проводились не менее чем в трехкратной повторности, относительные среднеквадратичные погрешности анализов не превышали 15%. Достоверность анализов гарантировалась проведением холостых опытов и использованием государственных стандартных образцов.

Для математического описания процесса конкурентной сорбции $TМ^{2+}$ донными осадками выбрана модель вида:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3, \quad (1)$$

где y – функция отклика; x_i – факторы в нормированных единицах; b_0 – свободный член уравнения (среднее значение функции); b_i (b_1, b_2, b_3) – коэффициенты при линейных членах уравнения; b_{ik} (b_{12}, b_{13}, b_{23}) – коэффициенты при парных произведениях факторов.

Расчеты коэффициентов b_0 , b_i и b_{ik} производились с помощью математического аппарата регрессионного анализа для полного факторного эксперимента по известным формулам [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Всего выполнено четыре многофакторных эксперимента. Как видно из таблицы, в ходе каждого эксперимента изучалось влияние трех катионов металлов на связывание донным осадком четвертого катиона, например, в первом эксперименте, состоящем, как и все остальные, из восьми опытов, независимыми переменными (x_1 , x_2 , x_3) выступали катионы Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} , а роль функции y_i выполняла величина удельной сорбции Zn^{2+} . Начальная концентрация Zn^{2+} составляла 300 мкмоль/л во всех опытах данного эксперимента.

На основании экспериментальных данных, помещенных в таблице, рассчитаны коэффициенты b_0 , b_i и b_{ik} уравнения (1) для всех ТМ²⁺, и после их подстановки в уравнение получены математические модели процессов конкурентной сорбции Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} донными осадками, устанавливающие зависимости удельных сорбций этих ионов от содержания в растворе конкурентных ионов:

$$y_1 = 1.14 - 0.083x_1 - 0.203x_2 - 0.131x_3 - 0.004x_1x_2 + 0.045x_1x_3 - 0.011x_2x_3, \quad (2)$$

где y_1 – удельная сорбция Zn^{2+} , мкмоль/г; x_1, x_2, x_3 – концентрации Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} ,

$$y_2 = 0.921 - 0.050x_1 - 0.240x_2 - 0.191x_3 + 0.010x_1x_2 - 0.011x_1x_3 + 0.148x_2x_3, \quad (3)$$

где y_2 – удельная сорбция ионов Cd^{2+} , мкмоль/г; x_1, x_2, x_3 – концентрации Zn^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} ,

$$y_3 = 2.28 - 0.021x_1 - 0.034x_2 - 0.106x_3 + 0.001x_1x_2 + 0.009x_1x_3 + 0.026x_2x_3, \quad (4)$$

где y_3 – удельная сорбция ионов Pb^{2+} , мкмоль/г; x_1, x_2, x_3 – концентрации Zn^{2+} , Cd^{2+} и Cu^{2+} ,

$$y_4 = 1.98 - 0.035x_1 - 0.065x_2 - 0.140x_3 - 0.025x_1x_2 + 0.020x_1x_3 + 0.020x_2x_3, \quad (5)$$

где y_4 – удельная сорбция ионов Cu^{2+} , мкмоль/г; x_1, x_2, x_3 – концентрации Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} .

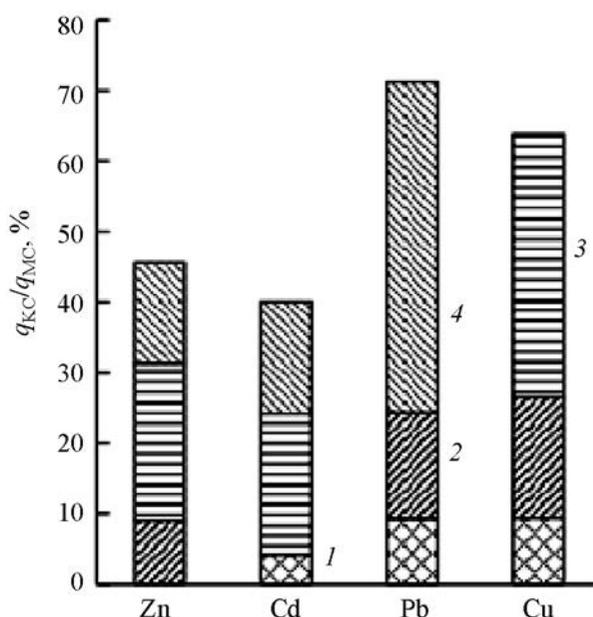


Рис. Взаимное влияние ионов (1) цинка(II), (2) кадмия(II), (3) свинца(II) и (4) меди(II) в процессе конкурентной сорбции. q_{KC}/q_{MC} , % – отношение удельных сорбций ТМ²⁺ донными осадками в процессах конкурентной и моноэлементной сорбции. Графики разделены на части, соответствующие степени влияния металлов-конкурентов на снижение сорбции указанного металла.

Из уравнений (2)–(5) следует, что в мультиэлементных системах удельная сорбция каждого отдельного иона снижается. Сравнивая коэффициенты уравнений, можно оценить степени влияния трех конкурентных катионов на поведение каждого катиона ТМ²⁺. По способности ингибировать процесс сорбции изученные элементы образовали ряд: $\text{Pb} > \text{Cu} \gg \text{Zn} > \text{Cd}$.

Полученные модели учитывают как линейные эффекты, так и эффекты парных взаимодействий. Как правило, эффекты парных взаимодействий невелики. В представленных выше уравнениях наиболее значимым оказался коэффициент b_{23} в уравнении (3), характеризующий взаимное влияние на сорбцию Cd^{2+} концентраций Pb^{2+} и Cu^{2+} . Положительная величина этого коэффициента указывает на то, что с ростом концентрации Pb^{2+} влияние концентрации Cu^{2+} на сорбцию Cd^{2+} уменьшается. Адекватность полученных моделей и значимость коэффициентов проверены методами математической статистики при помощи

критериев Фишера и Стьюдента. Безусловно, при использовании на практике, модели требуют уточнения, но и в таком виде с достаточной достоверностью дают количественную характеристику процессов связывания и мобилизации изученных металлов частицами ДО.

Диаграммы, помещенные на рис., демонстрируют как суммарное падение удельной сорбции каждого катиона в мультиэлементных условиях, так и относительный вклад металлов-конкурентов в ингибирование сорбции. Отношения удельных сорбций TM^{2+} донными осадками в процессах конкурентной и моноэлементной сорбций составили ряд: Pb (71%) > Cu (64%) >> Zn (46%) > Cd (40%), следовательно, Pb^{2+} и Cu^{2+} испытывают слабую конкуренцию со стороны Cd^{2+} и Zn^{2+} в мультиэлементных условиях, при этом два последних катиона легко мобилизуются на поверхности ДО. Аналогичная последовательность ($Pb > Cu > Zn > Cd > Ni > Cr$) получена для величин максимальных сорбций TM^{2+} речными ДО при мультиэлементной сорбции [15]. Отмечается, что данный ряд коррелирует со значениями первых констант гидролиза указанных катионов [1, 3, 5].

Различия в сорбционных и конкурентных свойствах металла и его место в ряду селективности связаны с механизмами сорбции, которые определяются физико-химическими свойствами металла, поглощающей поверхности и водной среды. Формы металлов с более низким сродством к поверхности сорбента мигрируют, занимая все доступные места адсорбции, и затем постепенно заменяются ионами с более высоким сродством. Высокое сродство Pb^{2+} и Cu^{2+} к поверхности ДО связано с наличием активных центров с высокой специфичностью для этих металлов, поэтому в присутствии Pb^{2+} и Cu^{2+} эти центры не будут заняты другими катионами. Кроме образования прочных внутрисферных комплексов, Pb^{2+} и Cu^{2+} могут стабилизироваться на поглощающей поверхности за счет формирования осадков гидроксидов металлов при повышении pH среды. Катионы Zn^{2+} и Cd^{2+} проигрывают в конкуренции с Pb^{2+} и Cu^{2+} за ограниченное количество реакционных центров и должны образовывать нестабильные внешнесферные комплексы на поверхности ДО. Из-за высокой

лабильности и большой токсичности, превышающей в 30 раз токсичность цинка, с кадмием связаны самые серьезные экологические риски [16].

ВЫВОДЫ

Впервые с помощью планового многофакторного эксперимента получены феноменологические модели конкурентной сорбции Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} донными осадками, характеризующие взаимное влияние этих катионов в процессе сорбции. Анализ моделей показал, что металлы в мультиэлементных системах всегда подвижнее, чем в моноэлементных. Отношения количеств сорбированных катионов металлов при конкурентной и моноэлементной сорбциях донными осадками уменьшались в соответствии с рядом: Pb (71%) > Cu (64%) >> Zn (46%) > Cd (40%). Ввиду незначительного количества поверхностных реакционных центров, конкурентные эффекты между катионами в песчаных прибрежных донных осадках проявляются сильнее. Катионы Cd^{2+} и Zn^{2+} значительно уступают Pb^{2+} и Cu^{2+} в “конкурентной борьбе” за активные поверхностные центры частиц донных осадков и должны вытесняться последними из донных осадков, причем кадмий представляет серьезную угрозу водным экосистемам из-за его мобильности и высокой токсичности. Полученные математические модели раскрывают определенные закономерности накопления и мобилизации тяжелых металлов донными осадками и после уточнения в природных условиях могут быть использованы при прогнозировании угроз экологической безопасности водоемов.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках темы Санкт-Петербургского научно-исследовательского центра экологической безопасности РАН “Разработка методов ранней диагностики и предупреждения угроз экологической безопасности экосистем северо-запада России” (№ АААА-А19-119020190122-6).

ЛИТЕРАТУРА

1. Bradl, H.B., *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, vol. 277, no. 1, p. 1. doi 10.1016/j.jcis.2004.04.005
2. Sparks, D.L., *Elements.*, 2005, vol. 1, no. 4, p. 193.

3. Echeverria, J.C., Morera, M.T., Mazkiarán, C., Garrido, J.J., *Environ. Pollution*, 1998, vol. 101, no. 2, p. 275. doi 10.1016/S0269-7491(98)00038-4
4. Flogeac, K., Guillon, E., Aplincourt, M., *Geoderma*, 2007, vol. 139, no. 1–2, p.180. doi 10.1016/j.geoderma.2007.01.016
5. Gou, W., Siebecker, M.G., Wang, Z., Li, W., *Geochem. Trans.*, 2018, vol. 19, no. 1, art. 9. doi 10.1186/s12932-018-0054-7
6. Yang, Sh., Ren, X., Zhao, G., Shi, W., Montavon, G., Grambow, B., Wang, X., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2015, vol. 166, p. 129. doi 10.1016/j.gca.2015.06.020
7. Svecevičius, G., Kazlauskienė, N., Taujanskis, E., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2012, vol. 89, no. 1, p. 147. doi 10.1007/s00128-012-0636-5
8. Gadd, G.M., *Microbiology*, 2010, vol. 156, no. 3, p. 609. doi 10.1099/mic.0.037143-0
9. Polyak, Y., Shigaeva, T., Gubelit, Y., Bakina, L., Kudryavtseva, V., Polyak, M., *J. Marine Systems*, 2017, vol. 171, no. 7, p. 101. doi 10.1016/j.jmarsys.2016.08.013
10. Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F.M.G., *Sci. Total Environ.*, 2009, vol. 407, no. 13, p. 3972. doi 10.1016/j.scitotenv.2008.07.025
11. Jones, B.G., Alyazichi, Y.M., Low, Ch., Goodfellow, A., Chenhall, B., *Environ. Earth Sci.*, 2019, vol. 78, no. 12, p. 357. doi 10.1007/s12665-019-8358-1
12. Линник, П. Н., Жежеря, В. А., Жежеря, Т. П., *Экол. Хим.*, 2016, Т. 25, № 4, с. 222.
13. Huang, L., Jin, Q., Tandon, P., Li, A., Shan, A., Du, J., *Chemosphere*, 2018, vol. 197, p. 411. doi 10.1016/j.chemosphere.2018.01.056
14. Адлер, Ю.П., Маркова, Е.В., Грановский, Ю.В., *Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий*, Москва: Наука, 1976, 280 с.
15. Saeedi, M., Hosseinzadeh, M., Rajabzadeh, M., *Environ. Earth Sci.*, 2011, vol. 62, no. 3, p. 519. doi 10.1007/s12665-010-0544-0
16. Левит, Р.Л., Попова, Т.А., *Вода: химия и экология*, 2019, № 1–2, с. 3.

Modeling of Heavy Metals Competitive Sorption onto Sediments with Multifactor Experiment

R. L. Levit* and V. A. Kudryavtseva

*St. Petersburg Scientific-Research Centre for Ecological Safety of Russian Academy of Sciences,
St. Petersburg, 197110 Russia
e-mail: rina_levit@mail.ru

Abstract—As a result of studying the competitive sorption of heavy metals onto sediments by means a planned multifactor experiment, equations describing the mutual influence of zinc(II), cadmium(II), lead(II) and copper(II) cations in the sorption process were obtained, and the coefficients of the equations determined the degrees of this influence. The competition between metal ions increases significantly their mobility. Lead(II) and copper(II) cations prevent the binding of cadmium(II) and zinc(II) cations on sediments and promote their mobilization. Cadmium is a serious threat to aquatic ecosystems because of its mobility and high toxicity. The obtained mathematical models can be used to assess and predict the environmental risks of water pollution after clarification in natural conditions.

Keywords: heavy metals, sediments, competitive sorption, modeling, multifactor experiment



Экологическая химия 2020, 29(5); 250–255.

ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ НЕКОТОРЫМИ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ ПО ИНДЕКСУ ГЕОАККУМУЛЯЦИИ ВБЛИЗИ РЕКИ ШНОХ

А. Р. Сукиасян^{а,*}, А. А. Киракосян^а, Г. П. Пирумян^б

^а *Национальный политехнический университет Армении, ул. Терьяна 105, Ереван, 0009 Армения*

**e-mail: sukiasyan.astghik@gmail.com*

^б *Ереванский государственный университет, ул. Алека Манукяна 1, Ереван, 0025 Армения*

Поступило в редакцию 12 апреля 2020 г.

В представленной работе приведены основные расчеты индекса геоаккумуляции и коэффициента загрязненности на основе данных по мониторингу речной воды и почвы близлежащих к хвостохранилищу территорий Техутского медно-молибденового предприятия в период его работы (осень 2016 г.) и после остановки (осень 2018 г.). Исследовались концентрационные изменения некоторых тяжелых металлов (Mo, Zn и Cu) в образцах воды р. Шнох и почв прибрежной зоны вблизи хвостохранилища предприятия. На основании полученных результатов исследуемая почва классифицировалась по степени загрязненности по индексу геоаккумуляции тяжелых металлов.

Ключевые слова: хвостохранилище, тяжелые металлы, почва, вода, Техутское медно-молибденовое месторождение

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время горнодобывающая промышленность в Республике Армения является доминирующей отраслью в стране [1]. Техутское медно-молибденовый комбинат находится в Лорийском районе на севере республики Армения около сел Шнох и Техут, вдоль которых протекает река Шнох, которая является устьем реки Дебет. Запасы медно-молибденовой руды в Техутском месторождении оцениваются более 450 млн. тонн, чем и вызвано его интенсивное использование, что вызывает определенную экологическую нагрузку на биоту в связи с миграцией ряда ТМ. Среди большого количества рудно-добывающих и обрабатывающих предприятий по объему и производству руды до недавнего времени лидирующее место занимал Техутский медно-молибденовый комбинат, работы которого были

приостановлены в начале 2018 г. Для данного типа предприятия экологическая опасность для биоты вызывает наличие хвостохранилища, куда попадает суспензионная смесь, содержащая молибден, цинк, медь, сернистые соединения, а также различные химические вещества, используемые в добыче и переработке руды. Согласно литературным источникам исследование хвостохранилища при эксплуатации многих рудно-добывающих предприятий вызывает техногенную нагрузку при попадании минеральных частиц в почву и их дальнейшего взаимодействия с подземными водами, стимулируя переход ряда опасных ТМ в подвижные формы [2, 3].

Но ситуация усложняется и тем фактом, что сам комбинат и его хвостохранилище находятся в зоне повышенной сейсмоактивности. В этом отношении антропогенное повышение содержания

ряда тяжелых металлов (ТМ) во всей экосистеме, находящейся под угрозой исчезновения растений и животных, несет угрозу близлежащим территориям реки Шнох и ее притоков [4].

Ранее нами исследовалось влияние сточных вод Техутского медно-молибденового комбината на окружающую среду. В частности, полученный экспериментальный материал по выявлению зависимости содержания влаги в почве от количества поступившей в растительную клетку воды показал, что образцы исследуемых растений проявляют определенную избирательность при накоплении некоторых ТМ [5]. Далее на основании изучения процессов переноса основных загрязнителей, разработанная принципиальная схема формирования наложенных геохимических ареалов на территории хвостохранилища позволила проанализировать качество поступающих туда сточных вод [6]. С целью оценки подвижности исследуемых ТМ в последующих экспериментах был осуществлен отбор проб почвы и воды в близлежащих населенных пунктах согласно рисунку. Особое внимание привлекал тот факт, что при сравнении восточной части хвостохранилища с его западной, отмечалось увеличение концентрации меди и уменьшение концентрации цинка, а концентрация Мо в обоих случаях была меньше 10 мг/кг в пробах почв.

Целью представленной работы является исследование речной воды и почвы близлежащих к территории хвостохранилища Техутского медно-молибденового предприятия в период его работы (осень, 2016 г.) и остановки (осень, 2018 г.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образцов почвы. Образцы почвы при сухих погодных условиях отбирались методом конвертирования с глубины произрастания корневой системы исследуемого растения, которая составляла в среднем до 120 см. Отбор точечных проб осуществлялся с помощью инструментов не содержащих металл. Объединенная проба составлялась путем смешивания точечных проб – не менее пяти точечных проб, взятых из одной пробной площадки. После образцы помещались в темные стеклянные контейнеры и транспортировались при температуре +4°C для лаборатор-



Схема отбора проб речной воды и почвы вблизи хвостохранилища Техутского медно-молибденового комбината.

ных (инструментальных) измерений в течение 24 ч. После очистки от остатков корневой системы, насекомых и других твердых составляющих, почва растиралась в ступке с пестиком и просеивалась через сито с диаметром отверстий не более 1 мм. Измерение концентрации химических элементов осуществляли методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии согласно [7].

Подготовка образцов воды. Отборы проб речной воды осуществлялись при сухих природных условиях в одно и то же время суток. Отобранные в специальные контейнеры образцы воды транспортировались в холодных условиях (+4°C) для лабораторных инструментальных измерений в течение 24 ч. В лаборатории взвешивалась чистая пустая стеклянная чашка, затем, заполнив ее исследуемым образцом воды, помещалась в вытяжной шкаф (до 14 ч при комнатной температуре), доводя до стабильного сухого состояния методом воздушной сушки с последующим образованием сухого остатка в чашке. После чашка вместе с осадком опять взвешивалась и определялась весовая разница между пустой и полной чашкой, как вес сухого остатка. В инструментальном измерении использовался полученный сухой остаток. Измерение концентрации химических элементов осуществляли методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии согласно [8].

Расчет индекса геоаккумуляции. Для количественной оценки степени загрязнения был рассчитан индекс геоаккумуляции ($I_{г\text{ео}}$) следующим образом:

Таблица 1. Содержание тяжелых металлов в образцах речной воды (мг/л) и почвы (мг/кг) до (осень 2016 г.) и после (осень 2018 г.) остановки работ Техутского медно-молибденового комбината

Химический элемент в образцах		Пункт отбора проб (удаленность от хвостохранилища, км)					
		Шнох 1 (3.5)		Шнох 2 (3)	Техут 3 (1)		Техут 4 (0.5)
		осень 2016 г.	осень 2018 г.	осень 2018 г.	осень 2016 г.	осень 2018 г.	осень 2018 г.
Mo	почва, мг/кг	4.293 ± 0.052	н/о	н/о	3.195 ± 0.057	5.059 ± 0.052	5.837 ± 0.059
	вода, мг/л	0.035 ± 0.007	0.043 ± 0.003	0.045 ± 0.002	2.421 ± 0.121	0.230 ± 0.012	0.022 ± 0.001
Zn	почва, мг/кг	8.593 ± 0.042	6.577 ± 0.032	6.789 ± 0.042	6.363 ± 0.023	6.921 ± 0.031	4.290 ± 0.027
	вода, мг/л	0.837 ± 0.025	н/о	н/о	0.384 ± 0.013	0.0027 ± 0.0002	0.0006 ± 0.00003
Cu	почва, мг/кг	5.806 ± 0.028	3.181 ± 0.018	3.263 ± 0.027	2.105 ± 0.019	3.909 ± 0.079	6.432 ± 0.042
	вода, мг/л	0.255 ± 0.015	0.079 ± 0.004	0.077 ± 0.003	0.684 ± 0.034	следы	0.160 ± 0.006

$$I_{\text{гео}} = \log_2(C_n/1.5B_n), \quad (1)$$

где C_n – концентрация тяжелого металла в образце, мг/кг; а B_n – геохимическое фоновое значение (медиана) для каждого типа почв согласно [9], мг/кг. Степень загрязненности почв оценивали по шкале Мюллера [10], согласно которой I класс – практически незагрязненный фон значения $I_{\text{гео}} \leq 0$; II класс – незагрязненный до умеренного $0 < I_{\text{гео}} < 1$; III класс – умеренно загрязненный $1 \leq I_{\text{гео}} \leq 2$; IV класс – слегка загрязненный до сильного $2 \leq I_{\text{гео}} < 3$; V класс – сильно загрязненный $3 \leq I_{\text{гео}} < 4$; VI класс – сильно загрязненный до экстремального $4 \leq I_{\text{гео}} < 5$; VII класс – очень сильно загрязненный $I_{\text{гео}} \geq 5$.

Статистическая обработка. Все проведенные эксперименты имели до 5 технических повторностей с учетом t -критерия Стьюдента, наблюдаемые различия статистически значимы, так как при уровне значимости $p < 0.05$, рассчитанные значения критерия были больше критического [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных ранее результатов свидетельствует о неординарном и многоступенчатом влиянии отходов горнодобывающего предприятия на окружающую среду, вызывая трансформационные изменения всех составляющих биоты [6, 12]. При этом ситуация усугубляется из-за нако-

пленных в специально ограниченных объектах – хвостохранилищах, отходов производства, которые продолжают оставаться потенциально опасными для биоты по характерным геохимическим особенностям, отражая специфику добываемого сырья [13, 14].

Исходя из этого, мы задались целью продолжить начатые эксперименты по оценке влияния отходов Техутского комбината и после остановки его работ (январь 2018 г.). Первый отбор проб речной воды и почвы был осуществлен осенью 2016 г. в период работы предприятия, а второй – осенью 2018 г. в период его полной остановки. Анализ проб речной воды на содержание некоторых ТМ представлен в табл. 1 и показывает, что в пункте отбора Шнох 2 отмечаются схожие концентрационные значения для тех же ТМ в образцах воды.

В период интенсивных работ предприятия в пробах речной воды в приближенном к хвостохранилищу пункте отбора Техут 3 отмечается увеличение концентрации молибдена почти на два порядка, а меди – почти втрое. На этом фоне установлено снижение содержания цинка в пробах речной воды из пункта отбора Техут 3 по сравнению с пунктом отбора Шнох 1 в два раза. Данная тенденция концентрационных изменений для Mo, Zn и Cu в образцах речной воды сохраняется для образцов из пункта отбора Техут 4.

Таблица 2. Значения коэффициента геоаккумуляции ($I_{\text{гео}}$) и категории загрязненности (КЗ) почвы до (осень 2016 г.) и после (осень 2018 г.) остановки работ Техутского медно-молибденового предприятия

Расчетные величины		Пункт отбора проб (удаленность от хвостохранилища, км)					
		Шнох 1 (3.5)		Шнох 2 (3)	Техут 1 (1)		Техут 2 (0.5)
		осень 2016 г.	осень 2018 г.	осень 2018 г.	осень 2016 г.	осень 2018 г.	осень 2018 г.
Mo	$I_{\text{гео}}$	4.3	–	–	3.2	5.1	5.8
	КЗ	VI	–	–	V	VII	VII
Zn	$I_{\text{гео}}$	8.6	6.6	6.8	6.4	6.9	4.3
	КЗ	VII	VII	VII	VII	VII	VI
Cu	$I_{\text{гео}}$	5.8	3.2	3.3	2.1	3.9	6.4
	КЗ	VII	V	V	IV	V	VII

В последующих исследованиях был осуществлен анализ образцов почвы из прибрежных территорий реки Шнох, результаты которого представлены в табл. 1. В образцах почвы из пункта отбора Шнох 1 после остановки работ предприятия отмечается резкое снижение концентраций цинка на 75%, меди – на 84%, по сравнению с анализом проб в период ее работы. Количественно аналогичные результаты получены для проб почвы из пункта Шнох 2 в период осени 2018 г. При сравнении результатов измерений концентрации данных ТМ в образцах почвы из пункта отбора Техут 3, отмечается концентрационный реверс исследуемых ТМ, выраженный в увеличении концентрации молибдена и меди в среднем в 3.6 раза, а цинка – на 47%. Похожая картина при накоплении исследуемых ТМ сохраняется в образцах почвы из пункта отбора Техут 4.

Известно, что миграционные особенности ТМ, обусловленные степенью загрязненности близлежащих территорий, напрямую зависят от накопительных и барьерных особенностей самой почвы [15]. При этом, адсорбируясь, ТМ могут мигрировать на достаточно дальних расстояниях, а горные экосистемы очень чувствительны из-за отсутствия защитных механизмов при антропогенном воздействии [16]. С целью классификации образцов почв по степени загрязненности ТМ на основании полученных экспериментальных результатов был рассчитан коэффициент геоаккумуляции по формуле (1) (табл. 2). В период работы предприятия образцы почв из Шнох 1 и 2 были сильно загрязнены по Mo, а по Zn и Cu – очень сильно

загрязнены. После остановки эксплуатации рудно-молибденового месторождения, по концентрации Cu образцы почв имели классификацию сильной загрязненности, а по Zn – ситуация не изменилась. Анализ пробы почв из наиболее близко расположенных к хвостохранилищу пунктов отбора Техут 3 и 4 свидетельствовал о наличии остаточных накоплений, имеющих место после остановки работ предприятия по концентрациям Mo и Cu, а также небольшое уменьшение по содержанию Zn в данных образцах почвы.

Фактически, хвостохранилище может иметь потенциальную опасность и после прекращения работы рудно-добывающего предприятия, как из-за продолжительных во времени интенсивных процессов окисления при циклическом характере увлажнения и высыхания [13], так и миграционных особенностей ряда ТМ в структурах почвы, обусловленных избирательной активностью данного типа почв [17].

ВЫВОДЫ

(а) Накопительный потенциал ряда ТМ в образцах речной воды и прибрежной почвы отличается друг от друга. В пробах воды обнаружено снижение концентраций Cu, Mo, Zn, которое может быть вызвано остановкой работ комбината (январь 2018 г.).

(б) Наблюдаемое достоверное снижение значения коэффициента геоаккумуляции для исследуемых ТМ в пунктах отбора образцов почвы Шнох 1 и 2, по сравнению со значениями той величины для образцов почвы из пункта отбора проб Техут 3

и 4, свидетельствует о снижении техногенной нагрузки на окружающую среду, вызванной работой комбината.

(в) После прекращения эксплуатации рудно-молибденого месторождения основным источником опасности экологического загрязнения биоты является хвостохранилище предприятия.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Государственного комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта № 15Т-2Н409. Авторы выражают благодарность Товмасыану А. Л. в содействии при осуществлении сбора образцов и экспериментальных работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Статистический ежегодник Армении*. <https://www.armstat.am/ru/?nid=586&year=2018>.
2. Лашук, В.В., Мельник, Н.А., Нестеров, Д.П., Нестерова, А.А., Усачева, Т.Т., *Геоэкологические проблемы переработки природного и техногенного сырья: сб. науч. тр.*, Под общ. ред. Д.В. Макрова, О.В. Суворова, Изд-во: Вектор, Апатиты, 2007, с. 78.
3. Маслобоев, В.А., Максимова, В.В., Макаров, Д.В., Горбачева Т.Т., Мазухина, С.И. и Нестеров, Д.П., Исследование взаимодействия минералов хвостов обогащения апатито-нефелиновых руд с почвенными водами, *Материалы Междунар. совещания "Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья" ("Плаксинские чтения – 2012")*, Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, с. 333.
4. Сукиасян, А.Р., Пирумян, Г. П., *Вода и экология: проблемы и решения*, 2018, № 2 (74), с. 87. https://doi.org/10.23968/2305_3488.2018.20.2.87-94
5. Sukiasyana, A.R., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2019, vol. 89, № 13, p. 2751.
6. Сафарян, А.А., Хлопузян, Р.Г., Товмасыан, А.Л., *Вестник НПУА. Химические и природоохранные технологии*, 2017, № 2, с. 37.
7. М-МВИ-80-2008. Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии, ООО "Мониторинг" Санкт-Петербурга, 2008.
8. ПНД Ф 14.1:2:4.214-06. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации железа, кадмия, кобальта, марганца, никеля, меди, цинка, хрома и свинца в пробах природных и сточных вод методом плазменной атомно-абсорбционной спектрофотометрии, Москва, 2006.
9. Унанян, С. А., *Автореф. дисс. д-ра сел.-хоз. наук*. ЕГУ, Ереван, 2010, 40 с.
10. Förstner, U., Müller, G. *GeoJournal*, 1981, vol. 5(5), p. 417.
11. Коросов, А.В., Горбач, В.В., Компьютерная обработка биологических данных, СПб, Изд-тво ПетрГУ, 2017, 97 С.
12. Сукиасян, А. Р., *Теоретическая и прикладная экология*, 2018, № 4, с. 40. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2018-4-040-045>.
13. Чантурия, В.А., Макаров, Д.В., Маслобоев, В.А., Мазухина, С.И., Нестерова, А.А., Васильева, Т.Н., Нестеров, Д.П., Лашук, В.В., *Геоэкологические проблемы переработки природного и техногенного сырья: сб. науч. тр.*, Апатиты: Вектор, 2007, с. 20.
14. Сукиасян, А.Р., *Юг России: экология, развитие*, 2018, № 13(4), с. 108. <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2018-4-108-118>.
15. Зверева, В.П., *Горный журнал*, 2008, № 2, с. 82.
16. Головин, В.Г., Зволинский, В.П., Черных, Н.А., *Вестник Российского университета дружбы народов. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности*, 2005, № 2, с. 82.
17. Перельман, А.И., Касимов, Н.С., *Геохимия ландшафта*, Москва: Астрей, 1999, 768 с.

Evaluation of the Degree of Pollution by Some Heavy Metals by the Geoaccumulation Index Near the River Shnokh

A. R. Sukiasyan^{a,*}, A. A. Kirakosyan^a, and G. P. Pirumyan^b

^a National Polytechnic University of Armenia,
Faculty of Chemical Technology and Environmental Engineering, Yerevan, 0009 Armenia

*e-mail: sukiasyan.astghik@gmail.com

^b Yerevan State Universities, Center for Ecological Safety, Yerevan, 0025 Armenia

Abstract—In the present work, the basic calculations of geoecological coefficients based on data on monitoring river water and the soil adjacent to the tailing area of the Teghut copper-molybdenum enterprise during its operation (autumn, 2016) and after stopping work (autumn, 2018) are presented. Concentration changes of some heavy metals (Mo, Zn, and Cu) in water samples of The River Shnokh and soil of the corresponding coastal areas away from the tailings of the enterprise was investigated. Based on the obtained results, the studied soil were classified according to the degree of contamination according to the geo-accumulation index of heavy metals.

Keywords: tailing dump, heavy metals, soil, water, Teghut copper-molybdenum occurrence



Экологическая химия 2020, 29(5); 256–262.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТАЛЫХ ЛЕДНИКОВЫХ И РЕЧНЫХ ВОД БАССЕЙНА Р. БАКСАН

Л. З. Жинжакова*, Е. А. Чередник

*Высокогорный геофизический институт,
пр. Ленина, 2, Нальчик, 360030 Россия
e-mail: zhinzhakova@mail.ru

Поступило в редакцию 22 июня 2020 г.

Приведены результаты исследований и проведена оценка содержания соединений тяжелых металлов и соединений азота в талых ледниковых и речных водах бассейна р. Баксан по длине реки на расстоянии более 180 км, формирующейся от ледниковых речек южного склона Эльбрусского узла оледенения в водах зимней межени 2018 и летнего паводка 2019 гг. Выявлено, что содержание некоторых соединений тяжелых металлов (молибден, марганец) превышает ПДК, установленные для вод рыбохозяйственного назначения. Известно, что в верхней части бассейна р. Баксан наблюдается высокое содержание микроэлементов, обусловленное геохимическими и геоморфологическими условиями в зоне истока. Измеренные концентрации микроэлементов и соединений азота представлены в таблицах. Полученные результаты могут быть использованы для оценки состояния водных объектов при проведении экологического мониторинга.

Ключевые слова: ледниковые воды, реки, концентрация, тяжелые металлы, неорганические соединения азота

ВВЕДЕНИЕ

Формирование микроэлементного состава вод горных рек ледникового происхождения отличается рядом особенностей, обусловленных разнообразием источников поступления в них воды. Основной вклад вносят абляция многолетних ледников, содержащих загрязняющие вещества, и атмосферные осадки, выпадающие в летний период, а также тающие осадки сезонного снега. Часть осадков фильтруется через почвы, грунты и горные породы. Породы на водосборе отличаются высокой расчлененностью, где наблюдается большой перепад высот до днищ ущелий и межгорных котловин, вследствие чего в русло поступают грунтовые и подземные воды, обогащенные микроэлементами. Отмечается, что в условиях избыточного увлажнения и контрастности температур

имеет место процесс денудации, то есть перенос микрочастиц почвы с одной платформы на другую [1, 2]. Основываясь на аналитических данных о содержании того или иного токсичного элемента в воде, обсуждается опасность концентрации для живых организмов [3].

Определение загрязняющих компонентов в поверхностных водах проводится в Высокогорном геофизическом институте более 15 лет. В ранее опубликованных работах [4–9] отражены уровни загрязнения речных вод микропримесями и соединениями азота.

Вследствие рекреационного освоения и использования горных территорий для использования воды из высокогорных источников и ледниковых рек большое значение имеет изучение химического состава вод на содержание микроэлементов и

Таблица 1. Концентрация тяжелых металлов (мкг/дм³) по длине р. Баксан в зимнюю межень, 2018 г.

Водный объект	От истока, км	Cr	Ni	Mo	Mn	Zn	Pb	Ag
Гарабаши		0.52	0.13	6.66	20.11	< по	1.22	0.159
Адълсу		0.33	0.38	0.78	101.30	7.22	0.41	0.076
Баксан	27	< по ^а	0.91	2.75	14.47	3.39	2.54	0.348
Кыргыз		< по ^а	< по ^а	0.24	8.17	4.47	0.46	0.217
Адърсу		< по ^а	0.53	2.57	12.18	6.38	3.95	0.182
Баксан		0.40	1.57	0.34	35.31	0.59	1.45	0.373
Баксан	40	0.54	5.21	6.26	11.42	2.60	1.43	0.214
Гескенти		1.08	0.75	1.38	11.44	6.58	1.77	0.189
Баксан	70	0.71	1.26	1.57	13.78	9.42	1.08	0.148
Кенделен		0.83	0.63	3.53	10.46	3.25	0.75	0.279
Баксан	100	1.52	1.38	5.07	14.65	7.49	1.83	0.217
Черек	112	1.10	3.55	0.19	31.34	5.09	1.65	0.222
Баксан	169	4.03	9.80	0.62	23.98	2.75	1.48	0.184
Малка	190	1.46	1.05	2.44	17.35	3.40	1.18	0.239
ПДК _{рх}		20.0	10.0	1.0	10.0	10.0	6.0	–

^а “< по” означает, что концентрация ингредиента ниже предела определения; ПДК_{рх} по Ag нет.

неорганических соединений азота в зоне их формирования.

Объектом исследования являлись талые ледниковые и речные воды бассейна р. Баксан не только в верхнем течении, берущие начало от ледника южного склона Эльбрусского узла оледенения, но и в среднем течении и устьевой зоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробоотбор проводили по [10] в основные фазы гидрологического режима рек – зимнюю межень и в летние дождевые паводки (период максимального таяния ледников и выпадения атмосферных осадков – это период наиболее интенсивного выветривания пород и активной трансформации химического состава речных вод). Пробы отбирали из основного русла р. Баксан и его притоков в верхнем течении и устьевой зоне. Определение растворимых форм соединений тяжелых металлов (Cr, Ni, Mo, Mn, Zn, Pb, Ag) проводили методом атомной абсорбционной спектрометрии с электротермической атомизацией по аттестованной методике [11], определение pH [12] и неорганических соединений азота (NO₂⁻, NO₃⁻, NH₄⁺) – методами

ионной хроматографии и потенциометрии с применением ионоселективного электрода [13–15]. Представленные результаты оценивали по нормативам качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативам предельно допустимых концентраций вредных веществ [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Значения концентраций соединений тяжелых металлов в воде р. Баксан и ее притоках в зимнюю межень представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, концентрации хрома и никеля варьировались в пределах 0.33–4.03 мкг/дм³ и 0.13–9.80 мкг/дм³ соответственно. Максимальная концентрация никеля, равная 9.80 мкг/дм³, зафиксирована в водах р. Баксан на 169 км.

В верхней части бассейна р. Баксан концентрации цинка изменялись от 0.6 до 9.4 мкг/дм³, не превышая ПДК_{рх} по требуемому нормативу, убывая к выходу на равнину до 2.75–3.40 мкг/дм³. Относительно однороден уровень концентрации свинца от истока к устью и составляет 0.4–3.95 мкг/дм³, не превосходя ПДК_{рх}.

Таблица 2. Концентрация неорганических соединений азота и водородный показатель по длине р. Баксан в зимнюю межень, 2018 г.

Водный объект	От истока, км	Прозрачность, см	pH, ед.	NO ₂ ⁻ , мг/л	NO ₃ ⁻ , мг/л	NH ₄ ⁺ , мг/л
Гарабаши		30	7.80	0.001	4.0	0.07
Адылсу		30	7.92	0.010	4.0	0.01
Баксан	27	30	8.23	0.002	4.0	0.21
Кыртгык		30	8.22	0.001	4.0	0.15
Адырсу		30	8.12	0.008	4.0	0.01
Баксан		30	8.11	0.005	4.0	0.13
Баксан	40	30	7.86	0.008	5.0	0.12
Гескенти		30	8.50	0.011	6.20	0.19
Баксан	70	30	8.17	0.033	10.0	0.14
Кенделен		30	8.22	0.009	9.20	0.47
Баксан	100	30	8.40	0.020	9.20	0.28
Черек	112	30	8.22	0.483	20.0	0.62
Баксан	169	30	8.36	0.130	18.0	0.95
Малка	190	30	8.37	0.140	18.0	0.47
ПДК _{рх}				0.08	40.0	0.5

Концентрации марганца и молибдена составили основную часть общего содержания тяжелых металлов, и они были на уровне самых высоких в бассейне Баксана. Во всех представленных пробах воды реки Баксан и ее притоках концентрация Mn превышала ПДК_{рх}, кроме вод притока Кыртгык (с. В. Баксан), где составила 8.17 мкг/дм³. На 93% речные воды загрязнены соединениями марганца. Концентрация марганца изменялась от 10.5 до 101.3 мкг/дм³ (1.05–10.1 ПДК_{рх}). Максимально высокое значение наблюдалось в верхнем течении Баксана в ледниковой воде притока (р. Адылсу, п. Эльбрус) и составило 101.3 мкг/дм³. Концентрации Мо у истоков варьировались в пределах 0.78–6.66 мкг/дм³. Отметим, что 36% исследуемых вод содержат низкие концентрации и могут быть квалифицированы как чистые, а 64% загрязнены молибденом.

Концентрации серебра в основном русле достаточно однородны. Изменение концентрации Ag наблюдалось в притоках между первыми двумя пунктами (р. Гарабаши – длина 5 км, сливается из 2-х потоков, один из которых имеет подземное происхождение, и р. Адылсу – 12 км, в водосбор-

ном бассейне которого имеется несколько минеральных источников). Эти реки берут свое начало от разных ледников: Гарабаши и Джанкуат с различной площадью водосборного бассейна. В целом, концентрация серебра от истока к устью медленно растет, увеличиваясь почти в два раза.

Значения водородного показателя и концентрации неорганических соединений азота в воде р. Баксан и ее притоках в зимнюю межень представлены в табл. 2.

Значения величины pH в пробах воды зимней межени р. Баксан и ее притоках изменялись в верхнем течении от 7.80 до 8.50 ед., в среднем течении и к устью (169 км) слабо уменьшались и составили 8.22 ед. pH. Воды в этот период носили характер нейтральных вод, слабощелочных, переходящих к щелочным водам.

Содержание нитритов, нитратов и аммония в зимних водах реки и ее притоках не превышало принятых норм, и лишь в водах р. Баксан на 169 км концентрация по нитритам зафиксирована на уровне 0.130 мг/л (1.6 ПДК_{рх}) по аммонии 0.95 мг/л (1.9 ПДК_{рх}).

Таблица 3. Концентрация соединений тяжелых металлов (мкг/дм³) по длине р. Баксан в дождевые паводки, 2019 г.

Водный объект	От истока, км	Cr	Ni	Mo	Mn	Zn	Pb	Ag
Гарабаши		< по	0.88	4.52	8.05	1.26	1.90	0.380
Адылсу		1.70	2.74	< по	17.70	1.63	2.14	0.790
Баксан	27	0.57	2.31	0.38	8.15	4.82	2.34	0.750
Кыртык		1.49	7.09	1.19	8.94	2.04	0.96	0.630
Адырсу		2.36	2.68	0.49	20.81	1.65	2.84	0.530
Баксан		0.40	1.57	0.34	35.31	0.59	1.45	0.373
Баксан	40	1.81	< по	2.23	10.51	2.24	3.14	0.490
Гескенти		1.04	2.66	1.53	7.39	0.94	1.78	0.710
Баксан	70	0.70	4.23	4.22	14.22	0.68	5.24	0.630
Кенделен		0.44	4.10	0.43	15.72	0.76	1.96	0.410
Баксан	100	0.35	11.4	3.87	15.86	2.24	2.60	0.710
Черек	112	0.80	0.39	2.94	11.77	1.31	3.53	0.590
Баксан	169	1.48	2.34	< по	12.54	1.81	1.29	0.400
Малка	190	< по	0.79	3.0	24.54	1.25	2.86	0.380

Таблица 4. Концентрации неорганических соединений азота и рН по длине р. Баксан в период летних дождевых паводков, 2019 г.

Водный объект	От истока, км	Прозрачность, см	рН, ед.	NO ₂ ⁻ , мг/л	NO ₃ ⁻ , мг/л	NH ₄ ⁺ , мг/л
Гарабаши		< 0.5	7.92	0.007	2.03	0.28
Адылсу		1.9	8.11	0.026	2.26	0.17
Баксан	27	1.7	7.84	0.011	2.03	1.15
Кыртык		6.7	8.29	0.006	2.03	0.17
Адырсу		1.9	7.90	0.013	2.03	0.10
Баксан		1.5	8.02	0.220	2.03	0.19
Баксан	40	1.7	8.23	0.006	2.03	0.01
Гескенти		2.4	8.67	0.002	2.90	0.35
Баксан	70	1.4	8.86	0.005	2.90	0.14
Кенделен		30.0	8.55	0.001	3.29	0.14
Баксан	100	< 0.5	8.66	0.005	2.56	0.21
Черек	112	1.4	8.46	0.008	5.41	0.29
Баксан	169	< 1.0	8.55	0.015	4.21	0.21
Малка	190	< 1.0	8.49	0.031	2.90	0.38

Воды р. Черек, приток Баксана в нижнем течении, вносят максимальное загрязнение по NO_2^- (0.483 мг/л), составляя 6.0 ПДК_{рх}, что и увеличивает концентрацию нитритов в устье реки Баксан (1.6 ПДК_{рх}).

В табл. 3 и 4 представлены результаты измерений загрязняющих веществ в водах р. Баксан и ее притоках в летние дождевые паводки 2019 года.

Как видно из табл. 3, концентрации хрома и никеля в водах летнего паводка слабо отличались и находились в пределах допустимой нормы. Значения марганца по-прежнему высокие и варьировались в пределах 7.39–20.81 мг/дм³. Превышение ПДК_{рх} наблюдалось в 9 из 14 пунктах отбора воды. Воды ледниковых рек в зимнюю межень загрязнены соединениями Mn на 93%, а в период дождевых паводков значения концентраций убывают и составляют 68%, то есть на 20% ниже. Отмечалось снижение концентраций соединений молибдена, а процентный вклад в загрязнение вод составил от 64% (зимняя межень) до 56% (летний паводок), меньше на 8%. Концентрации цинка и свинца достаточно однородные, мало отличаются и находятся в пределах нормы. Значение концентраций серебра в водах летнего отбора выше, чем в зимних пробах речной воды во всех пунктах отбора в 2–3 раза и более.

В табл. 4 представлены данные по величине рН и содержанию неорганических соединений азота в водах талых и ледниковых рек бассейна р. Баксан в период летнего отбора 2019 г.

В верхнем течении вод р. Баксан и ее притоках величина рН изменяется от 7.84 до 8.39 ед. рН. Значения этой величины заметно увеличиваются в среднем течении и варьируется в пределах 8.55–8.86 ед. рН, медленно убывая к устью, и исследованные воды могут квалифицироваться как щелочные.

Зафиксирован 1 случай превышения концентрации NO_2^- в верхнем течении до 40 км (р. Баксан, п. Нейтрино – 2.75 ПДК_{рх}) и единичный случай по содержанию NH_4^+ в водах р. Баксан (с. В. Баксан) в верхнем течении, равный 1.15 мг/дм³ (2.3 ПДК_{рх}). Остальные водотоки содержат невысокие концентрации неорганических соединений азота, ниже предела допустимых концентраций.

ВЫВОДЫ

Воды зимнего отбора носят слабощелочной характер, а в летнее время изменяются от слабощелочных вод к щелочным водам, увеличиваясь до 8.86 ед. рН.

Полученные результаты показывают, что для талых ледниковых и речных вод бассейна р. Баксан в обе фазы гидрологического режима вод рек загрязняющие вещества неоднородны и ведут себя по-разному. Высокий уровень загрязнения микроэлементами, наблюдаемый в верховьях реки и превышающий ПДК_{рх}, по-видимому, связан с интенсивным выщелачиванием их из изверженных и метаморфических горных пород в высокогорных условиях. Тенденция снижения концентраций растворенных микроэлементов от зоны истока к выходу на равнину в большей или меньшей степени отмечается в водах летнего паводка. Значения хрома и никеля в период зима-лето почти одинаковые. Повышенные концентрации Mn и Mo наблюдались, как в основном русле, так и в большинстве ее притоков в обе фазы гидрологического режима. Данные, приведенные по реке Баксан, указывают на повышенный уровень содержания микроэлементов, особенно в верхнем течении и 2–3 кратном уменьшении концентраций в некоторых пунктах при выходе реки на равнину в устьевой зоне. Отмечается межсезонная изменчивость концентраций. Главными ингредиентами загрязнения ледниковых вод бассейна р. Баксан являются соединения тяжелых металлов Mn и Mo в верхнем и нижнем течении в обе фазы водного режима, а также NO_2^- , NH_4^+ только в нижнем течении зимних вод 2018 г. (112–190 км), где уровень концентраций возрастает в несколько раз. На изменение концентраций загрязняющих веществ в водах ледниковой р. Баксан, вероятнее всего, влияют ее притоки, содержащие повышенные концентрации соединений тяжелых металлов. Влияют также атмосферные осадки зимнего и летнего периодов. Не исключено подземное влияние вод, присутствующих в районе протекания и поступающих в русло р. Баксан, которые фильтруются через осадочные породы и могут изменять химический состав вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Разумов, В.В., Курданов, Х.А., Разумова, Л.А., Крохмаль, А.Г., Батырбекова, Л.М., *Экосистемы гор центрального Кавказа и здоровье человека*, Москва: Илекса, 2003, 448 с.
2. Ефремов, Ю.В., Панов, В.Д., Лурье, П.М., Ильичев, Ю.Г., Панова, С.В., Лутков, Д.А., *Орография, оледенение, климат Большого Кавказа: опыт комплексной характеристики и взаимосвязей*, Краснодар, 2007, 338 с.
3. Никаноров, А.М., *Справочник по гидрохимии*, Ленинград: Гидрометеиздат, 1989, 392 С.
4. Воробьева, Т.И., Гущина, Л.П., Жинжакова, Л.З., Реутова, Т.В., Чередник, Е.А., *Материалы научно-практической конференции "Современные фундаментальные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод России"*. (Азов, 8–10 июня 2009 г.), Ростов-на-Дону, 2005, с. 39.
5. Воробьева, Т.И., Гущина, Л.П., Жинжакова, Л.З., Реутова, Т.В., Чередник, Е.А., Машуков, Х.Х., В сб.: *Современные проблемы гидрохимии и формирования качества вод*, Под ред. А. М. Никанорова, Ростов-на-Дону, 2010, с. 93.
6. Воробьева, Т.И., Гущина, Л.П., Чередник, Е.А., Реутова, Т.В., Жинжакова, Л.З., *Известия Кабардино-Балкарского научного центра РАН*, 2010, № 1 (33), с. 151.
7. Воробьева, Т.И., Гущина, Л.П., Жинжакова, Л.З., Реутова, Т.В., Чередник, Е.А., *Труды Высокотермического геофизического института*, 2013, № 97, с. 103.
8. Воробьева, Т.И., Реутова, Т.В., Гущина, Л.П., Жинжакова, Л.З., Чередник, Е.А., В сб.: *Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод. Материалы научной конференции с международным участием. (Ростов-на-Дону, 8–12 сентября, 2015 г.)*. Ростов-на-Дону, 2015, с. 200.
9. Воробьева, Т.И., Жинжакова, Л.З., Чередник, Е.А., Отарова, А.С., Коллективная монография. *Геолого-геофизические исследования глубинного строения Кавказа: Геология и геофизика Кавказа; Современные вызовы и методы исследований*, Владикавказ, 2017, с. 535.
10. РД 52.24.353-2012. *Рекомендации. Отбор проб поверхностных вод суши и очищенных сточных вод*, Москва, 27 с.
11. ПНД Ф 14.1:2.253-09. *Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций Al, Ba, Be, V, Fe, Cd, Co, Li, Mn, Cu, Mo, As, Ni, Sn, Pb, Se, Sr, Ti, Cr, Zn в природных и сточных водах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием атомно-абсорбционного спектрометра с электротермической атомизацией "МГА-915"*, Москва, 2009.
12. ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. *Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом*, Москва: Минприроды России, 1997, 8 с.
13. *Количественный химический анализ вод. МВИ массовой концентрации анионов F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} в пробах питьевой, минеральной, столовой, лечебно-столовой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии (ФР.1.31.2005.01724)*, Москва, 30 С.
14. *Количественный химический анализ вод. МВИ массовой концентрации катионов NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} в пробах питьевой, минеральной, столовой, лечебно-столовой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии (ФР.1.31.2005.01738)*, Москва, 26 С.
15. РД 52.24.367-2010. *Руководящий документ. Массовая концентрация нитратов в водах. Методика выполнения измерений потенциометрическим методом с ИСЭ*, Москва, 21 С.
16. *Перечень нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Приказ Росрыболовства от 13 декабря 2016г. № 552 "Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно-допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения с изменениями на 12 октября 2018 г."*

Chemical Composition of Melt Glacium and River Waters of the Basin Baksan River

L. Z. Zhinzhakova* and E. A. Cherednik

*Senior Scientist, State Establishment "High-Mountain Geophysical Research Institute",
Nalchik, 360030 Russia*

**e-mail: zhinzhakova@mail.ru*

Abstract—The research results are presented and the content of heavy metal compounds and nitrogen compounds in melt glacial and river waters of the river basin is estimated. The Baksan along the length of the river at a distance of more than 180 km, formed from the glacial rivers of the southern slope of the Elbrus glaciation site, in the waters of the winter low water of 2018 and the summer flood of 2019. It was revealed that the content of some compounds of heavy metals (molybdenum, manganese) exceeds the MPC established for fishery waters. It is known that in the upper part of the Baksan River basin a high content of trace elements is observed, due to geochemical and geomorphological conditions in the source zone. The measured concentrations of trace elements and nitrogen compounds are presented in tables. The results can be used to assess the state of water bodies during environmental monitoring.

Keywords: glacial waters, rivers, concentration, heavy metals, inorganic nitrogen compounds



Экологическая химия 2020, 29(5); 263–269.

ВЛИЯНИЕ ВОДНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД В ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОГЕННЫХ СИСТЕМАХ ДАЛЬНЕГОРСКОГО РАЙОНА

В. П. Зверева^{а,*}, А. И. Лысенко^а, К. Р. Фролов^б

*^а Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
пр. 100-летия Владивостока 159, Владивосток, 690022 Россия*

**e-mail: zvereva@fegi.ru*

^б Дальневосточный федеральный университет, Суханова 8, Владивосток, 690090 Россия

Поступило в редакцию 28 июня 2020 г.

В статье показано влияние водной составляющей на формирование шламовых и дренажных вод в засушливый период, во время снеготаяния и ливневых дождей в горнопромышленных техногенных системах Краснореченской и Центральной обогатительных фабрик Дальнегорского района Приморского края. С помощью программного комплекса “Селектор” в интервале температур от -25 до 45°C установлены: элементный и ионный состав рудничных, шламовых и дренажных вод, возможность и Eh–pH параметры кристаллизации гипергенных минералов и их ассоциации в зависимости от первичного состава руд и вмещающих их пород.

Ключевые слова: физико-химическое моделирование, гипергенез, техногенез, гипергенные и техногенные минералы, хвосты обогащения, рудничные, шламовые и дренажные воды, ассоциация или парагенезис

ВВЕДЕНИЕ

В статье показано влияние водной составляющей на формирование шламовых и дренажных вод в засушливый период и во время снеготаяния на примере горнопромышленных техногенных систем Краснореченской (КОФ) и Центральной (ЦОФ) обогатительных фабрик Дальнегорского района Приморского края.

Дальнегорский рудный район расположен на Дальнем Востоке в Приморье. По минералогическому составу первичные руды Дальнегорского рудного узла подразделяются на оловосульфидные и полиметаллические.

Краснореченский рудный узел включает комплексные оловянно-полиметаллические и серебро-свинцово-цинковые месторождения [1]. Руды

состоят из: касситерита, галенита, сфалерита, пирротина, джемсонита, арсенопирита, пирраргирита, аргентита, граната, кварца, кальцита и других гипогенных минералов. К наиболее распространенным гипергенным минералам относятся: гетит, валентинит, англезит, церуссит, копиапит и др. [2, 3].

Отходы обогащения комплексных руд КОФ складировались на двух одноименных хвостохранилищах – старом и новом. Старое шламохранилище было действующим с 1956 г. по 1972 г. Оно располагается в пос. Краснореченский, в километре от одноименной фабрики. Объем уложенных хвостов обогащения составляет 2.9 млн. т. На его поверхности шламовые воды представлены в настоящее время отдельными лужами красно-бурого цвета. Новое хвостохранилище КОФ (1972–

1995 гг.) в 2012 г. было рекультивировано до зеркала шламового озера. Объем отходов обогащения здесь составляет 3.9 млн. т.

Полиметаллические руды, основными минералами которых являются галенит (до 95%) и сфалерит (96.3%), перерабатывались на ЦОФ, которая находится в центре г. Дальнегорска. Хвосты обогащения складировались на двух хвостохранилищах – старом и новом. Они содержат сростки галенита и сфалерита с пиритом, пирротином, кварцем, кальцитом и т. д. К минералам зоны окисления относятся: церуссит, адамин, плюмбоярозит, гетит, ярозит, смитсонит и др. [2, 3].

Старое хвостохранилище ЦОФ эксплуатировалось с 1907 по 1978 гг, объем хвостов обогащения составляет 10.6 млн. т, оно осушено, но не рекультивировано. Новое хвостохранилище ЦОФ, большую часть которого занимает шламовое озеро, эксплуатируется с 1978 г. по настоящее время, а объем его хвостов обогащения более 38 млн. т.

На хвостохранилищах КОФ основным сульфидом является галенит, а в отходах ЦОФ преобладают сфалерит, пирротин, халькопирит, арсенопирит. Серебросодержащие минералы руд – это аргентит и акантит, содержание которых в хвостах обогащения ЦОФ выше, чем в отходах КОФ. Кроме того, в рудах и отходах ЦОФ присутствует пираргирит, в состав которого, кроме Ag, входит Sb, а на КОФе она представлена джемсонитом.

Окисление сульфидной составляющей хвостов обогащения способствует кристаллизации тонкодисперсных корочек гипергенных и техногенных минералов на поверхности и в толще хвостохранилищ. Они видны невооруженным глазом, но их мощность, мала, не более миллиметра.

Физико-химические условия и параметры минералообразования при содержании воды в системах 1000 мл, полученные в результате гипергенных и техногенных процессов в горнопромышленных техногенных системах КОФ и ЦОФ, нами ранее опубликованы в ряде статей [4–8].

Исследования проводились авторами статьи с помощью программного комплекса физико-химического моделирования “Селектор”. Полученные результаты с большой достоверностью позволяют решить вопрос формирования техногенных вод.

Модели показывают качественную и количественную стороны процесса формирования растворов и минералообразования в природной и техногенной системах. Следовательно, их можно считать возможными и максимально приближенными к реальной действительности. Цель данной работы – изучить условия формирования техногенных вод в засушливый период и во время снеготаяния в широком интервале температур от -25 до $+45^{\circ}\text{C}$ при различных соотношениях сульфид – вмещающая порода. Для достижения данной цели решались следующие задачи:

(а) Установить состав растворов техногенных вод в засушливый период с уменьшением водной составляющей в 10 (до 100 мл) и 100 (10 мл) раз.

(б) Установить состав растворов техногенных вод во время снеготаяния и ливневых дождей при увеличении водной составляющей в 10 (до 10000 мл) и 100 (100000 мл) раз.

(в) Определить элементный и ионный состав растворов, Eh–pH параметры кристаллизации вторичных минералов из них.

(г) Показать зависимость формирования растворов и минерального состава от концентрации сульфидов в системе.

(д) Показать негативное воздействие техногенных вод на воды реки Рудной и Японского моря.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Моделирование проводилось при помощи программного комплекса “Селектор”, (разработчики И.К. Карпов, К.В. Чудненко, В.А. Бычинский, Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН). В нем используется подход выпуклого программирования и вычисления равновесия в гетерогенных системах с минимизацией термодинамических потенциалов. Основой данного программного комплекса является расчет сложных химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах. В нем одновременно присутствуют: водный раствор электролита, газовая смесь, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз, расплавы и плазма [9]. Расчет термодинамических свойств компонентов в “Селекторе” проводится с учетом температуры, давления и коэффициентов

активности. При вычислении изотермических изменений термодинамических функций применяются уравнения зависимости изменения объема конденсированных фаз от давления и температуры с учетом полуэмпирического состояния газов в приведенных параметрах. Термодинамические свойства компонентов водного раствора, в области температуры до 1000°C и давлении 5000 бар, рассчитываются по модифицированной модели НКФ (Хельгесона-Киркхена-Флауэрс) [10–11]. Коэффициенты активности компонентов водного раствора электролита находятся с помощью уравнения Дебая-Хюккеля в модификации Хельгесона [10].

Исходная термодинамическая информация (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса и коэффициенты уравнения теплоемкости) взята из публикаций [12–17]. Недостающие параметры были рассчитаны и предоставлены авторам статьи В.А. Бычинским и А.А. Тупицыным (Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН).

При моделировании установлены единые термо-барометрические условия – T от -25 до $+45^\circ\text{C}$ и $P = 1$ атм. Состав дождевой воды [18]: N_3^- , N_2^- , NH_4^+ , NH_4N_3 , HNO_2 , NH_4NO_3 , NH_4OH , NH_4NO_2 , NH_3 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, CH_4 , O_2 , H_2 , N_2 , Ar , He , Kr , Ne , OH^- , H^+ , H_2O , NO_3^- , HNO_3 ($\text{pH} = 5.66$). Рассматриваемые системы были открыты к атмосфере. Химический состав атмосферы рассчитан с помощью работы Р. Хорна [19]. Состав 10 кг атмосферы в молях включает: $\text{Ar} - 3.2$, $\text{C} - 0.10$, $\text{N} - 539.48$, $\text{O} - 144.85$. В моделях при расчете учитывались независимые компоненты: вероятные газы, растворенные частицы, гипогенные и гипергенные минералы.

Минеральный состав первичных руд и вмещающих оруденение пород при моделировании (табл.) взят из соответствующих литературных источников [3, 4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Далее рассмотрим влияние водной составляющей на растворы, формирующие шламовые и дренажные воды, в случае ее уменьшения (в засушливый период) в 10 и 100 раз и такого же увеличения (в период снеготаяния и ливневых дождей). Исследование проведем на полиметаллических

(ЦОФ) и касситерит сульфидных (КОФ) отходах обогащения. Моделирование окисления хвостов обогащения ЦОФ и КОФ проводилось при соотношении сульфид – вмещающая порода: 5:95, 10:90, 20:80, 40:60, 60:40, 80:20, с шагом 5°C .

Параметры растворов моделируемых систем окисления отходов обогащения ЦОФ при уменьшении в них водной составляющей в 10 раз (100 мл) изменяются от 0.58 до 1.12 В и 2.2–13.0 ($-25-0^\circ\text{C}$) и 0.67–1.11 В, 2.2–9.8 ($0-45^\circ\text{C}$), а в 100 раз (10 мг), соответственно, 0.58–1.08 В, 4.8–13.0 ($-25-0^\circ\text{C}$) и 0.61–1.08 В, 4.9–11.0 ($0-45^\circ\text{C}$).

Из моделируемых растворов ЦОФ выпадают минералы: гетит, гипс, халькантит, брошантит, эпсомит, плюмбоярозит, адамин, церуссит и монтмориллонит. Установлено, что при уменьшении воды в 10 раз в криогенных условиях масса льда значительно уменьшается. Гипс и монтмориллонит являются характерными минералами всех моделируемых систем, гетит отсутствует в системах с содержанием более 40% сульфидов в растворах с 10 и 100 мл воды. Адамин формируется в моделях: с содержанием воды 1000 мл – в интервале от -25 до 15°C , при 100 мл – $-25-20^\circ\text{C}$, а 10 мл – $-25-45^\circ\text{C}$, т. е. с уменьшением водной составляющей интервал его кристаллизации увеличивается на 5°C . Снижение водной составляющей до 10 мл приводит к исчезновению ее твердой фазы (льда) уже при соотношении – 20:80. Брошантит отмечается в моделях с содержанием воды 10–1000 мл, сульфидов от 5 до 10%, при температуре от -25 до -5°C , а также при 10 мл воды, но в интервале – $0-45^\circ\text{C}$. Эпсомит появляется при температуре -25°C , содержании сульфидов 20% и воды 100–1000 мл, а с увеличением в системе сульфидов он отмечается в интервале от -25 до 45°C . Плюмбоярозит выпадает при наличии сульфидов от 40 до 80% и воды от 10 до 1000 мл, но в последнем варианте он находится в интервале от 0 до 45°C и с более высокой концентрацией сульфидов – 60–80%. Халькантит кристаллизуется при содержании 80% сульфидов в ассоциации и воды – 100–1000 мл, при температуре от -25 до -20°C . Церуссит формируется при концентрации сульфидов в отходах обогащения – 5–20%, воды – 10 мл и температуре 10– 45°C . Масса выпавших минералов достигает 58 г (100 мл воды) и 71 г (10).

Минеральный состав хвостов обогащения ЦОФ и КОФ (в%)

ЦОФ	Значение	КОФ	Значение
Сульфиды			
Сфалерит ZnS	9.0 95	Сфалерит ZnS	11
Галенит PbS	15	Галенит PbS	8.5
Пирит FeS ₂	5	Пирит FeS ₂	5
Пирротин FeS	7.5	Пирротин FeS	10
Халькопирит CuFeS ₂	2.5	Халькопирит CuFeS ₂	10
Арсенопирит FeAsS	2.5	Арсенопирит FeAsS	5
Аргентит Ag ₂ S	0.025	Аргентит Ag ₂ S	0.125
Акантит Ag ₂ S	0.025	Акантит Ag ₂ S	0.125
Джемсонит Pb ₄ FeSb ₆ S ₁₄	7.5	Пираргирит Ag ₃ SbS ₃	0.25
Вмещающие породы			
Геденбергит CaFe[Si ₂ O ₆]	5	Аксинит Ca ₂ FeAl ₂ [BO ₃][Si ₄ O ₁₂](OH)	10
Гроссуляр Ca ₃ Al ₂ [SiO ₄] ₃	5	Диопсид CaMg[Si ₂ O ₆]	8.5
Андрадит Ca ₃ Fe ₂ [SiO ₄] ₃	5.5	Кальцит Ca[CO ₃]	5
Диопсид CaMg[Si ₂ O ₆]	4	Альбит Na[AlSi ₃ O ₈]	10
Мусковит KAl ₂ [AlSi ₃ O ₁₀][OH] ₂	4.5	Клинохлор Mg ₅ [Al(AlSi ₃)O ₁₀](OH) ₈	6.5
Эпидот Ca ₂ (Al,Fe) ₃ [Si ₃ O ₁₂][OH]	6	Полевой шпат K[AlSi ₃ O ₈]	10
Кальцит CaCO ₃	15		
Альбит Na[AlSi ₃ O ₈]	5		

В моделируемых растворах в рассматриваемом интервале температур при содержании воды в системе 10–100 мл, установлены следующие ионы и молекулы элементов сульфидных руд: CuHCO₃⁺, Cu(CO₃)₂²⁻, CuSO₄, PbHCO₃⁺, Pb(SO₄)₂²⁻, Zn(CO₃)₂²⁻, Zn(SO₄)₂²⁻, Ag⁺, AgNO₃, As⁵⁺, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, H₃AsO₄, NaAsO₄²⁻, Sb(OH)₃, HSbO₂, HSO₄⁻, SO₄²⁻, CaSO₄, NaSO₄⁻.

Концентрация элементов сульфидных руд в растворах моделируемых систем ЦОФ в минуса при содержании воды 10 мл (г/л): Cu – от 5 до 300, Pb – 3–30, Zn – до 700, Ag – 1–50, As – 2–400, Sb – 0.002–10 и S – до 900, а в плюсе (г/л): Cu – 0.5–300, Pb – 1–300, Zn – 0.01–700, Ag – 0.003–50, As – 2–500, Sb – 0.08–10 и S – до 900.

Содержание элементов в криогенезе при наличии в моделях 100 мл воды (г/л): Cu – от 0.2 до 20, Pb – 1–100, Zn – 4–20, Ag – 0.1–30, As – 0.2–20, Sb – 0.02–10 и S – 0.5–30, а в плюсе (г/л): Cu – 0.2–3, Pb – 0.2–9, Zn – 0.2–10, Ag – 0.03–0.5, As – 0.01–9, Sb – 0.006–20 и S – 0.4–10.

Параметры растворов моделируемых систем окисления отходов обогащения КОФ при уменьшении в них водной составляющей в 10 раз (100 мл) изменяются от 0.56 до 1.01 В и 2.6–13.7 (–25–0°C) и 0.66–1.04 В, 3.1–9.8 (0–45°C), а в случае 100 раз (10 мл), соответственно, 0.56–1.16 В, 3.2–13.7 (–25–0°C) и 0.59–1.15 В, 2.7–11.8 (0–45°C). Из таких растворов кристаллизуются минералы: гетит, гидрогетит, валентинит, гипс, фиброферрит, англезит, плюмбоярозит и церуссит. В криогенных условиях лед исчезает из моделей при содержании воды 10 мл и сульфидов 10%. Следует отметить, что выпадение гетита не зависит от количества воды в системе во всем рассматриваемом интервале температур до соотношения сульфид – вмещающая порода 40:60. В криогенных условиях при содержании водной составляющей 1000 мл вместо гетита кристаллизуется гидрогетит. Формирование валентинита, гипса и фиброферрита отмечается во всех моделях и не зависит от температуры, содержания сульфидов и воды

в них. Церуссит выпадает только в интервале температур от -25 до -20 и при соотношениях 5:95 и 10:90, причем с уменьшением воды в моделях приведенные интервалы по температуре и содержанию сульфидов сужаются. Англезит кристаллизуется в моделях с высоким содержанием сульфидов 40–80% в интервале -25 – 45°C . Пломбоярозит отмечается в системах с более низким содержанием воды – 10 мл и 40–80% сульфидов. Масса выпавших минералов может достигать 65 г (100 мл воды) и 40 г (10).

В моделируемых растворах КОФ в рассматриваемом интервале температур при содержании воды в системе 10–100 мл по сравнению с ЦОФ исчезают следующие ионы и молекулы элементов сульфидных руд: $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, CuSO_4 , Ag^+ , NaAsO_4^{2-} , $\text{Sb}(\text{OH})_3$, HSbO_2 , HSO_4^- , SO_4^{2-} , NaSO_4 и появляется $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$.

Концентрация элементов сульфидных руд в растворах КОФ моделируемых систем в минусе при содержании воды 10 мл (г/л): Cu – от 1 до 100, Pb – 4–900, Zn – 10–900, Ag – 0.006–6, As – 2–300, Sb – 0.001–0.06 и S – до 800, а в плюсе (г/л): Cu – 1–90, Pb – 1–600, Zn – 10–800, Ag – 0.1–5, As – 2–100, Sb – 0.002–0.01 и S – до 700.

Содержание элементов сульфидных руд в растворах моделируемых систем в минусе при содержании воды 100 мл (г/л): Cu – от 0.09 до 3, Pb – 0–60, Zn – 0.7–30, Ag – 0.01–0.2, As – 0.001–30, Sb – 0.003 и S – 0.03–20, а в плюсе (г/л): Cu – 0.1–2, Pb – 0.05–10, Zn – 0.7–10, Ag – 0.01–1, As – 0.001–7, Sb – 0.002 и S – 0.03–10.

Содержание элементов и минерализация растворов с уменьшением водной составляющей в моделируемых системах ЦОФ и КОФ возрастает.

Далее рассмотрим влияние увеличения водной составляющей в отходах обогащения ЦОФ. Оно проводилось для соотношения вмещающая порода – сульфиды – 80:20 в интервале температур от -25 до 45°C , с шагом 5°C . Параметры, полученные в интервале отрицательных температур при разбавлении растворов в 10 раз, варьируются в пределах от 0.79–0.82 В и 8.0–8.2, в 100 раз – 0.78–0.82 В и 8.2, а в интервале положительных температур параметры – 0.72–0.79 В, 7.8–8.0 и 0.71–0.78 В, 8.0–8.1, соответственно.

При разбавлении 10–100 раз в криогенезе кристаллизуются минералы (г): гетит – 1.5–0.15, гипс – 1.1–1.9 (в 10 раз), адамин – 0.4–0.03, кальцит – 2.9–0.2, монтмориллонит – 2.3–0.2. При разбавлении в 10 раз рост температуры в плюсе способствует снижению массы (г): адамина от 3.6 до 3.2 и его исчезновению из системы при температуре 10°C и гипса – 11.7–8.5, масса гетита – 15–16.2 и монтмориллонита – 23.3–25.2 возрастает, а при 100 кратном – выпадают (г): адамин – до 4 (при 0°C), гетит – 19 и монтмориллонит – 29.

При разбавлении в 10 раз содержание элементов в растворах в минусе (мг/л): Cu – 138, Pb – 306, Zn – 148, Ag – 11, Sb – 2.3 и S – 277–410, в интервале положительных температур концентрация (мг/л): Zn – до 307 и S – 480 возрастают, появляется As – 91, а Cu, Pb, Ag и Sb остаются на прежнем уровне. Увеличение водной составляющей в системах в 100 раз приводит к снижению концентрации элементов в 10 раз во всем рассматриваемом температурном интервале.

В моделируемых растворах при разбавлении в 10–100 раз в криогенезе установлены следующие ионы и молекулы элементов сульфидных руд: CuHCO_3^+ , PbHCO_3^+ , ZnHCO_3^+ , $\text{Ag}(\text{CO}_3)^-$, HSbO_2 , H_2AsO_4^- , H_3AsO_4 , SO_4^{2-} , а при положительных температурах добавляются: Cu^{2+} , CuO , CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, HCuO_2^- , CuCO_3 , CuSO_4 , Pb^{2+} , PbO , PbOH^+ , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, HPbO_2^- , PbCO_3 , PbSO_4 , Zn^{2+} , ZnO , ZnO_2^{2-} , ZnOH^+ , HZnO_2^- , $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Zn}(\text{SO}_4)_2^{2-}$, ZnCO_3 , ZnSO_4 , Ag^+ , AgO^- , $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$, AgOH , AsO_4^{3-} , HAsO_4^{2-} , SbO_2^- , $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, HSO_4^- .

Моделирование окисления хвостов обогащения с увеличением водной составляющей в отходах обогащения КОФ проводилось при всех параметрах, приведенных для ЦОФ. Величина Eh–pH параметров растворов в минусе при разбавлении в 10 раз – 0.78–0.81 В, 8.1–8.6 и в 100 раз – 0.77–0.80 В, 8.4–8.7, а в интервале положительных температур – 0.78–0.74 В, 6.9–8.1 и 0.75–0.77 В, 7.2–8.4, соответственно.

При 10 кратном разбавлении в криогенезе кристаллизуются (г): валентинит – 0.13, фиброферрит – 2.3, кальцит – 0.7–0.9, а при 100 кратном их масса снижается: валентинит – 0.004–0.009, фиброфер-

рит – 0.2, кальцит – 0.02–0.09. В интервале положительных температур (10 раз) формируются (г): гетит – 7–9 (30–45°C), валентинит – 1.1–1.3 и фиброферрит – 2–23, а при 100 кратном разбавлении (г): гетит – 1.2–10.4, фиброферрит – 4.1–24.3 (0–30°C) и валентинит – 0.1–0.4 (0–10°C). Масса гетита с ростом температуры увеличивается, а фиброферрита и валентинита снижается

Содержание элементов в растворах при разбавлении в 10 раз в минусе (мг/л): Cu – 34, Pb – 656, Zn – 274, Ag – 1.8, As – 45, Sb – 2.9–7.3 и S – 258, в плюсе концентрация Cu, Pb, Zn и As не изменяется, а Ag возрастает до 11, Sb – 23 и S – 521. Как и на ЦОФ увеличение водной составляющей в системах в 100 раз приводит к снижению концентрации элементов в 10 раз во всем рассматриваемом интервале температур.

В моделируемых растворах КОФ установлены все ионы и молекулы элементов сульфидных руд, отмеченные в растворах ЦОФ, кроме ZnO_2^{2-} и $Ag(OH)_2^-$.

ВЫВОДЫ

Снижение водной составляющей способствует увеличению кислотности растворов. При этом в моделируемых системах ЦОФ снижение воды до 10 мл в криогенезе приводит к увеличению концентрации: Cu, Zn, As и S в растворе, а в интервале положительных температур возрастает также содержание: Pb и Ag. Масса выпавших минералов с увеличением водной составляющей снижается с 71 г (10 мл) до 58 г (100). В моделях КОФ уменьшение воды до 10 мл в минусе повышает концентрацию в растворе: Cu, Pb, Zn, Ag, As, Sb и S, а в плюсе – всех перечисленных элементов, кроме Ag. Масса выпавших минералов в моделях КОФ наоборот возрастает с 40 г (10 мл воды) до 65 г (100).

Увеличение водной составляющей в системах ЦОФ и КОФ приводит к незначительному росту щелочности растворов, снижению концентрации элементов в 10 раз во всем рассматриваемом температурном интервале и, соответственно, уменьшению массы выпадающих минералов.

Снижение водной составляющей в системе при окислении хвостов обогащения приводит к формированию шламовых и дренажных вод (на хвостохранилищах ЦОФ и КОФ) с содержанием

элементов сульфидных руд (мг/л): Cu и As до 300, Pb, Zn и S – 900, Ag – 50, Sb – 10, а увеличение, т. е. максимальное разбавление (мг/л): Cu – 3.4, Pb – 65.6, Zn – 27.4, Ag – 0.2, As – 4.5, Sb – 0.7 и S – 25.8.

Следовательно, с экологической стороны более благоприятным является период поступления на хвостохранилище дождевых и талых вод. При этом не следует забывать, что часть сезонных сульфатных минералов, формирующихся в засушливый период времени, растворяется при поступлении очередной порции воды и также может способствовать росту концентрации ряда элементов в шламовых и дренажных водах.

Следует отметить, что даже при 100 кратном разбавлении моделируемых растворов, т. е. увеличении водной составляющей до 100000 мл, шламовые и дренажные воды содержат элементы сульфидных руд значительно выше ПДК: фоновых, хозяйственно-бытовых и рыбохозяйственных параметров. Разбавление таких вод должно происходить в 1000 и более раз, что в природе далеко не всегда возможно. Следовательно, их негативное влияние, совместно с рудничными водами, является основной причиной того, что воды р. Рудной сильно загрязнены, и она является одной из самых грязных рек в мире.

ЛИТЕРАТУРА

1. Василенко, Г.П., *Автореф. дис... канд. г.-м. наук*, Владивосток, 1976, 20 С.
2. Булавко, Н.В., *Минералогия скарновых месторождений Дальнегорского рудного поля (Приморье)*. Владивосток: Дальневосточное книжное издательство, 2000, 219 С.
3. Тарасенко, И.А., Зиньков А.В., *Экологические последствия минералого-геохимических преобразований хвостов обогащения Sn-Ag-Pb-Zn руд*, Владивосток: Дальнаука, 2001, 184 С.
4. Zvereva, V.P., Lysenko, A.I., Kostina, A.V., *Adv. Mater. Res.*, 2013, vol. 813, p. 246.
5. Zvereva, V.P., Yastremskaya, E.A., Lysenko, A.I., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2014, vol. 84, no. 13, p. 2643.
6. Zvereva, V.P., Kostina, A.V., Lysenko, A.I., *Future Commun. Technol. Eng.*, 2015, p. 287.
7. Zvereva, V.P., Lysenko, A.I., Kostina, A.V., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, vol. 86, no. 13, p. 2997.

8. Зверева, В.П., Костина, А.М., Лысенко, А.И., *ЗРМО*, 2019, № 2, с. 50.
9. Чудненко, К.В., *Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения*, Новосибирск: Гео, 2010. 287 С.
10. Helgeson, H.C., Kirkham, D.H., Flowers, G.C., *Am. J. Sci.*, 1981, vol. 281, p. 1249.
11. Tanager, J.C. Helgeson, H.C., *Am. J. Sci.*, 1988, vol. 288, p. 19.
12. Карпов, И.К., *Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии*, Новосибирск: Наука, 1981. 247 С.
13. Johnson, J.V., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., *Comput. Geosc.*, 1992, vol. 18, p. 899.
14. Kulik, D. I., Dmitrieva, S.V., Chudnenko, K V., Karpov, I.K., Sinitsyn, V.A., Aja, S.U., Khodorovski, M.S., Shibetsky, Yu.A., *User's manual for Selector-A*, Brooklyn-Kiev, 1997, 270 p.
15. SUPCRT Database 1992–1998 Geopig, Arizona State University <http://geopig.asu.edu/sites/default/files/slop98.dat>.
16. Чарыкова, М.В., Кривовивчев, В.Г., Деммайер, В., *ЗРМО*, 2009, № 6, с. 105.
17. Yeriomin, O.V., *Int. J. Geosci.*, 2011, vol. 2, p. 227.
18. Карпов, И.К., Киселёв, А.И., Летников, Ф.А., *Моделирование природного минералообразования на ЭВМ*, Москва: Недра, 1976, 255 С.
19. Хорн, Р., *Морская химия*, Москва: Мир, 1972, 398 С.

The Effect of Aqueous Component on Technogenic Waters Formation in Dalnegorsk District Mining Technogenic Systems

V. P. Zvereva^{a,*}, A. I. Lysenko^a, and K. R. Frolov^b

^a Far East Geological Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, 690022 Russia

*e-mail: zvereva@fegi.ru

^b Far Eastern Federal University, Vladivostok, 6900902 Russia

Abstract—The article shows the effect of aqueous component on slurry and drainage waters of Krasnorechensk and Central concentrating mill technogenic systems in the dry season, during snowmelt, and in heavy rainfall. For the temperature range from –25 to 45°C the following results were obtained using Selektor software complex: elemental and ionic composition of mine, slurry, and drainage waters; depending on primary ores and host rocks composition, the crystallization possibility and the Eh–pH parameters for hypogene minerals and their associations (paragenesis).

Keywords: physicochemical modelling, hypogenesis, technogenesis, hypogene and technogenic minerals, tailings, slurry and drainage waters, association or paragenesis



Экологическая химия 2020, 29(5); 270–282.

СЕЗОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ И ТЕРРИТОРИАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ БЕНЗ(а)ПИРЕНА В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

А. О. Корунов*, И. С. Халиков, В. А. Сурнин

*Федеральное государственное бюджетное учреждение
“Научно-производственное объединение “Тайфун”,
ул. Победы 4, г. Обнинск, 249038 Россия
e-mail: Korunov-ao@rpatyphoon.ru

Поступило в редакцию 22 июля 2020 г.

Представлены результаты анализа проб атмосферного воздуха по содержанию бенз(а)пирена в 142 городах Российской Федерации на государственной наблюдательной сети за период 2017–2019 гг. Рассмотрены тенденции сезонного изменения и дан сравнительный анализ состояния загрязнения воздуха в городах на территориях федеральных округов России. Для характеристики пространственного распределения загрязнения воздуха бенз(а)пиреном для городов России построены карты средних концентраций по сезонам года. Проведен анализ корреляционных зависимостей средних концентраций бенз(а)пирена от времени года. Сверхнормативное загрязнение (более 1 ПДК) атмосферного воздуха контролируемых городов отмечается в зимний сезон в 41.5% случаев (в 59 городах из 142), в весенний сезон – 20%, в летний – 9% и осенний – 27.5%. Средние концентрации бенз(а)пирена для всех сезонов года в городах Сибирского федерального округа на порядок выше, чем в городах европейской части России. Предложен маркер сжигания угля в атмосферном воздухе городов, используя показатель соотношения концентраций бенз(а)пирена для зимнего и летнего сезонов (зима/лето > 5). Выявлены основные причины и факторы, определяющие формирование высоких концентраций бенз(а)пирена в воздухе городов России.

Ключевые слова: бенз(а)пирен, загрязнение воздуха, города России, сезонное изменение

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проблема загрязнения атмосферного воздуха в городах является очень актуальной. Загрязнение атмосферного воздуха оказывает одно из самых вредных воздействий на человека, способствуя росту заболеваемости и смертности населения. Уровень загрязнения атмосферного воздуха создается в результате поступления вредных веществ от всех источников на

территории города и атмосферных процессов, влияющих на их перенос, рассеивание и трансформацию.

Наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха городов, проводимые как составная часть государственного мониторинга состояния и загрязнения окружающей среды, осуществляется государственной системой наблюдения (ГСН) территориальными подразделениями Федеральной

службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромета). Неоспоримым достоинством ГСН атмосферного воздуха является их систематичность.

Бенз(а)пирен (БаП) – единственный из приоритетных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), вещество 1-го класса опасности, подлежит в России обязательному контролю (среднесуточная ПДК_{с.с.} в воздухе – 1 нг/м³), включен в перечень загрязняющих веществ, в отношении которых для атмосферного воздуха применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды [1, 2]. Бенз(а)пирен с пятью конденсированными ароматическими кольцами относится к группе высокомолекулярных ПАУ, которые переносятся в атмосферном воздухе в аэрозольной форме.

Бенз(а)пирен является одним из наиболее мощных канцерогенов этой среди известных полиаренов, и он широко используется в эпидемиологических исследованиях в качестве индикаторного вещества для оценки уровней воздействия ПАУ [3–5].

К основным источникам загрязнения атмосферного воздуха городов полициклическими ароматическими углеводородами входят объекты топливно-энергетического, металлургического, нефтехимического, машиностроительного комплексов и автомобильный транспорт при сжигании топлива любого вида [6–8].

В годовом ходе, концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе Российской Федерации обычно возрастают в зимний период при максимальном режиме работы объектов теплоэнергетики и наибольших выбросах, а также при снижении переноса атмосферного воздуха [8–10].

Целью настоящей работы являлась оценка уровней сезонного изменения содержания бенз(а)пирена в атмосферном воздухе контролируемых городов на государственной сети наблюдений Росгидромета.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор проб атмосферного воздуха для определения бенз(а)пирена проводили в 142 городах, на 267 стационарных постах наблюдения загрязнений (ПНЗ), подразделениях управлений по

гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (УГМС) Росгидромета (табл. 1) в соответствии с требованиями РД.52.04.186.89 [11].

В соответствии с местоположением, станции наблюдений условно подразделяются на городские фоновые (в жилых районах), промышленные (в зоне влияния промышленных предприятий), авто (вблизи крупных автомагистралей с интенсивным движением транспорта) и региональные (пригородные фоновые). Количество станций в городах в соответствии с требованиями нормативных документов составляло от 1 до 10.

Отбор проб для определения БаП в настоящей работе осуществляли с декабря 2016 г. по ноябрь 2019 г. на стационарных постах путем прокачки атмосферного воздуха через аэрозольные фильтры марки АФА-ВП-20 с помощью аспираторов разных типов со скоростью примерно 100 дм³/мин в течение 20–30 мин согласно программам отбора, установленных в УГМС, полной (4 раза в сутки) и неполной (3 раза в сутки). При дискретных наблюдениях в разных городах аэрозольные частицы отбирали по полной программе ежедневно с периодичностью 5–6 дней в неделю через равные промежутки времени в сроки 01, 07, 13 и 19 ч; по неполной программе – в 07, 13 и 19 часов по местному времени. Одновременно фиксировались метеорологические параметры (направление и скорость ветра, температура и влажность воздуха, атмосферное давление) и фактический объем пропущенного через фильтр воздуха. Анализ объединенных за месяц проб на содержание бенз(а)пирена проводили в аккредитованной лаборатории Института проблем мониторинга ФГБУ “НПО “Тайфун” (г. Обнинск).

Пробоподготовка и анализ. Фильтры с аэрозольными частицами, отобранные в течение месяца в соответствии с планом, объединяли для каждого ПНЗ, помещали в стеклянную колонку объемом 150–250 см³ и экстрагировали гексаном (объемом до 200 мл). Экстракты упаривали, растворяли в 1.8 мл ацетонитрила, переносили в виалу и анализировали аликвоты методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Для идентификации и количественного определения бенз(а)пирена использовали метод ВЭЖХ с

Таблица 1. Отбор проб атмосферного воздуха для определения бенз(а)пирена на постах государственной системы наблюдений в городах Российской Федерации в 2017–2019 гг.

Город (номер ПНЗ)	Город (номер ПНЗ)	Город (номер ПНЗ)
ФГБУ “Калининградский ЦГМС”		
Калининград (1, 2, 4)		
ФГБУ “Северное УГМС”		
Вологда (2, 3)	Воркута (3)	Коряжма
Сыктывкар (9, 10)	Ухта (1)	Череповец (2, 3)
ФГБУ “Северо-Западное УГМС”		
Кириши (4, 5)	Надвоицы (2)	Великий Новгород (1)
Петрозаводск (3)	Псков (3)	Санкт-Петербург (1, 2, 4, 6, 7, 8, 10, 12, 27)
ФГБУ “Центральное УГМС”		
Владимир (1, 4)	Волгореченск (1)	Воскресенск (1)
Иваново (1)	Калуга (2)	Кострома (3)
Коломна (5)	Клин (6)	Москва (1, 2, 18, 20, 21, 23, 34)
Мытищи (1)	Новомосковск(1)	Подольск (1)
Рязань (1, 3, 6)	Серпухов (3)	Смоленск (5)
Тверь (1)	Тула (1, 9)	Щелково (2)
Электросталь (3)	Ясная Поляна (1)	
ФГБУ “Центрально-Черноземное УГМС”		
Белгород (6)	Брянск (2, 3, 13)	Воронеж (1, 7, 9)
Губкин (3)	Курск (3, 15)	Липецк (3, 6, 8)
Орел (3)	Старый Оскол (1, 2, 13)	Тамбов (1, 2)
ФГБУ “Верхне-Волжское УГМС”		
Арзамас (1)	Дзержинск (1, 2)	Ижевск (6, 8)
Киров (1)	Кстово (2)	Кирово-Чепецк (1)
Нижний Новгород (3, 7, 11)	Новочебоксарск (2)	Саранск (3, 5)
Чебоксары (3)		
ФГБУ “Приволжское УГМС”		
Балаково (2)	Кувандык (2)	Медногорск (3)
Новокуйбышевск (1, 4)	Новотроицк (1)	Оренбург (2, 6)
Орск (4, 5)	Пенза (3)	Самара (7, 8, 11)
Саратов (1, 2, 5)	Сызрань (2, 3)	Тольятти (2, 7)
Ульяновск (4, 5)	Чапаевск (1, 3)	
ФГБУ “УГМС Республики Татарстан”		
Казань (4, 5, 6, 7, 8)	Набережные Челны (1, 2, 4)	Нижнекамск (1, 3, 21)
ФГБУ “Башкирское УГМС”		
Благовещенск (2)	Туймазы (1)	Салават (1, 4)
Стерлитамак (2, 4)	Уфа (1, 5, 14, 17, 23)	

Таблица 1. (продолжение)

Город (номер ПНЗ)	Город (номер ПНЗ)	Город (номер ПНЗ)
	ФГБУ “Крымское УГМС”	
Армянск (1, 2)	Керчь (2, 4)	Краснопереконск (1, 3)
Севастополь (1)	Симферополь (1,3,5)	Ялта (12, 14)
	ФГБУ “Северо-Кавказское УГМС”	
Азов (2)	Астрахань (1, 3)	Владикавказ (1)
Волгоград (3, 35, 36)	Волгодонск (4)	Волжский (5)
Кисловодск (1)	Краснодар (9)	Махачкала (3, 4)
Минеральные Воды (1)	Невинномыск (3)	Новороссийск (2, 4)
Пятигорск (1)	Ростов-на-Дону (51,52,55)	Ставрополь (7)
Таганрог (2)	Шахты (1)	Сочи (4)
	ФГБУ “Обь-Иртышское УГМС”	
Омск (1, 2, 5, 7, 26, 27, 29)	Салехард (2)	Тюмень (3, 6)
	ФГБУ “Западно-Сибирское УГМС”	
Барнаул (1, 6, 13)	Бердск (7)	Бийск (11)
Искитим (1)	Кемерово (1, 10, 20)	
Новосибирск (1, 18, 19, 21, 24, 25, 26, 47, 49, 54)	Прокопьевск (5)	Томск (2)
	ФГБУ “Среднесибирское УГМС”	
Абакан (2, 3)	Ачинск (3, 4)	Канск (1)
Красноярск (1, 3, 5, 7, 8, 9, 20, 21)	Кызыл (2)	Лесосибирск (2, 3)
Минусинск (2)	Назарово (1, 2)	Норильск (3, 4, 11)
Саяногорск (2)	Черногорск (2)	
	ФГБУ “Иркутское УГМС”	
Ангарск (25, 26, 27, 41)	Байкальск (48)	Братск (2, 8, 11)
Бирюсинск (1)	Зима (1, 2)	Иркутск (2, 3)
Култук (5)	Листвянка (1)	Саянск (3)
Свирск (1)	Слюдянка (1)	Тулун (1)
Усолье-Сибирское (4, 5)	Усть-Илимск (2, 3)	Черемхово (6, 7)
Шелехов (1, 3)		
	ФГБУ “Якутское УГМС”	
Нерюнгри (3)	Якутск (1,3)	
	ФГБУ “Колымское УГМС”	
Магадан (2)		
	ФГБУ “Камчатское УГМС”	
Петропавловск-Камчатский (3, 12)		
	ФГБУ “Сахалинское УГМС”	
Южно-Сахалинск (1, 4)		

флуориметрическим детектированием. Измерения проводили на хроматографе “LC–20 Prominence” (Shimadzu), состоящего из детектора “RF–20A”, вакуумного дегазатора DGU–20A₃, насоса LC–20AD, автосамплера SIL–20A и термостата CTO–20A с колонкой SUPELCOSIL LC–PAH (150 x 4.6 мм, 5 мкм) и защитным картриджем C18 (4 x 2 мм) от фирмы Phenomenex в условиях градиентного элюирования смесью ацетонитрила и воды, при скорости потока 1.0 мл/мин и температуре колонки 40°C. Объем ввода аликвоты составлял от 5 до 10 мкл. В качестве градуировочных стандартов использовали стандартные растворы бенз(а)пирена от фирмы “Supelco” и “Dr. Ehrenstorfer GmbH”. В качестве аналитического сигнала использовали площадь пика. Степень извлечения БаП из фильтров по методу “введено–найдено” составляла от 70 до 80%, значительных матричных эффектов не наблюдалось. Методика обеспечивала выполнение измерений с погрешностью, не превышающей 25%, при достоверной вероятности 0.95.

Представление картографической информации в данной работе (рис. 1–4) выполнено с использованием ресурса Maps Engine Lite (<https://mapsengine.google.com/map/>).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование уровней загрязнения бенз(а)пиреном атмосферного воздуха городов определяется, в основном, объемами и составом выбросов из антропогенных источников, активностью фотохимической трансформации, а также особенностями ландшафтов и метеорологических условий распространения загрязняющих веществ. Содержание бенз(а)пирена в воздухе того или иного города может изменяться под влиянием следующих классов атмосферного переноса, различающихся своими пространственно-временными масштабами: локальных (до 20 км от источников), мезомасштабных (от 20 до 200 км) и макромасштабных (от 200 до нескольких тыс. км).

Единичная разовая концентрация любого загрязняющего вещества есть величина случайная, она не может характеризовать степень загрязнения воздуха, поэтому анализ состояния загрязнения бенз(а)пиреном атмосферного воздуха городов проводился с использованием осредненных зна-

чений среднемесячных концентраций (всего 9612 анализов) на сети наблюдений с декабря 2016 г. по ноябрь 2019 г.

Степень загрязнения атмосферного воздуха городов оценивали путем сравнения фактических среднемесячных и среднесезонных концентраций бенз(а)пирена с его санитарно-гигиеническим среднесуточным нормативом (ПДК_{с.с.} – 1 нг/м³), так как в России в настоящее время не существует других критериев для оценки этих средних концентраций. Всемирная организация здравоохранения указывает, что при среднегодовом значении концентрации выше 1 нг/м³ могут наблюдаться неблагоприятные последствия для здоровья населения [12].

Уровень оценки загрязнения считали «низким» при ПДК < 1, «повышенным» при ПДК от 1 до 5, «высоким» при ПДК от 5 до 10 и «очень высоким» при ПДК > 10.

Результаты по среднесезонным концентрациям БаП в атмосферном воздухе городов разных федеральных округов (ФО) России в 2017–2019 гг. приведены в табл. 2.

Проведенный на основании средних концентраций бенз(а)пирена в воздухе анализ показал существенное различие между федеральными округами России. Одним из наиболее значимых факторов, определяющих формирование повышенных концентраций бенз(а)пирена в атмосферном воздухе является сезонный фактор. На постах наблюдений контролируемых городов в зимний период (декабрь–февраль) зафиксирован пик загрязнения воздуха бенз(а)пиреном. В летний период с повышенной солнечной активностью и температурой концентрации БаП снижаются.

Особенно заметен рост концентраций БаП зимой в городах, расположенных в азиатской части России (рис. 1–4).

Годовой ход убывали концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе городов Российской Федерации практически для всех случаев можно расположить в следующий ряд: зима > осень > весна > лето.

В 91% городов из 142 преобладают средние концентрации БаП в диапазоне 0–1 ПДК (табл. 2, рис. 1–4) в летний сезон; 80% (весенний); 72.5%

Таблица 2. Среднее содержание бенз(а)пирена в атмосферном воздухе городов России по сезонам в 2017–2019 гг.

Город	Средняя концентрация бен(а)пирена (интервал среднемесячных значений) в атмосферном воздухе, нг/м ³ ; 2017–2019 гг.			
	зима	весна	лето	осень
Северо-Западный федеральный округ				
Великий Новгород	0.95 (0.41–1.8)	0.74 (0.05–1.8)	0.35 (0.14–0.72)	0.64 (0.23–1.2)
Вологда	1.1 (0.59–2.0)	0.57 (0.27–2.1)	0.27 (0.05–0.62)	0.68 (0.14–1.4)
Воркута	0.74 (0.40–1.5)	0.23 (0.05–0.4)	0.19 (0.03–0.35)	0.45 (0.13–0.85)
Калининград	2.0 (0.50–6.1)	0.72 (0.10–3.9)	0.32 (0.04–0.79)	0.92 (0.10–2.4)
Кириши	0.50 (0.05–1.2)	0.38 (0.11–0.79)	0.18 (0.04–0.37)	0.39 (0.10–0.85)
Коряжма	0.19 (0.05–0.54)	0.19 (0.05–0.34)	0.21 (0.01–0.52)	0.20 (0.02–0.53)
Надвоицы	0.78 (0.4–1.1)	0.37 (0.13–0.82)	0.22 (0.07–0.36)	0.57 (0.14–1.7)
Петрозаводск	1.4 (0.16–2.2)	0.36 (0.08–0.71)	0.22 (0.06–0.53)	0.64 (0.12–1.6)
Псков	0.63 (0.16–1.6)	0.37 (0.06–0.80)	0.20 (0.04–0.45)	0.55 (0.14–1.4)
Санкт-Петербург	0.51 (0.04–2.1)	0.25 (0.01–2.0)	0.17 (0.003–0.82)	0.42 (0.01–2.2)
Сыктывкар	1.4 (0.6–3.5)	0.77 (0.04–2.2)	0.43 (0.10–1.0)	1.1 (0.19–4.2)
Ухта	0.27 (0.02–0.79)	0.16 (0.04–0.36)	0.13 (0.02–0.21)	0.19 (0.06–0.55)
Череповец	0.84 (0.12–5.5)	0.47 (0.01–1.8)	0.32 (0.04–0.82)	0.62 (0.13–2.5)
Центральный федеральный округ				
Белгород	0.68 (0.33–0.97)	0.40 (0.16–0.90)	0.33 (0.06–0.65)	0.66 (0.08–1.7)
Брянск	0.28 (0.03–0.72)	0.16 (0.02–0.32)	0.21 (0.02–0.74)	0.44 (0.02–1.9)
Владимир	0.24 (0.05–0.49)	0.15 (0.01–0.45)	0.10 (0.02–0.24)	0.09 (0.04–0.13)
Волгореченск	0.38 (0.10–1.3)	0.12 (0.04–0.46)	0.15 (0.04–0.38)	0.22 (0.12–0.35)
Воронеж	0.22 (0.02–0.54)	0.20 (0.04–0.59)	0.22 (0.03–0.57)	0.45 (0.06–1.8)
Воскресенск	0.80 (0.04–2.4)	0.34 (0.01–0.63)	0.27 (0.02–0.71)	0.42 (0.12–0.82)
Губкин	0.47 (0.22–0.64)	0.22 (0.10–0.39)	0.19 (0.06–0.49)	0.51 (0.15–1.1)
Иваново	0.50 (0.16–0.98)	0.15 (0.06–0.33)	0.12 (0.03–0.25)	0.26 (0.05–0.52)
Калуга	0.79 (0.28–1.1)	0.38 (0.06–1.3)	0.26 (0.05–0.42)	0.71 (0.19–1.4)
Клин	0.62 (0.14–1.2)	0.41 (0.05–1.5)	0.25 (0.03–0.51)	0.32 (0.07–1.55)
Коломна	0.58 (0.25–1.3)	0.30 (0.04–0.93)	0.22 (0.07–0.68)	0.32 (0.10–0.69)
Кострома	0.68 (0.27–1.5)	0.30 (0.11–0.62)	0.26 (0.05–0.62)	0.60 (0.03–1.6)
Курск	0.47 (0.18–1.0)	0.29 (0.08–1.1)	0.16 (0.02–0.38)	0.58 (0.15–1.5)
Липецк	0.65 (0.26–1.3)	0.40 (0.06–3.0)	0.35 (0.09–0.84)	0.80 (0.15–2.0)
Москва	0.66 (0.09–2.7)	0.33 (0.01–1.6)	0.28 (0.01–1.1)	0.47 (0.03–1.6)
Мытищи	0.53 (0.20–1.1)	0.20 (0.06–0.58)	0.13 (0.02–0.34)	0.31 (0.08–0.59)
Новомосковск	0.39 (0.07–0.76)	0.23 (0.05–0.50)	0.17 (0.04–0.29)	0.44 (0.12–1.0)
Орёл	0.32 (0.10–0.87)	0.19 (0.08–0.49)	0.21 (0.08–0.35)	0.45 (0.08–1.2)
Подольск	0.86 (0.30–1.5)	0.40 (0.20–1.0)	0.27 (0.01–0.57)	0.55 (0.03–0.95)
Рязань	0.88 (0.11–2.9)	0.36 (0.02–1.6)	0.40 (0.08–0.85)	0.63 (0.11–3.3)
Серпухов	0.72 (0.16–1.3)	0.21 (0.02–0.46)	0.22 (0.05–0.52)	0.66 (0.08–2.7)
Смоленск	1.0 (0.46–2.4)	0.50 (0.01–2.1)	0.34 (0.13–0.80)	0.83 (0.05–3.3)

Таблица 2. (продолжение)

Город	Средняя концентрация бен(а)пирена (интервал среднемесячных значений) в атмосферном воздухе, нг/м ³ ; 2017–2019 гг.			
	зима	весна	лето	осень
Старый Оскол	0.57 (0.23–0.90)	0.25 (0.03–0.46)	0.26 (0.04–0.70)	0.63 (0.11–1.5)
Тамбов	0.56 (0.17–1.3)	0.24 (0.05–0.54)	0.29 (0.07–1.0)	0.58 (0.08–2.0)
Тверь	0.89 (0.27–2.1)	0.77 (0.11–2.9)	0.43 (0.09–0.79)	1.1 (0.66–1.6)
Тула	0.56 (0.15–1.5)	0.22 (0.04–0.50)	0.17 (0.02–0.45)	0.36 (0.04–1.2)
Щёлково	0.61 (0.05–2.3)	0.23 (0.05–0.74)	0.18 (0.08–0.42)	0.23 (0.05–0.40)
Электросталь	0.71 (0.14–1.2)	0.39 (0.02–1.5)	0.21 (0.10–0.43)	0.32 (0.10–0.73)
Ясная Поляна	0.45 (0.10–1.33)	0.19 (0.02–0.44)	0.18 (0.06–0.33)	0.29 (0.06–0.73)
Приволжский федеральный округ				
Арзамас	0.42 (0.06–0.95)	0.18 (0.09–0.44)	0.23 (0.07–0.48)	0.38 (0.09–0.72)
Балаково	0.34 (0.04–0.86)	0.26 (0.11–0.46)	0.21 (0.02–0.57)	0.17 (0.06–0.46)
Благовещенск	0.82 (0.10–2.7)	0.23 (0.03–0.90)	0.15 (0.02–0.36)	0.16 (0.02–0.53)
Дзержинск	0.40 (0.08–0.84)	0.32 (0.08–0.79)	0.30 (0.02–0.82)	0.36 (0.02–1.1)
Ижевск	0.58 (0.12–1.6)	0.24 (0.07–0.78)	0.33 (0.02–0.64)	0.69 (0.01–1.8)
Казань	1.2 (0.10–4.7)	0.51 (0.02–1.7)	0.46 (0.03–2.1)	0.55 (0.04–1.4)
Киров	1.2 (0.20–2.4)	0.33 (0.08–0.78)	0.38 (0.08–0.61)	0.93 (0.08–1.8)
Кирово-Чепецк	1.3 (0.30–2.1)	0.37 (0.07–0.87)	0.42 (0.04–0.90)	0.76 (0.12–1.6)
Кстово	0.64 (0.36–1.8)	0.49 (0.17–1.7)	0.50 (0.04–2.1)	0.73 (0.10–2.3)
Кувандык	2.5 (0.89–4.4)	0.50 (0.23–0.83)	0.53 (0.07–1.2)	1.2 (0.17–3.0)
Медногорск	2.1 (0.69–6.2)	0.48 (0.04–0.95)	0.45 (0.05–1.5)	1.3 (0.30–5.2)
Набережные Челны	0.23 (0.01–0.60)	0.23 (0.05–0.76)	0.17 (0.01–0.48)	0.17 (0.01–0.45)
Нижнекамск	0.75 (0.02–2.1)	0.26 (0.07–0.81)	0.44 (0.04–5.3)	0.30 (0.01–1.5)
Нижний Новгород	0.46 (0.04–0.90)	0.44 (0.01–2.1)	0.28 (0.09–0.54)	0.53 (0.07–1.1)
Новокуйбышевск	0.33 (0.01–0.71)	0.19 (0.03–0.47)	0.17 (0.02–0.53)	0.28 (0.03–0.72)
Новотроицк	1.3 (0.24–2.7)	0.85 (0.20–1.7)	0.45 (0.11–0.88)	1.6 (0.11–4.9)
Новочебоксарск	0.23 (0.10–0.44)	0.14 (0.02–0.33)	0.21 (0.10–0.45)	0.34 (0.08–0.85)
Оренбург	1.7 (0.70–3.4)	0.50 (0.19–1.1)	0.43 (0.08–1.0)	0.58 (0.07–1.6)
Орск	2.4 (0.20–6.9)	0.64 (0.01–1.1)	0.59 (0.14–1.4)	1.5 (0.12–3.7)
Пенза	0.75 (0.16–1.4)	0.33 (0.06–0.80)	0.39 (0.06–2.1)	0.36 (0.05–0.79)
Салават	0.74 (0.04–2.2)	0.30 (0.04–1.0)	0.19 (0.08–0.56)	0.43 (0.10–1.5)
Самара	0.59 (0.08–1.5)	0.29 (0.02–1.2)	0.28 (0.05–1.5)	0.36 (0.02–0.92)
Саранск	0.57 (0.12–1.1)	0.38 (0.04–1.1)	0.42 (0.10–0.91)	0.73 (0.14–2.2)
Саратов	0.33 (0.01–1.2)	0.15 (0.03–0.38)	0.27 (0.02–3.5)	0.20 (0.01–1.0)
Стерлитамак	1.3 (0.10–3.2)	0.32 (0.02–1.3)	0.35 (0.05–1.0)	0.82 (0.11–3.8)
Сызрань	1.1 (0.16–4.3)	0.32 (0.11–0.83)	0.31 (0.03–0.80)	0.82 (0.12–2.3)
Тольятти	2.1 (0.68–3.1)	0.75 (0.33–1.5)	0.91 (0.06–6.8)	1.3 (0.45–3.3)
Туймазы	0.27 (0.05–0.56)	0.19 (0.02–0.56)	0.16 (0.03–0.32)	0.19 (0.10–0.39)

Таблица 2. (продолжение)

Город	Средняя концентрация бен(а)пирена (интервал среднемесячных значений) в атмосферном воздухе, нг/м ³ ; 2017–2019 гг.			
	зима	весна	лето	осень
Ульяновск	1.6 (0.26–4.4)	0.55 (0.06–1.5)	0.38 (0.04–1.4)	1.1 (0.12–3.2)
Уфа	1.5 (0.35–4.4)	0.57 (0.03–2.8)	0.42 (0.05–1.7)	0.89 (0.04–2.7)
Чапаевск	0.63 (0.27–1.4)	0.25 (0.01–0.53)	0.23 (0.01–0.91)	0.45 (0.06–1.6)
Чебоксары	0.31 (0.21–0.44)	0.15 (0.03–0.32)	0.26 (0.09–0.61)	0.37 (0.02–1.1)
Южный федеральный округ				
Азов	0.71 (0.10–1.8)	0.43 (0.05–1.1)	0.20 (0.04–0.33)	0.94 (0.13–3.4)
Армянск	0.05 (0.01–0.13)	0.03 (0.01–0.17)	0.07 (0.01–0.22)	0.08 (0.01–0.25)
Астрахань	0.75 (0.26–1.8)	0.58 (0.08–1.9)	0.23 (0.03–0.73)	0.67 (0.05–1.7)
Волгоград	0.36 (0.03–2.5)	0.18 (0.03–0.72)	0.17 (0.01–0.94)	0.18 (0.02–0.9)
Волгодонск	0.14 (0.02–0.30)	0.12 (0.05–0.17)	0.13 (0.02–0.28)	0.13 (0.01–0.44)
Волжский	0.15 (0.05–0.42)	0.17 (0.05–0.63)	0.13 (0.02–0.31)	0.32 (0.05–0.83)
Керчь	0.19 (0.03–1.2)	0.09 (0.01–0.23)	0.08 (0.01–0.18)	0.10 (0.02–0.25)
Краснодар	0.64 (0.26–1.6)	0.23 (0.03–0.53)	0.12 (0.03–0.28)	0.29 (0.09–0.80)
Красноперекоск	0.07 (0.01–0.27)	0.05 (0.01–0.20)	0.08 (0.01–0.22)	0.08 (0.01–0.22)
Новороссийск	0.95 (0.12–2.1)	0.37 (0.10–0.73)	0.19 (0.03–0.57)	0.47 (0.01–1.3)
Омск	1.9 (0.12–8.7)	0.53 (0.08–2.2)	0.31 (0.04–1.2)	0.90 (0.01–2.8)
Прокопьевск	5.0 (1.9–8.9)	1.1 (0.12–2.4)	0.45 (0.05–1.2)	1.5 (0.08–8.0)
Саяногорск	3.9 (1.4–7.1)	0.64 (0.05–1.7)	0.46 (0.09–1.0)	1.7 (0.34–6.9)
Саянск	6.4 (1.6–11.5)	1.1 (0.38–2.8)	0.53 (0.05–1.2)	2.9 (0.78–7.4)
Свирск	48.8 (8.5–141.0)	37.8 (0.80–155)	1.9 (0.90–3.6)	21.2 (5.4–62.7)
Слюдянка	1.1 (0.17–2.4)	0.32 (0.07–0.50)	0.48 (0.10–1.5)	0.40 (0.17–0.80)
Томск	1.3 (0.13–2.2)	0.32 (0.03–0.80)	0.42 (0.05–0.70)	0.98 (0.10–2.3)
Тулун	6.3 (2.9–11.3)	1.5 (0.11–5.7)	0.67 (0.18–1.7)	3.4 (0.32–6.6)
Усолье-Сибирское	18.2 (7.5–49.4)	3.1 (0.29–9.0)	1.2 (0.34–3.2)	7.0 (1.5–20.4)
Усть-Илимск	0.46 (0.05–0.99)	0.26 (0.02–0.76)	0.32 (0.14–0.88)	0.36 (0.02–0.63)
Черемхово	18.3 (6.8–33.5)	3.1 (0.35–9.8)	1.5 (0.20–6.5)	7.7 (0.69–22.7)
Черногорск	22.6 (9.4–40.2)	2.8 (1.0–6.5)	0.80 (0.31–1.6)	8.3 (1.1–18.2)
Шелехов	15.6 (2.0–43.2)	2.2 (0.33–6.1)	2.1 (0.54–5.8)	5.5 (0.88–14.0)
Дальневосточный федеральный округ				
Магадан	1.1 (0.55–1.6)	0.52 (0.17–1.3)	0.26 (0.08–0.53)	0.65 (0.23–1.0)
Нерюнгри	0.94 (0.34–2.1)	0.44 (0.04–1.1)	0.24 (0.06–0.69)	0.87 (0.21–2.5)
Петропавловск - Камч.	1.0 (0.21–2.8)	0.41 (0.03–1.2)	0.28 (0.07–0.82)	0.66 (0.14–1.5)
Южно-Сахалинск	4.2 (1.2–8.8)	1.7 (0.33–3.0)	0.23 (0.08–0.55)	2.4 (0.14–9.1)
Якутск	1.9 (0.68–4.1)	0.48 (0.02–1.7)	0.30 (0.07–0.92)	0.91 (0.13–2.3)

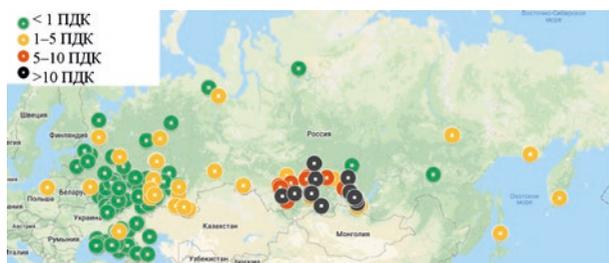


Рис. 1. Среднее содержание БаП в воздухе городов в зимний сезон 2017–2019 гг.

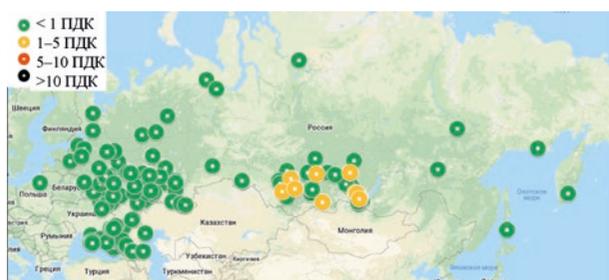


Рис. 3. Среднее содержание БаП в воздухе городов в летний сезон 2017–2019 гг.

(осенний) и 58.5% в зимний сезон. Все города с превышением ПДК по бенз(а)пирену в летний период находятся в Сибирском ФО.

Территория России характеризуется большим разнообразием климатических условий, определяющих потенциал загрязнения атмосферы и формирование уровня загрязнения БаП атмосферного воздуха, поступающего в воздушный бассейн городов с выбросами от многочисленных источников, его переноса и рассеивания. В европейской части России наблюдается низкий потенциал загрязнения и благоприятные условия для рассеивания примесей.

Приведенные в табл. 3 данные показывают очень сильные положительные коэффициенты корреляции ($r > 0.90$; $n = 142$) между концентрациями БаП в воздухе городов в осенний и зимний периоды, а также среднегодовым (за 3 года) содержанием, что может свидетельствовать о значительном вкладе метеорологических факторов (осеннего и зимнего сезонов) в формирование повышенных среднегодовых концентраций бенз(а)пирена в воздухе.

Анализ содержания БаП в атмосферном воздухе городов показывает, что его содержание на европейской территории России значительно ниже,

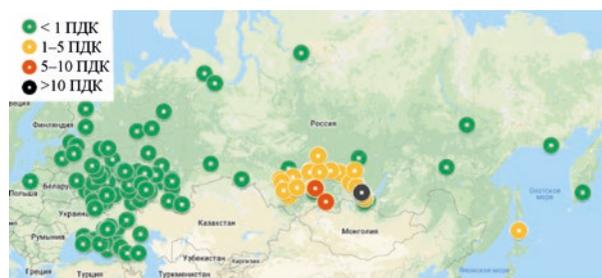


Рис. 2. Среднее содержание БаП в воздухе городов в весенний сезон 2017–2019 гг.

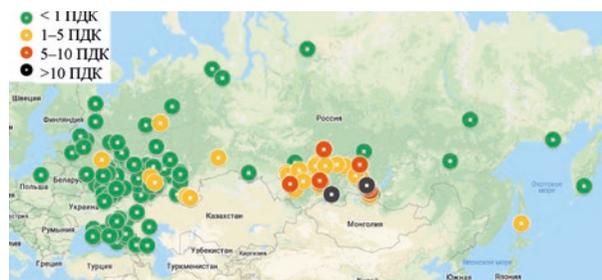


Рис. 4. Среднее содержание БаП в воздухе городов в осенний сезон 2017–2019 гг.

чем на азиатской территории практически для всех сезонов года (рис.1–4). Города на территории азиатской части России, особенно Сибирского ФО, характеризуются негативными для рассеивания примесей метеорологическими условиями, что приводит к росту уровня загрязнения.

В обследованных городах Российской Федерации, за исключением Сибирского ФО, за период наблюдения с декабря 2016 г. по ноябрь 2019 г., по среднему сезонному содержанию не было отмечено высокого” и “очень высокого” загрязнения бенз(а)пиреном атмосферного воздуха, однако следует отметить отдельные города с высокой среднемесячной концентрацией БаП – г. Калининград (6.1 ПДК, ПНЗ № 4, декабрь 2017 г.; 5.5 ПДК, ПНЗ № 4, январь 2019 г.), г. Череповец (5.5 ПДК, ПНЗ № 2, февраль 2017 г.), г. Медногорск (6.2 ПДК, ПНЗ № 3, декабрь 2017 г.; 5.2 ПДК, ПНЗ № 3, октябрь 2017 г.), г. Нижнекамск (5.3 ПДК, ПНЗ № 21, август 2019 г.), г. Тольятти (6.8 ПДК, ПНЗ № 2, август 2017 г.), г. Ростов-на-Дону (17 ПДК, ПНЗ № 51, декабрь 2017 г.; 6.3 ПДК, ПНЗ № 51, март 2017 г.; 5.0 ПДК, ПНЗ № 51, ноябрь 2017 г.), г. Салехард (5.6 ПДК, ПНЗ № 1, январь 2017 г.), г. Южно-Сахалинск (5.9 ПДК, ПНЗ № 4, февраль 2017 г.; 8.8 ПДК, ПНЗ № 1, декабрь

Таблица 3. Матрица корреляции между средним содержанием БАП в атмосферном воздухе 142 городов России в 2017–2019 гг.

Сезон	Зима	Весна	Лето	Осень	Среднее за 3 года
Зима	1.00				
Весна	0.76	1.00			
Лето	0.67	0.48	1.00		
Осень	0.93	0.80	0.71	1.00	
Среднее за 3 года	0.98	0.86	0.69	0.97	1.00

2017 г.; 6.6 ПДК, ПНЗ № 1, январь 2018 г.; 6.5 ПДК, ПНЗ № 1, февраль 2019 г.; 9.1 ПДК, ПНЗ № 1, октябрь 2017 г.; 5.3 ПДК, ПНЗ № 1, ноябрь 2018 г.; 5.8 ПДК, ПНЗ № 4, ноябрь 2018 г.).

В Сибирском федеральном округе “высокое” и “очень высокое” загрязнение бенз(а)пиреном атмосферного воздуха выявлено из результатов по среднесезонной концентрации БАП (табл. 2) в 26 городах из 37 (70%) в зимний сезон, 12 городах (32%) в осенний сезон и 3 городах (Кызыл, Минусинск, Свирск) в весенний сезон. В летний период “высокое” загрязнение БАП обнаружено в некоторых городах только в отдельные месяцы.

Уровень загрязнения атмосферного воздуха бенз(а)пиреном в городах на европейской территории страны характеризуется как “низкий” для весеннего и летнего сезонов и “повышенный” в осенний и зимний периоды для следующих 20 городов (общее число 98), расположенных в этой части России (рис.1–4): Сыктывкар, Вологда, Калининград, Петрозаводск, Тверь, Смоленск, Казань, Киров, Кирово-Чепецк, Кувандык, Медногорск, Новотроицк, Оренбург, Орск, Стерлитамак, Сызрань, Тольятти, Ульяновск, Уфа и Ростов-на-Дону.

Все максимальные среднемесячные концентрации бенз(а)пирена (> 100 ПДК) были выявлены в городах Сибирского ФО – в воздухе г. Свирска (128 ПДК, ПНЗ № 1, январь 2017 г.; 141 ПДК, ПНЗ № 1, февраль 2017 г.; 155 ПДК, ПНЗ № 1, март 2017 г.), г. Зимы (111 ПДК, ПНЗ № 2, февраль 2018 г.) и г. Кызыла (116 ПДК, ПНЗ № 2, январь 2018 г.). Экстремально высокое загрязнение атмосферного воздуха БАП (среднемесячное содержание > 50 ПДК) наблюдали в зимний период в городах: Абакан (88.2 ПДК, ПНЗ № 3, январь 2019 г.), Ангарск (57 ПДК, ПНЗ № 27, декабрь 2017 г.; 55.6

ПДК, ПНЗ № 27, январь 2018 г., Барнаул (52.2 ПДК, ПНЗ № 6, январь 2018 г.), Братск (50.2 ПДК, ПНЗ № 8, январь 2018 г.), Лесосибирск (59.5 ПДК, ПНЗ № 2, январь 2018 г.; 58.4 ПДК, ПНЗ № 3, январь 2018 г.) и Минусинск (89.9 ПДК, ПНЗ № 2, январь 2018 г.; 82.5 ПДК, ПНЗ № 2, январь 2019 г.).

Наименьшие концентрации БАП (менее 1 ПДК) в Сибирском федеральном округе в зимний сезон наблюдали в городах Бердск, Норильск, Усть-Илимск. По-видимому, это может быть связано с увеличением доли применения природного газа по сравнению с углем на объектах теплоэнергетики.

Сравнение результатов наблюдений за загрязнением атмосферы бенз(а)пиреном в городах европейской и азиатской частях по федеральным округам Российской Федерации позволяет выявить существенные различия. На рис. 5 показаны средние концентрации бенз(а)пирена по федеральным округам России. Средняя концентрация БАП ниже ПДК в летний период во всех федеральных округах России, в зимний период была выше ПДК в азиатской части страны – Сибирском ФО (11.3 ПДК), Дальневосточном ФО (1.8 ПДК) и Уральском ФО (1.7 ПДК). В весенний и осенний периоды среднее содержание бенз(а)пирена было выше предельной допустимой концентрации в воздухе в Сибирском ФО (3.0 ПДК, весна; 4.3 ПДК, осень) и Дальневосточном ФО (1.1 ПДК, осень). Средние концентрации бенз(а)пирена в городах Сибирского федерального округа на порядок выше, чем в городах европейской части России.

Причина таких существенных различий в том, что города Сибирского ФО расположены в зоне высокого потенциала загрязнения атмосферы. Сжигание угля (угольные ТЭЦ, котельные, домовые печи, предприятия алюминиевой

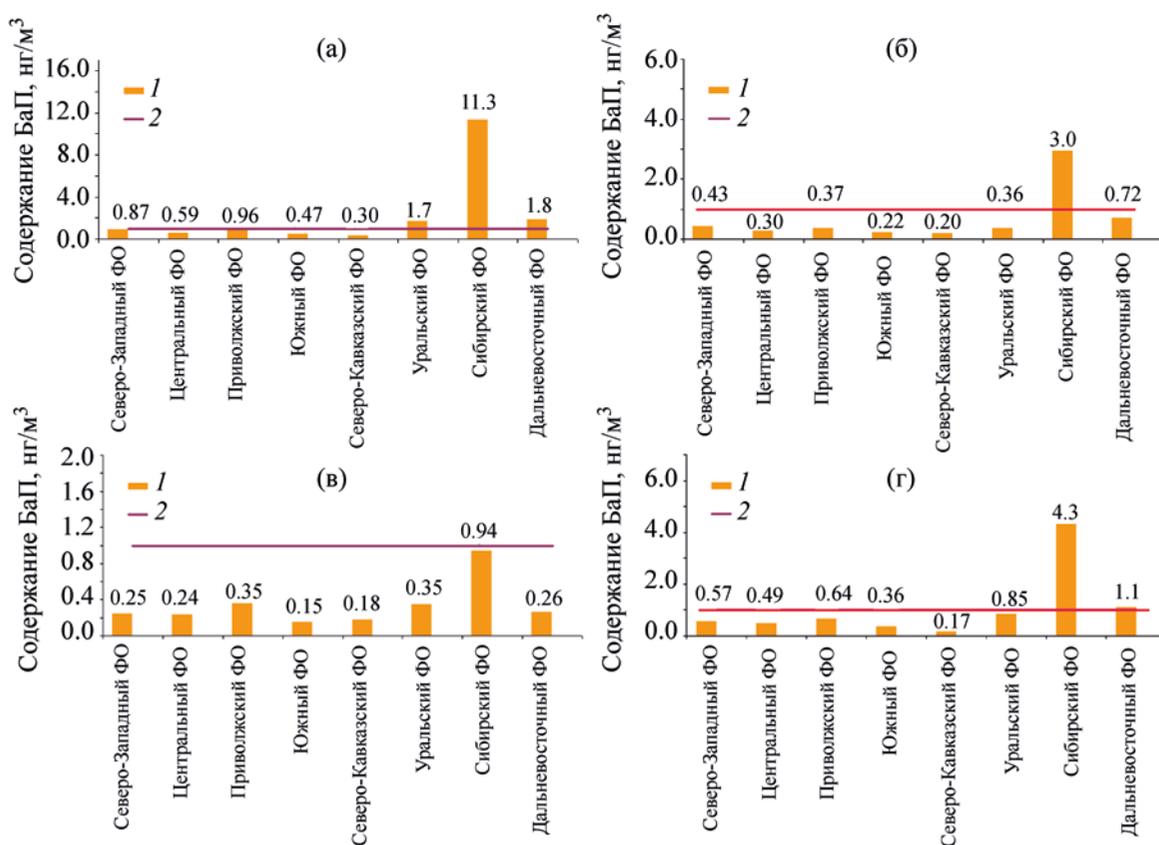


Рис. 5. Среднее сезонное содержание бенз(а)пирена в атмосферном воздухе федеральных округов РФ в 2017–2019 гг. (а) в зимний период, (б) в весенний период, (в) в летний период, (г) в осенний период; (1) среднее за период 2017–2019 гг., (2) ПДК БаП, 1.0 нг/м³.

промышленности) и неблагоприятные метеорологические условия (высокая повторяемость застойных ситуаций, слабых ветров, приземных инверсий, низких температур и солнечной активности) приводят к накоплению бенз(а)пирена в приземном слое атмосферного воздуха.

В течение длительного времени для разных сезонов года в городах азиатской части страны и особенно Сибирского ФО, санитарно-гигиенический норматив БаП для мест проживания людей постоянно превышает, что небезопасно для здоровья населения.

Среднее значение соотношения содержания бенз(а)пирена в атмосферном воздухе городов европейской части страны в зимний и летний период составило 1.7 для Северо-Кавказского ФО; 2.5 – Центрального ФО; 2.7 – Приволжского ФО; 3.1 – Южного ФО; 3.5 – Северо-Западного ФО. В азиатской части это соотношение было 4.9 для

Уральского ФО; 6.9 – Дальневосточного ФО и 12.0 – Сибирского ФО. Анализ данных (табл. 2) показал, что для городов, где активно используется уголь в качестве основного топлива (ТЭЦ, многочисленные котельные, домашние печи, металлургия и др.), это соотношение обычно > 5 , а с увеличением доли потребляемого угля по сравнению с другими топливами этот показатель может вырасти до нескольких десятков. Таким образом, показатель содержания бенз(а)пирена в воздухе (зима/лето > 5), вероятно, можно использовать в качестве маркера сжигания угля, а значение < 5 говорит о весомом вкладе автотранспорта и петрогенных источников при идентификации поступления ПАУ в окружающую среду.

ВЫВОДЫ

(а) Проведен отбор с декабря 2016 г. по ноябрь 2019 г. 9612 среднемесячных проб атмосферного воздуха на 267 постах государственной наблюда-

тельной сети Росгидромета в 142 городах России и осуществлен количественный анализ бенз(а)пирена методом ВЭЖХ с флуориметрическим детектированием.

(б) На основании анализа рядов наблюдений показана сезонная изменчивость в содержании бенз(а)пирена в атмосферном воздухе контролируемых городов России с максимумом в зимний сезон и минимумом в летний сезон. Увеличение концентраций БаП, как правило, наблюдалось с уменьшением температуры и солнечной активности. Сезонный ход снижения концентрации бенз(а)пирена в атмосферном воздухе практически для всех городов Российской Федерации можно расположить в следующий ряд: зима > осень > весна > лето.

(в) Доля сверхнормативного загрязнения БаП (> 1 ПДК) атмосферного воздуха городов составила в зимний сезон 41.5% (в 59 городах из 142), весенний сезон – 20%, летний – 9% и осенний – 27.5%. Анализ содержания БаП в атмосферном воздухе городов показывает, что его содержание на европейской территории России значительно ниже, чем на азиатской территории практически для всех сезонов года. Средние концентрации бенз(а)пирена в городах Сибирского федерального округа на порядок выше, чем в городах европейской части России. Причиной столь существенных различий в уровне загрязнения может быть использование угля в качестве топлива для многочисленных ТЭЦ, котельных, домовых печей, предприятий металлургии и алюминиевой промышленности. Автотранспорт, вероятно, является дополнительным, а не основным источником поступления бенз(а)пирена в атмосферный воздух городов России.

(г) Уровень загрязнения атмосферного воздуха бенз(а)пиреном в городах на европейской территории страны характеризуется как “низкий” (ПДК < 1) для весеннего и летнего сезонов и “повышенный” (ПДК от 1 до 5) в осенний и зимний периоды для 20% городов, расположенных в этой части России. “Высокое” (ПДК от 5 до 10) и “очень высокое” (ПДК > 10) загрязнение бенз(а)пиреном атмосферного воздуха выявлено в Сибирском ФО в 26 городах из 37 (70%) в зимний сезон, 12 городах (32%) в осенний сезон и 3 городах (Кызыл, Минусинск, Свирск) в весенний сезон.

В летний период “высокое” загрязнение БаП обнаружено в некоторых городах только в отдельные месяцы.

(д) В список городов Российской Федерации с наибольшим уровнем загрязнения бенз(а)пиреном (среднемесячная концентрация более 50 ПДК) атмосферного воздуха в 2017–2019 гг., чаще всего в зимний период, попали города Сибирского ФО – Свирск, Зима, Кызыл, Абакан, Ангарск, Барнаул, Братск, Лесосибирск, Минусинск.

(е) Выявлены сильные положительные корреляционные связи ($r > 0.90$; $n = 142$) между концентрациями БаП в воздухе городов России в осенний и зимний периоды, а также среднегодовым (за 3 года) содержанием, что может свидетельствовать о значительном вкладе осеннего и зимнего сезонов в формирование повышенных среднегодовых концентраций бенз(а)пирена в воздухе.

(ж) Предложен показатель соотношения концентраций бенз(а)пирена в воздухе городов для зимнего и летнего сезонов (зима/лето > 5), который можно использовать в качестве маркера сжигания угля при идентификации поступления.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГН 2.1.6.1338-03. “Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест”, Москва, 2003.
2. Распоряжение Правительства Российской Федерации от 8 июля 2015 г. N 1316-р “Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды”.
3. Ровинский, Ф.Я., Теплицкая, Т.А., Алексеева, Т.А. Фоновый мониторинг полициклических ароматических углеводородов, Ленинград: Гидрометеоздат, 1988, 224 с.
4. *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, U.S. Department of Health and Human Services, 1995, 457 p.
5. IARC (International agency for Research on Cancer). *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Some Non-heterocyclic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Some Related Exposure*, Lyon, France, 2010, vol. 92, 853 p.

6. Суздорф, А.Р., Морозов, С.В., Кузубова, Л.И., Аншиц, Н.Н., Аншиц, А.Г., *Химия в интересах устойчивого развития*, 1994, № 2, с. 511.
7. Пшенин, В.Н., *Транспорт как источник полициклических ароматических углеводородов в окружающей среде*, Москва:ВИНИТИ, 1995, 19 с.
8. Халиков, И.С., *Экол. Хим.*, 2018, Т. 27, № 2, с. 76.
9. Ануфриева, А.Ф., Загайнова, М.С., Ивлева, Т.П., Любушкина, Т.М., Смирнова, И.В., *Ежегодник состояния загрязнения атмосферы в городах на территории России за 2016 г.*, ФГБУ “Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова”, Санкт-Петербург, 2017, 228 с.
10. Коруннов, А.О., Халиков, И.С., Сурнин, В.А., Запечвалов, М.А., Булгаков, В.Г., *Экол. Хим.*, 2020, Т. 29, № 2, с. 82.
11. РД 52.04.186-89. *Руководство по контролю загрязнения атмосферы*. Москва, 1989, 615 с.
12. WHO. *Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publication, Regional Office for Europe, Copenhagen, European Series N 23*, 1987.

Seasonal Variation and Territorial Distribution of the Content of Benzo(a)pyrene in the Atmospheric Air of the Russian Federation

A. O. Korunov*, I. S. Khalikov, and V. A. Surnin

Research and Production Association “Typhoon”, Obninsk, 249038 Russia

**e-mail: Korunov-ao@rpatyphoon.ru*

The results of analysis of atmospheric air samples for the content of benzo(a)pyrene in 142 cities of the Russian Federation on the state observation network for the period 2017–2019 are presented. Trends of seasonal changes are considered and a comparative analysis of the state of air pollution in cities in the territories of the Federal districts of Russia is given. To characterize the spatial distribution of air pollution by benzo(a)pyrene for Russian cities, maps of average concentrations by season are constructed. The analysis of correlation dependences of average concentrations of benzo(a)pyrene on the time of year is carried out. Excess pollution (more than 1 MPC) of the atmospheric air of controlled cities is observed in the winter season in 41.5% of cases (in 59 cities out of 142), in the spring season – 20 %, in the summer – 9% and in the autumn – 27.5 %. Average concentrations of benzo(a)pyrene for all seasons in the cities of the Siberian Federal district are much higher than in the cities of the European part of Russia. A marker of coal combustion in urban air is proposed using the ratio of benzo(a)pyrene concentrations for the winter and summer seasons (winter/summer > 5). The main causes and factors that determine the formation of high concentrations of benzo(a)pyrene in the air of Russian cities are identified.

Keywords: benzo(a)pyrene, air pollution, Russian cities, seasonal change



Экологическая химия 2020, 29(5); 283–290.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЗООПЛАНКТОНА В ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ ПРИ ИЗОЛЯЦИИ РЫБ-ПЛАНКТОФАГОВ

Т. Н. Герасимова^{а,*}, П. И. Погожев^а, А. П. Садчиков^{б,**}

^а *Институт водных проблем Российской академии наук,
ул. Губкина 3, Москва, 119333 Россия
e-mail: gerasiming@gmail.com

^б *Международный биотехнологический центр
Московского государственного университета им. М.В.Ломоносова,
Ленинские горы дом 1, корп. 12, Москва, 119992 Россия
**e-mail: aquaecotox@yandex.ru*

Поступило в редакцию 7 июля 2020 г.

При трофическом прессе рыб в высокотрофном пруду происходит обеднение видового состава фильтрующего зоопланктона и снижение его размера. Отделение рыб в проточной экспериментальной экосистеме приводит к увеличению численности и биомассы крупного зоопланктона. Увеличивается интенсивность потребления зоопланктоном водорослей и цианобактерий, повышается его плодовитость и размер особей. В проточной экосистеме происходит очищение воды от цианобактерий и восстановление ее качества.

Ключевые слова: зоопланктон, дафнии, фитопланктон, цианобактерии, цветение водоемов, рыбы-планктофаги

ВВЕДЕНИЕ

Рыбы выедают преимущественно крупных и хорошо заметных организмов планктона. Это приводит к перестройке сообщества – происходит уменьшение доли крупных видов зоопланктона. Мелкие виды из-за своих размеров слабо поедаются рыбами-планктофагами. Благодаря высокому репродуктивному потенциалу они достигают высокой численности даже при обилии рыб. Таким образом, трофический пресс рыб не всегда сопровождается снижением общей биомассы зоопланктона. В ряде случаев наблюдается даже ее возрастание за счет развития мелких видов [1, 2]. Однако, мелкоразмерные виды зоопланктона не могут активно воздействовать на сообщество водорослей и цианобактерий и снижать их численность [3].

Цель работы состояла в оценке развития зоопланктона в естественных условиях (т.е. непосредственно в водоеме) и в экспериментальной установке при изоляции сообщества ракообразных от рыб-планктофагов. Осуществлена попытка показать с какой интенсивностью зоопланктон снижает биомассу водорослей при отсутствии трофического пресса рыб.

В нашей работе были использованы проточные экосистемы [4–6]. Они позволяют изолировать зоопланктон от рыб-планктофагов. Экспериментальные установки соединены с водоемом специальными протоками и легки в эксплуатации.

ЭКПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили в Чистом пруду (г. Москва) в установленных проточных экосисте-

мах с июня по октябрь 2000–2004 гг. Пруд расположен в центральной части Москвы, возле одноименной станции московского метрополитена и театра “Современник”.

Проточные экосистемы были заякорены в центральной части водоема. В разные годы в водоеме работали до девяти проточных плавающих экосистем, изолированных от ихтиофауны. В данной статье представлены результаты исследований отдельных экспериментов. Проточные плавающие экосистемы поддерживались на плаву с помощью поплавков. Глубина в этом месте составляла около 2 м. Конструкция проточных экосистем описана в работах [7–9]. Для изоляции зоопланктона от ихтиофауны в качестве фильтра использовалась капроновая сетка с ячейкой размером 0.5 мм. Рабочий объем проточной экосистемы составлял 1.5 м³, полная замена воды происходит в течение 1 ч.

Чистый пруд используется для рекреационных целей, относится к высокотрофному водоему. Площадь акватории пруда составляет 1.5 га, средние и максимальные глубины – 1.5 и 2.5 м, соответственно. Объем воды в пруду составляет около 15 тыс. м³. В нем отмечено продолжительное “цветение” цианобактерий, а иногда наблюдаются заморные явления. Отбор проб зоо- и фитопланктона проводили еженедельно у входа воды в проточные установки. Параллельно отбирали пробы воды в самих экспериментальных экосистемах. Прозрачность воды измеряли с помощью диска Секки. Температуру воды в водоеме измеряли послойно через каждые 20 см от поверхности до дна, а в проточных экосистемах – на глубине 20 см (анализатор Water quality checker U-10, “Horiba”, Япония). В водоеме пробы воды для учета фитопланктона отбирали батометром с глубины 20 см. С такой же глубины вода поступала в проточные экосистемы, из которых пробы отбирали для анализа. Ракообразных отлавливали планктонной сетью Апштейна из капронового газа № 77 с диаметром входного отверстия 11.5 см. Сеть протягивали вертикально от дна водоема до поверхности. Для учета коловраток применяли трубчатый батометр, вырезающий столб воды от поверхности до глубины 1.2 м.

Пробы зоопланктона в проточной экосистеме отбирали емкостью объемом 0.1 л в двух точках в

каждой из имеющихся трех секций. Их объединяли и переливали в сосуд до объема 0.5 л. Анализ проб зоопланктона (видовой состав, численность, размер особей, количество яиц в выводковой камере) проводили в камере Богорова под биноклем (МБС–9, Россия). Для оценки структуры популяции (*Daphnia magna*, *Simocephalus vetulus* и других видов) из пробы отбирали часть особей (от 30 до 100 шт.) и определяли их размер с помощью окуляра-микрометра с ценой деления 0.05 мм. Оценивали долю ювенильных и половозрелых особей. Подсчитывали численность партеногенетических и эфиппидальных самок, общее количество яиц в выводковой камере. Определяли среднюю и максимальную плодовитость размножающихся особей.

Биомассу ракообразных вычисляли на основе зависимости массы от длины тела [10]. Биомассу фитопланктона определяли методом приравнивания формы клеток водорослей к наиболее близкому геометрическому телу (метод геометрического подобия фигур) [11]. Фитопланктон по размерному составу был разделен на “съедобный” для растительноядного зоопланктона (< 50 мкм), условно “съедобный” (50–100 мкм) и “несъедобный” (> 100 мкм) [12].

Нас интересовало, как влияет трофический пресс рыб и, соответственно, отсутствие рыб на структуру планктонного сообщества (в водоеме и в экспериментальной установке). Так как в Чистом пруду крупных ракообразных было немного из-за их выедания ихтиофауной, поэтому во все секции каждой экспериментальной установки были внесены особи *D. magna* (самки этого вида достигают длины 5–6 мм, самцы – до 2 мм). Эти ракообразные теплолюбивы, обитают в водоемах, богатых водорослями и бактериями. *D. magna* не требовательны к условиям среды, являются активными фильтраторами. Суточное потребление пищи взрослой *D. magna* достигает 600% от массы тела [13, 14]. Наряду с бактериями и мелкими водорослями они потребляют колонии цианобактерий длиной до 100 мкм (они были обнаружены в кишечниках) [15].

Дафний отлавливали в пруду Московского зоопарка. В каждую секцию экспериментальной экосистемы в первый год исследования в июне и

сентябре вносили дафний. Их численность и иные показатели определяли в экспериментальной установке только через несколько дней, после их адаптации к новым условиям.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ихтиофауна Чистых прудов. Ихтиофауна пруда состояла из карася, ротана, щуки, окуня, толстолобика, карпа, леща, плотвы, верховки, уклей, вьюна и др. Одни из них обитают в водоеме постоянно, других регулярно вносят при зарыблении. Некоторые рыбы имеют продолжительный порционный нерест в течение всего вегетационного сезона, из-за чего в пруду постоянно присутствуют мальки и молодь разного размера. Большинство рыб являются планктофагами, особенно в молодом возрасте, активно питаются зоопланктоном. Есть виды, которые в течение всей жизни питаются планктонными организмами. Рыбы при охоте ориентируются зрением, поэтому в первую очередь поедают крупных особей, которые лучше заметны в толще воды. В небольших водоемах зоопланктон не совершает вертикальных миграций [2]. Пресс рыб-планктофагов приводит к тому, что размерная структура зоопланктона заметно уменьшается, что и наблюдается в Чистом пруду. Размер зоопланктона был, в основном, менее 1 мм.

Исследователями показано, что удаление рыб в рыбоводных прудах приводит к изменению видового состава планктона, появлению крупных видов, увеличению их размеров. Некоторые виды дафний становятся крупнее в два раза [16]. Наоборот, в результате внесения в озера рыб-планктофагов происходит уменьшение количества крупных видов, снижается средний размер рачков и т.д. [17].

В начале лета в Чистом пруду присутствовали мальки и молодь рыб, которые питаются преимущественно зоопланктоном. Низкая биомасса зоопланктона (за счет их выедания), достаточное количество минерального фосфора (в пределах 0.02–0.05 мг P/l) создавали благоприятные условия для развития водорослей и цианобактерий. Это приводит к уменьшению прозрачности воды и ухудшению кислородного режима [18].

Цианобактерии и водоросли Чистых прудов. Максимум в развитии цианобактерий в пруду

наблюдался во второй половине июня. Их доля в это время от общей биомассы (8.1 мг/л) составляла 60% биомассы фототрофов. Остальное приходилось на долю зеленых водорослей. В составе биомассы цианобактерий доминировали нитчатые *Oscillatoria subtilissima* и *Aphanothece clathrata*. Их биомасса составляла 1.9 и 1.5 мг/л, соответственно. На их долю приходилось 42% биомассы фототрофов.

Максимальный пик развития цианобактерий был зарегистрирован в начале августа. На их долю приходилось до 97% всей биомассы фототрофов (44.7 мг/л). Доминировали два вида (*Anabaena spiroides*, *Microcystis aeruginosa*).

Зеленые водоросли преобладали только в отдельные периоды. Другие отделы водорослей на фоне цианобактерий можно отнести в группы сопутствующих. Их было совсем немного.

Массовое развитие цианобактерий привело к уменьшению концентрации минерального фосфора, а уже с 24 июля по 14 августа $P_{\text{мин}}$ в толще воды зарегистрирован не был. Концентрация хлорофилла “а” в период максимального цветения цианобактерий с 7 по 14 августа составляла 33–34 мкг/л, а концентрация феофитина 9.6–6.4 мкг/л, что связано с высокой активностью развития доминирующей в это время *A. spiroides*. В августе прозрачность воды пруда составляла всего 60 см.

Среди цианобактерий значительное количество колоний были представлены размерной группой менее 50 мкм – “съедобной” для зоопланктона. К примеру, биомасса нитей *A. spiroides* этого размера в июне, июле, в начале августа составляла 100%, 2–27% и 37% ее общей биомассы, соответственно. Так что кормовая база для зоопланктона в Чистом пруду была вполне удовлетворительная. Сюда же можно добавить бактериопланктон и детрит, которые в высокотрофных водоемах присутствуют в больших количествах, могут удовлетворять пищевые потребности фильтрующего зоопланктона [3].

Осенью количество цианобактерий уменьшилось за счет их частичного отмирания. Появление растворенного органического вещества и биогенных веществ привело к развитию зеленых водорослей, многие из которых являются гетеротрофами.

В это время доля зеленых составляла 70% биомассы фитопланктона. В сентябре прозрачность воды возросла до 185 см.

Зоопланктон Чистых прудов. В сообществе зоопланктона Чистого пруда в период исследований были зарегистрированы 23 таксона коловраток, 13 видов кладоцер и 3 вида копепоид. Основу биомассы зоопланктона пруда составляли коловратки и мелкоразмерные кладоцеры. Размер основной массы коловраток не превышал 0.5 мм. Они доминировали по численности в течение всего периода исследований. Наиболее высокой численности достигала мелкая *Polyarthra minor* размером до 90 мкм. Численность крупноразмерной хищной коловратки *Aplanchna brightwellii* (длина до 1.5 мм) была небольшой; в июне составляла всего 3–4 экз/л. В другое время сезона колебалась от 0 до 4 экз/л.

Кладоцеры в июне – начале июля составляли 1–16% численности зоопланктона. В другое время сезона – от 1 до 7%. В основном, это были мелкие виды. Так, размер *Ceriodaphnia quadrangula* составлял 0.3–0.6 мм, *Chydorus sphaericus* – 0.2–0.3 мм, *Bosmina longirostris* – 0.3–0.4 мм. Размер *Diaphanosoma brachyurum* не превышал 0.9 мм. *Sida crystallina*, отмеченная только в начале июля, не превышала размера 1.3–1.5 мм. Крупноразмерные кладоцеры *Daphnia longispina* постоянно присутствовали в пруду, однако их размер не превышал 0.5–0.6 мм. Во время максимального цветения цианобактерий в августе в составе кладоцер были зарегистрированы лишь *Ch. sphaericus* и *D. longispina* длиной особей 0.3 и 0.5 мм, соответственно. Таким образом, в пруду размер этих видов был на уровне размера коловраток. Наибольший размер *D. longispina* (1.15 мм) был зарегистрирован только в конце сентября. Скорее всего, в это время из-за низкой температуры воды (около 12°C) активность рыб-планктофагов и их мальков уменьшилась. Другой крупноразмерный представитель кладоцер *S. vetulus* был зарегистрирован только в середине сентября, размером 1.3 мм.

D. magna в течение всего периода исследований в пруду отмечена не была, хотя этот вид вполне обычен для высокотрофных водоемов. Скорее всего, *D. magna* в пруду находится под жестким

трофическим прессом, ее численность крайне мала и в количественных пробах не наблюдалась.

Как уже отмечалось, при трофическом прессе рыб в водоеме развиваются небольшие по размеру особи зоопланктона и коловратки, которые менее чувствительны к выеданию. Когда пресс рыб снижается, размер особей увеличивается, порой в 2 раза. К примеру, в одном из исследованных нами прудов размер *D. longispina* увеличился с 1 до 2.1 мм. Такой полиморфизм является обычным явлением в пресных водоемах [6, 18].

Растительоядные копепоиды (*Eudiaptomus sp.*) периодически отмечались в планктоне Чистого пруда, однако в основном в виде науплиусов и копепоидитных стадий. Были отмечены копепоидитные стадии *Mesocyclops crassus* (0.45 мм), *Mesocyclops leuckarti* (0.4–0.7 мм). Доля науплиусов в составе сообщества копепоид в период исследований составляла 67–99%. Таким образом, трофический пресс ихтиофауны приводит к преобладанию в составе копепоид по численности мелких по размеру науплиусов. В августе особи копепоидитных стадий *Eudiaptomus sp.* в пруду отсутствовали.

Выедание зоопланктона рыбами и массовое развитие цианобактерий привело к значительному уменьшению биомассы растительоядного зоопланктона ($B_{з\text{ раст}}$). Во время максимального пика цветения цианобактерий в августе $B_{з\text{ раст}}$ была минимальной (0.5 мг/л). Коловратки и кладоцеры составляли по 40%, копепоиды – 20% $B_{з\text{ раст}}$. Мелкая *P. minor* составляла 60% биомассы фауны коловраток. В составе копепоид был отмечен только *M. leuckarti*. Мелкие науплиусы составляли основу его биомассы. Максимальные значения $B_{з\text{ раст}}$ (2.7 мг/л) были отмечены только в сентябре. В это время масса коловраток *Polyarthra longiremis* и кладоцер *C. quadrangula* составляла 57 и 22% $B_{з\text{ раст}}$ соответственно.

Несмотря на то, что в сообществе цианобактерий значительная их часть была представлена колониями “съедобного” размера (до 50 мкм), однако присутствие крупных колоний не позволяло зоопланктону в полной мере использовать пищевые ресурсы. Колониальные цианобактерии забивают фильтрационный аппарат ракообразных и снижают их фильтрационную активность. Учитывая, что у коловраток совершенно иной тип питания,

густая взвесь не оказывает негативного влияния на потребление ими пищи [3].

Таким образом, в пруду трофический пресс рыб приводит к уменьшению размерной структуры зоопланктона, снижению биомассы крупных видов. Доминирующими становились мелкоразмерные виды ракообразных и коловратки, размер которых не превышал 0.5–1 мм. Видимо, этот размер является критическим в питании рыб-планктофагов.

Экспериментальные проточные экосистемы. В экспериментальной установке изоляция рыб сказалась на структуре зоопланктона. В экосистеме развивались многие виды, которые проникали туда из водоема. Видовой состав коловраток был сходным с таковым пруда. В составе кладоцер произошло сокращение видов, из планктона выпали *B. longirostris*, *D. brachyurum*, *S. crystallina*, *D. longispina*. Они не могли конкурировать с доминирующими видами (в частности, с *D. magna*). В составе копепод был зарегистрирован только один вид *M. leuckarti*.

В течение всего периода исследований *D. magna* составляла 85–100% численности кладоцер и 99–100% биомассы всего зоопланктона. Кроме того, в небольших количествах были представлены коловратки и другие виды кладоцер.

Как уже отмечалось, для большего эффекта в экспериментальные установки были внесены крупноразмерные *D. magna*, которые являются активными фильтраторами и способны снижать биомассу водорослей [7–9]. После внесения дафний в экспериментальные установки биомасса цианобактерий начала постепенно понижаться. В результате, через три недели биомасса цианобактерий снижалась в проточной экосистеме в течение одного часа в 4 раза. В основном снижение происходило за счет *M. aeruginosa* и *A. spiroides*. Биомасса этих видов снижалась в 3 и 8 раз, соответственно.

Состав популяции *D. magna* в проточной экосистеме. В начале работы экспериментальной экосистемы (30 июня) численность особей *D. magna* составляла всего 90 экз/л, в дальнейшем она увеличивалась, а в конце августа достигла 4650 экз/л (т.е. в 51 раз). В середине сентября – составляла 7830 экз/л. Их биомасса с конца июня по конец ав-

густа увеличилась с 45 до 2860 мг/л (в 64 раза). В середине сентября составляла 5165 мг/л.

Размерная структура дафний в течение исследованного периода менялась. Средний размер особей варьировался от 1.5 до 2.4 мм (минимальный размер особей дафний составлял 0.6 мм, а максимальный 3.6 мм). В составе популяции присутствовали ювенильные и размножающиеся особи. Наибольшие значения средней длины дафний – 2.4 мм были зарегистрированы осенью в конце эксперимента. С конца июня по конец июля минимальный размер размножающихся самок *D. magna* составлял 2.4 мм. В период максимального цветения *A. spiroides* и *M. aeruginosa* с 7 по 14 августа особи достигали половой зрелости при меньшем размере – 2.0 мм. После завершения цветения с конца августа до 18 сентября (конец эксперимента) минимальный размер размножающихся особей снова возрастал до 2.4 мм.

Плодовитость самок в начале периода исследования, 30 июня, равнялась нулю. Средняя плодовитость размножающихся особей (отношение количества яиц в выводковой камере к числу половозрелых особей) в период цветения цианобактерий составляла 1.3 яиц/самку. В это время максимальная плодовитость составляла 3–4 яиц/самку. А после завершения цветения в начале сентября – 8 яиц/самку. Наибольшая средняя плодовитость популяции *D. magna* – 2.1–2.0 яиц/самку была отмечена в начале июля и сентября – до и после цветения цианобактерий *A. spiroides* и *M. aeruginosa*. Эфиопиальные самки в августе, включая период цветения цианобактерий, зарегистрированы не были. В начале лета и осенью их доля составляла от 4 до 16% от размножающихся самок. Это указывает на неблагоприятные условия, связанные с понижением температуры воды и недостатком доступной пищи.

Отсутствие эфиопиальных самок во время цветения цианобактерий в экспериментальной экосистеме указывает на благоприятные условия среды для развития *D. magna*.

Работа проточных экосистем. При максимальном цветении водоема 7 августа и максимальной биомассе *A. spiroides* в водоеме – (88% B_{ϕ}) в проточной экосистеме ее биомасса в течение

одного часа максимально снижалась – с 39.3 до 14.1 мг/л. Подавление цветения в условиях проточной экосистемы осуществлялось за счет крупных фильтраторов-фитофагов *D. magna* с биомассой 883 мг/л. Это показывает способность *D. magna* подавлять цветение нитчатой цианобактерии *A. spiroides*. Высокая адаптация популяций особей *D. magna* к негативным воздействиям цветения цианобактерий отражается в ее способности наращивать высокую биомассу и удерживать стабильную плодовитость при отсутствии в составе популяции эфиппальных самок.

Защита экосистемы от трофического пресса ихтиофауны позволяет *D. magna* выполнять функцию природного фильтра для подавления цветения, очищать водоем от цианобактерий, восстанавливать качество воды.

В экспериментальных экосистемах установлена способность *D. magna* снижать биомассу цианобактерий. Причем на интенсивность такого воздействия оказывает влияние начальная биомасса особей в установке. Так, в 2000 г. *D. magna* в середине июля с начальной биомассой около 90 мг/л снижала биомассу *M. aeruginosa* за 1 ч в 3 раза (до 0.2 мг/л).

Во время цветения (в середине августа) уменьшение размеров самок, скорее всего, является откликом популяции *D. magna* на высокую биомассу цианобактерий и недоступностью корма за счет размера колоний. В 2001 г. снижение биомассы цианобактерий зарегистрировано при биомассе особей *D. magna* около 250 мг/л. Они способны за один час до 11 раз профильтровывать объем воды, проходящей через экосистему [7, 8].

На скорость фильтрации оказывает влияние температура воды. При температуре около 16°C особи *D. magna* не способны подавлять развитие цианобактерий (в частности, *A. spiroides*), в то время как при температуре 19–20°C уже происходит подавление развития цианобактерий. Мы обратили внимание на следующее, при снижении численности *D. magna* в проточной экосистеме начинают развиваться особи *S. vetulus*, которые попали туда непосредственно из Чистого пруда. Вначале их численность была в пределах 20 экз/л, затем начала увеличиваться. *S. vetulus* был меньшего размера, чем *D. magna*, 2.2 мм, а средняя и макси-

мальная плодовитость составляла, соответственно, 12.4 и 22. Особи *Simocephalus* способны за 1 ч 15 раз профильтровать объем воды, проходящий через экосистему.

В трофической цепи водоема, рыба является основным потребителем крупных фильтраторов-фитофагов зоопланктона. Рыбы-планктофаги изменяют размерный и видовой состав зоопланктона. Скорее всего, *D. magna* из-за этого не встречается в эвтрофном пруду. Происходит измельчение видовой состава и снижение до крайне низких значений биомассы фильтрующего зоопланктона. Размерный состав видов представлен в диапазоне 0.5–1 мм. Ниже этого размерного диапазона эффективность охоты у рыб снижается до крайне низкого уровня. Воздействие рыб приводит к изменению видовой и размерного состава зоопланктона. Из планктона исчезают крупноразмерные кладоцеры *D. longispina* и *S. vetulus*. Копеподы *Eudiaptomus sp.* и *M. leukarti* состоят из одних науплиальных стадий. Размерный состав коловраток остается на уровне 100 мкм.

В этом случае роль фильтрующего зоопланктона в подавлении цветения ничтожно мала. Мелкие виды и низкая биомасса растительных фильтраторов не могут эффективно влиять на развитие фитопланктона. Это сказывается на структуре фитопланктона. Начинают развиваться цианобактерии и колониальные водоросли. Это приводит к усилению процессов цветения. Наличие в водоеме большого количества биогенных элементов приводит к интенсивному цветению цианобактерий и снижению качества воды.

ВЫВОДЫ

(а) Трофический пресс рыб в эвтрофном пруду приводит к обеднению видовой состава зоопланктона. Рыбы-планктофаги и мальки не дают в полной мере развиваться ракообразным в водоеме. Крупные виды зоопланктона выедаются рыбами, в планктоне остаются коловратки (размером не более 0.5 мм) и мелкоразмерные виды рачков, которые неспособны сдерживать развитие цианобактерий.

(б) Изолирование рыб в экспериментальной экосистеме с помощью сетки (ячей размерами 0.5 мм) привело к перестройке сообщества, в

планктоне начинают развиваться крупные виды зоопланктона, которые оказывают воздействие на развитие водорослей.

(г) Наиболее эффективна для снижения численности цианобактерий – крупная *D. magna*, которая обладает высокой фильтровальной способностью и является активным потребителем водорослей, в том числе колоний цианобактерий.

(д) В экспериментальной проточной установке увеличивается численность *D. magna*, ее размеры и плодовитость. Все это положительно влияет на экосистему и улучшает качество воды.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках темы № 0147-2019-0002 (№ гос. регистрации АААА-А18-118022090104-8) Государственного задания ИВП РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Камлюк, Л.В., Ляхнович, В.П., *Журн. Общей биологии*, 1977, Т. 38, № 2, с. 277.
2. Гиляров, А.М., *Динамика численности пресноводных планктонных ракообразных*, Москва: Наука, 1987, 191 С.
3. Гутельмахер, Б.Л., Садчиков, А.П., Филиппова, Т.Г., *Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Общая экология. Биоценология. Гидробиология*, 1988, Т. 6, 155 С.
4. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., *Вод. ресурсы*, 2002, Т. 29, № 4, сс. 450-
5. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Материалы по флоре и фауне Республики Башкортостан*, 2019, № 22, с. 20.
6. Gerasimova, T.N., Pogozhev, P.I., Sadchikov, A.P., *Water Res.*, 2018, vol. 45, № 2, p. 199.
7. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Экол. хим.*, 2019, Т. 28, № 5, сс. 258.
8. Gerasimova, T.N., Pogozhev, P.I., Sadchikov, A.P., *Russ. J. Gen. Chem.*, 2019, vol. 89, № 13, p. 2840.
9. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Экология промышленного производства*, 2019, № 5 (107), с. 55.
10. Балушкина, Е.В., Винберг, Г.Г., в кн.: *Общие основы изучения водных экосистем*, Под ред. Г.Г. Винберг, Ленинград: Наука, 1979, с. 169.
11. Садчиков, А.П., *Методы изучения пресноводного фитопланктона: методическое руководство*, Москва: У-т и шк., 2003, 157 С.
12. Садчиков, А.П., *Гидробиология: планктон (трофические и метаболические взаимоотношения)*, Москва: ПКЦ Альтекс, 2013, 240 С.
13. Ивлева, И.В., *Биологические основы и методы массового культивирования кормовых беспозвоночных*, Москва: Наука, 1987, 191 С.
14. Суцения, Л.М., *Количественные закономерности питания ракообразных*, Минск: Наука и техника, 1975, 208 С.
15. Богатова И.Б., *Труды Всес. Научно-исслед. Ин-та рыбного х-ва*, 1965, Т. 13, с. 165.
16. Hrbáčec, J., Dvorakova, M., Korinek, V., Prochazkova, L., *Verh. Internat. Verein. Limnol.*, 1961, no. 14, p. 192.
17. Brooks, J.L., Dodson, V.S.I., *Science*, 1965, vol. 150, p. 28.
18. Герасимова, Т.Н., Погожев, П.И., Садчиков, А.П., *Вод. ресурсы*, 2018, Т. 45, № 2, с. 164.

Changes in Zooplankton Structure in an Experimental System at the Isolation of Plankton-Eating Fish

T. N. Gerasimova^{a,*}, P. I. Pogozhev^a, and A. P. Sadchikov^{b,**}

^a *Water Problems Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: gerasiming@gmail.com*

^b *International Research Centre for Biochemical Technology, Moscow, State University, Moscow, 119992 Russia*

***e-mail: aquaecotox@yandex.ru*

Abstract—The trophic press of fish in a highly trophic pond causes a loss of species diversity in filtering zooplankton and a decrease in its organism size. The isolation of fish from an experimental flow-through system leads to an increase in the abundance and biomass of large-size zooplankton. The rate of alga and cyanobacteria consumption by zooplankton increases as does its fertility and organism size. The result is the removal of cyanobacteria from water in the flow-through ecosystem and the recovery of water quality.

Keywords: zooplankton, daphnia, phytoplankton, cyanobacteria, water bloom, plankton-eating fish