


Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет)»
Институт естественных и точных наук
Факультет «Химический»
Кафедра «Экология и химическая технология»

УТВЕРЖДАЮ
Заведующий кафедрой,
д.х.н., профессор

В. В. Авдин
«05» 06 2017 г.

ЗАДАНИЕ

на выпускную научно-исследовательскую работу студента
Коурова Дмитрия Юрьевича
Группа ЕТ-242

1 Тема ВНИР

**Исследование влияния регулирования сброса загрязненных стоков
на качество воды в водоёма**

утверждена приказом по университету от 23 апреля 2017 г. № 835

(утверждена распоряжением по факультету от _____ № _____)

2 Срок сдачи студентом законченного ВНИР 9 июня 2017 г.

3 Исходные данные к ВНИР _____

**Материалы научно-исследовательской работы и производственной
практики**

4 Содержание ВГИР (перечень подлежащих разработке вопросов):

Литературный обзор

Обзор используемых методик

Основная часть

5 Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей)

Титульный лист

Цель и задачи исследования _____.

Схема расположения точек отбора проб _____.

Перечень методик исследования _____.

Результаты исследования процесса разбавления _____.

Изменение активной реакции водной среды при разбавлении _____.

Изменение активной реакции водной среды при контакте с донными отложениями _____.

Элементный состав грунтов прибрежной полосы _____.

Дисперсный состав грунтов _____.

Изменение активной реакции водной среды при контакте с грунтами _____.

Изменение дисперсного состава грунтов в процессе отстаивания _____.

Влияние подщелачивания на активную реакцию водной среды _____.

Заключение _____.

Всего 13 листов

6. Дата выдачи задания 10.03.2017г.

Руководитель С.Г. Ницкая (С.Г.Ницкая)

Задание принял к исполнению Д.Ю. Коуров (Д.Ю.Коуров)

КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН

Наименование разделов ВНИР	Срок выполнения раздела ВНИР	Отметка о выполнении руководителя
Литературный поиск	<u>10.04.17г.</u>	<u>С.Г.Ницкая</u>
Проведение исследований	<u>30.04.17г.</u>	<u>С.Г.Ницкая</u>
Обработка результатов	<u>21.05.17г.</u>	<u>С.Г.Ницкая</u>
Оформление результатов	<u>01.06.17г.</u>	<u>С.Г.Ницкая</u>

Заведующий кафедрой В.В. Авдин /В.В. Авдин/

Руководитель работы (проекта) С.Г. Ницкая /С.Г.Ницкая/

Студент Д.Ю. Коуров /Д.Ю.Коуров/

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	7
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1 Донные отложения	9
1.2 Оценка состояния донных отложений	11
1.3 ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ.....	14
1.3.1 Общая характеристика тяжелых металлов, их биологическая роль.....	14
1.3.2 Факторы, влияющие на поступление и содержание тяжелых металлов в природные поверхностные воды	17
1.4 Процессы превращения и распределения тяжелых металлов в водных экосистемах	20
1.4.1 Влияние рН среды, минерализации воды и температуры на миграцию тяжелых металлов в водных объектах	21
2. ОБЗОР ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МЕТОДИК.....	23
2.1 Приборы и материалы.....	23
2.2 Экспериментальные методы	23
2.2.1 Методика определения массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия и цинка в питьевых, минеральных, природных, морских и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии.	23
2.2.2 Методика определения массовой концентрации ионов кобальта и никеля в питьевых, минеральных, природных, морских и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии.....	23
2.2.3 Методика определения массовой концентрации ионов мышьяка в питьевых, природных, и сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии.	24
2.2.4 Методика измерения массовой концентрации неорганических анионов: хлорид-, нитрит-, сульфат-, нитрат-, фторид-, фосфат-ионов (в форме растворенных ортофосфатов) в пробах природных, питьевых и очищенных сточных вод методом капиллярного электрофореза.	24
2.2.5 Методика определения массовой концентрации общего железа(II) и (III) в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.	24
2.2.6 Методика определения ХПК, перманганатной окисляемости, сухого и прокалённого остатка, содержания взвешенных веществ.	24

2.2.7 Методика определения элементного состава в образцах почв, донных отложений	25
3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	26
3.1 Исследование процесса разбавления	27
3.2 Исследование влияния грунтов береговой зоны на качество воды в реке	32
3.3 Исследование возможности снижения кислотности водосборной площади	37
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	40
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	41

ВВЕДЕНИЕ

Вода является одним из природных ресурсов, который выполняет многообразные функции, в том числе и обеспечение жизнедеятельности живых организмов. Потребление воды на различные нужды возрастает, определенное количество после ее использования возвращается в водоемы в виде сточных вод, приводя к загрязнению водоемов и водотоков.

Основой водных ресурсов является речной сток. Под влиянием хозяйственной деятельности наблюдается уменьшение годового стока рек. Качество воды водоемов и водотоков оценивается по физическим, химическим и гидробиологическим показателям, которые определяют класс качества воды и степень их загрязненности.

С целью сохранения качества природных вод на высоком уровне по физическим, химическим, биологическим и другим показателям состава и свойств воды водных объектов, определяющих ее пригодность для конкретных целей водопользования, осуществляется нормирование качества воды.

Поверхностные водоемы и водотоки подвергаются значительной антропогенной нагрузке. Наибольшее воздействие оказывается на малые реки и водотоки. Основная техногенная нагрузка осуществляется в местах расположения населенных мест и промышленных предприятий, включая выпуски сточных вод, и поступление загрязняющих веществ с водосборной территории с поверхностным стоком. В некоторых случаях на значительных участках прибрежной полосы наблюдается разрушение, размыв и подтопление, что является дополнительным источником загрязнения водных объектов.

Перенос загрязняющих веществ с помощью водотоков рассматривают как основной механизм распространения загрязнений. Значительное количество вредных веществ поступают на устьевые участки путем транспортирования по реке и локального поступления, изменяя компонентный состав водной среды и класс качества воды.

Одной из важных региональных проблем является состояние водных экосистем. Многие водоемы испытывают усиленную антропогенную нагрузку, в связи с чем подвержены процессу эвтрофикации.

Шершневское водохранилище расположено на главной водной артерии Челябинской области – реке Миасс и является единственным источником питьевого и хозяйственно-питьевого водоснабжения г. Челябинска. Шершневское водохранилище работает в каскаде с вышерасположенным Аргазинским водохранилищем. Оба водоема проводят многолетнее регулирование стока реки Миасс. Около 90% гарантированной отдачи Аргазинского и основная часть отдачи Шершневского водохра-

нилища забираются Сосновским водозабором, обеспечивающим питьевой водой Челябинский промышленный узел.

Длительный период времени Аргазинский водоем выполняет барьерную роль, так как принимает сток с верховий реки, куда вливаются недостаточно очищенные сточные воды поселков и городов. На участке от Аргазинского до Шершневого водохранилища река вновь принимает поверхностный сток с территории различного хозяйственного назначения – сельхозугодий, животноводческих ферм и поселков.

Шершневское водохранилище практически полностью несет хозяйственно-рекреационную нагрузку для г. Челябинска и примыкающих к нему населенных пунктов. Наблюдаемая тенденция к ухудшению качества воды водохранилища дает основание считать особенно актуальными вопросы, связанные с определением изменения качества воды Аргазинского водохранилища при поступлении загрязненного стока р. Сак-Элга, являющейся элементом единого комплекса Аргазинское – Шершневское водохранилище.

Качество воды поверхностных водоемов во многом определяется донными отложениями, которые образуются за счет привноса и осаждения взвешенных веществ. Донные отложения при определенных условиях могут являться источниками вторичного загрязнения.

Исследования донных отложений притоков и определения степени влияния донных отложений в данном случае является актуальной задачей.

Задачи работы:

1. Провести аналитические лабораторные исследования проб воды, донных отложений и почв в соответствии с установленной сетью пунктов наблюдений.
2. Провести экспериментальные исследования и определить степень выщелачивания тяжелых металлов из донных отложений.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Донные отложения

Качество природных вод отражается их химическим и биологическим составом и определяет характер водопользования. В природных водах химические элементы находятся в виде неорганических и разнообразных органических соединений как в растворенном, так и нерастворенном состоянии. Использование водных объектов для различных целей определяется качеством воды водоёма. При организации запруд в устье небольших рек с целью регулирования объёма сброса и количества загрязняющих веществ (неорганических ионов и взвешенных веществ) в водоток-приёмник возникает необходимость анализа качества воды перед плотиной, т. е. в малоподвижной (непроточной) части устья. При небольших скоростях течения в водотоке, а также при организации малоподвижных участков наблюдается осаждение нерастворенных (взвешенных) частиц, что способствует образованию донных отложений. Одним из важнейших показателей, характеризующих процессы оседания частиц в водоёме, является мутность – показатель качества воды, обусловленный присутствием в воде нерастворенных мелкодисперсных и коллоидных веществ неорганического и органического происхождения. Это различные по происхождению и составу илы, кремнезём, глинозём, оксигидроксиды железа, органические коллоиды, микроорганизмы и планктон. Вертикальное распределение мутности воды в нижнем течении равнинных рек часто имеет равномерный или обратный характер вне зависимости от фазы водного режима, при этом основным фактором изменения мутности по глубине служит транспортирующая способность потока. В руководящем документе [1] отмечается, что для донных отложений характерна аккумуляция большей части органических и неорганических загрязняющих веществ, которые при определенных условиях (ветровое взмучивание, изменение рН, минерализация воды и т. п.) могут переходить в водную толщу, вызывая её вторичное загрязнение. Процесс накопления и токсическое действие загрязняющих веществ в донных отложениях зависят от многих факторов: природы и физико-химических свойств, типа донных отложений, температурного режима, окислительно - восстановительных условий, наличия высокодисперсных частиц и их сорбционных способностей и т. п. Небольшие глубины, особенности водосбора, характер поступления сточных вод, присутствие взвешенных веществ, характерных для большинства водотоков и водоёмов, способствуют седиментации сорбированных взвешенными веществами загрязняющих веществ без существенного изменения их химического состава и интенсивному накоплению на дне, где процессы биохимического окисления протекают гораздо медленнее. В ряде работ [2–4] показано, что в природных водах взвешенные вещества могут как обладать, так и не обладать агрегативной устойчивостью. При движении воды, как правило, массообменные и русловые процессы предопределяются характером потока. Процессы распространения и осаждения примесей, поступающих в речной поток, зависят от распределения скоростей и турбулентности речных водотоков. Как правило, в природной воде взвесь представляет собой полидис-

персную систему, поэтому характер осаждения такой взвеси устанавливается экспериментально. Известно, что время осаждения взвеси зависит от высоты слоя воды, размера, формы, плотности, шероховатости частиц, режима движения и вязкости воды. В работе [5] описано перераспределение тяжелых металлов между водой и донными отложениями технологического пруда в период нештатной ситуации и дана количественная оценка процессов выщелачивания тяжелых металлов из донных отложений и вторичного загрязнения воды. Река Сак-Элга Челябинской области является притоком реки Миасс и одним из водотоков, проходящих через территорию, подвергнутую техногенной нагрузке. Сток реки Миасс зарегулирован Аргазинским и Шершнёвским водохранилищами, основным назначением которых является обеспечение водоснабжения г. Челябинска и Челябинского промышленного узла. С целью определения влияния стока р. Сак-Элга на качество воды Аргазинского и Шершнево- го гидроузлов был проведен физико-химический и элементный анализ состава донных отложений и возможность выноса взвешенных веществ при организации плотины в устье реки Сак-Элга.

Донные отложения являются важнейшей составляющей водных объектов, в значительной степени определяющей их состояние. В донных отложениях происходит аккумуляция большей части органических и неорганических, в том числе наиболее опасных и токсичных загрязняющих веществ, которые при определенных условиях (ветровое взмучивание, изменение рН, минерализации, водности, проведение дноуглубительных работ, дампинг и т.д.) могут переходить в водную толщу, вызывая ее вторичное загрязнение. Загрязненные донные отложения обычно токсичны и, являясь средой обитания многочисленных классов бентофауны, влияют на их видовой состав, бионакопление наиболее опасных веществ, нарушение цепи биоценоза. Поэтому любая информация о состоянии водных объектов без учета загрязненности их

донных отложений может быть ошибочной. Процесс накопления и токсическое действие загрязняющих веществ в донных отложениях зависят от многих факторов: их природы и физикохимических свойств, типа донных отложений, температурного режима, окислительно-восстановительных условий, наличия взвешенных веществ и т. д. Последним принадлежит особая роль, поскольку на них сорбируется значительная часть поступающих в водный объект загрязняющих веществ. Небольшие

глубины, особенности водосбора, характер поступления сточных вод, присутствие взвешенных веществ, характерные для большинства водотоков и водоемов, способствуют седиментации сорбированных взвешенными веществами загрязняющих веществ без существенного изменения их химического состава и интенсивному накоплению на дне, где процессы биохимического окисления протекают гораздо медленнее. На этом основано использование донных отложений в качестве индикаторов

при оценке состояния водных объектов, особенно при их хроническом загрязнении, идентификации источников загрязнения, характеристике биогенного или антропогенного происхождения их химического состава и т. д. Оценку состояния донных отложений водных объектов обычно проводят на основании данных о содержании и химическом составе загрязняющих веществ в них, либо путем биотестирования.

Биотестирование основано на определении интегральной токсичности, обусловленной совокупностью всех токсических химических веществ и их метаболитов, обнаружении наиболее опасных участков их накопления в донных отложениях. Результаты химического анализа позволяют выявить природу этих веществ, оценить характер, степень и источник загрязнения, на основании которых принимаются целенаправленные природоохранные мероприятия по охране водных объектов.

1.2 Оценка состояния донных отложений

Отбор и подготовку проб донных отложений к химическому анализу и биотестированию выполняют в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01; ГОСТ 17.1.5.05; РД 52.24.635; [6] и [7], а также приложениями И, К и Л. Основные характеристики донных отложений водных объектов определяют согласно приложению Д; влажность, температуру, рН и Eh - по [7], используя те же процедуры, стандартные растворы и средства измерений, которые применяются для измерения этих показателей в воде. Анализ загрязняющих веществ в донных отложениях выполняют по методикам измерений, приведенным в приложении М. [6], Для донных отложений практически отсутствуют нормативы, регламентирующие содержание даже наиболее распространенных и токсичных загрязняющих веществ, поэтому оценку загрязненности донных отложений проводят одним из рекомендуемых ниже способов:

- сравнением массовой доли каждого из загрязняющих веществ в пробах донных отложений, отобранных в створах наблюдений и в фоновом створе, при условии идентичности типов донных отложений, в абсолютной форме, либо в относительной форме в виде коэффициентов загрязнения, факторов загрязнения, представляющих отношения обнаруженной концентрации к фоновой [8]. Недостатком метода является практическое отсутствие в настоящее время незагрязненных донных отложений и выбор фонового створа для многих водных объектов является проблематичным.

- сравнением концентраций определяемых веществ (преимущественно тяжелых металлов), содержащихся в поверхностном односантиметровом слое и фоновых донных отложениях, отобранных в этой же точке до периода их заметного загрязнения на глубине не менее 20 см. Частное от деления этих величин представляет собой коэффициент загрязнения [11].

- сравнением кратности отношения абсолютной массовой доли определяемого вещества к средней характерной массовой доле каждого определяемого вещества для различных типов донных отложений. В зависимости от величины кратности (меньше или больше единицы) можно судить о степени загрязненности донных отложений в исследуемый период времени [8], [9]. Этот способ применим при наличии многолетних наблюдений за состоянием донных отложений в конкретном водном объекте в условиях постоянного антропогенного воздействия.

Концентрации загрязняющих веществ в пробах донных отложений сравнивают с поправкой на размер частиц донных отложений; фракцию размером менее 63 или 125 мкм анализируют в том случае, если материал фракции составляет не менее 30 % от всей пробы. Способ представления полученных результатов зависит от конкретной целевой задачи. Возможны следующие способы представления данных:

- а) включение в таблицы первичной информации, т.е. данных всех измерений;
- б) обработка данных измерений с помощью статистических методов, преобразование данных в значения, позволяющие судить о временных и (или) пространственных изменениях;
- в) представление данных в виде графиков, что позволяет с первого взгляда обнаружить тенденции; отражение на графике контрольных параметров позволяет представить ситуацию в развитии. Графики могут быть представлены в линейной форме, в виде гистограмм, круговых диаграмм и т.п.;
- г) оценка данных, полученных из разных источников, во взаимосвязи с информацией, содержащей географические ссылки;
- д) агрегирование данных методом выведения обобщенных показателей качества (при большом объеме данных).

При оценке загрязненности донных отложений следует учитывать вклад биогенной составляющей для веществ, имеющих смешанное (природное и антропогенное) происхождение согласно приложению Н и [6].

Оценку токсичности пробы донных отложений проводят с помощью биотестирования с использованием одной методики (биотеста) или набора методик (биотестов). Биотестирование донных отложений проводят выборочно на:

- нативной, необработанной пробе;
- водной вытяжке из донных отложений;
- органической вытяжке.

Для биотестирования "необработанной" пробы донных отложений используют биотест на организмах зообентоса согласно РД 52.24.635. Для биотестирования водной вытяжки используют биотесты на дафниях, цериодафниях, водорослях, парамециях, коловратках и рыбах согласно рекомендациям Р 52.24.566 и Р 52.24.662. Приоритетным при оценке результатов биотестирования водной вытяжки по набору биотестов является биотест на дафниях или цериодафниях. Оценка токсичности пробы является экспертной. Ее проводят, используя результаты регистрации ОТД и ХТД, с учетом закономерностей реагирования, особенностей жизнедеятельности использованных тест-объектов по Р 52.24.635. При использовании набора биотестов общую оценку токсичности выводят исходя из следующего принципа: если хотя бы в одном из биотестов проба донных отложений оказывает токсическое действие, ее считают токсичной (результаты различных биотестов могут не совпадать вследствие различий в чувствительности тест-объектов к токсическому воздействию). Общую оценку уровня токсического загрязнения донных отложений водного объекта (в целом) проводят на основе результатов биотестирования проб, отобранных на разных его участках [10]. По наличию токсичности в различных пробах донных отложений судят о расположении участков накопления токсичных загрязняющих веществ в водном объекте, зонах влияния источников загрязнения. Для оценки уровня токсического загрязнения донных отложений водного объекта рекомендуется использовать таблицу 1.

Таблица 1 - Оценка уровня токсического загрязнения донных отложений водного объекта

Тип и характер донных отложения	Участки водного объекта с токсичностью в пробах	Уровень токсического загрязнения
Ил преимущественно мелкодетритный	На отдельных участках	Умеренно загрязненные
Ил мелко- и крупно-детритный	На значительной части участков	Загрязненные
Ил всех типов, илистый песок	На всех участках	Грязные
Донные отложения всех типов, поверхность камней, гравия, гальки		Очень грязные

Оценку уровня токсического загрязнения экосистемы водного объекта проводят на основе результатов биотестирования проб донных отложений, проб воды из придонных слоев и проб воды водной толщи. При этом в токсикологических экспериментах используют одни и те же биотесты.

Программа внутреннего контроля качества измерений содержания компонентов донных отложений может быть построена аналогично изложенному в РД 52.24.509. Как минимум в неё должны входить следующие виды работ:

- контроль загрязнения при отборе проб донных отложений;
- контроль стабильности градуировочной характеристики используемых методик измерений;
- контроль одной из характеристик погрешности измерений (погрешности, повторяемости или воспроизводимости).

Контроль загрязнения при отборе проб донных отложений можно организовать при наличии стандартных образцов донных отложений. При этом можно оценить возможное загрязнение пробы из-за неподготовленного оборудования для отбора проб, неправильного хранения и транспортирования проб, неквалифицированной работы оператора. Контроль стабильности градуировочной характеристики (для методик, предусматривающих наличие градуировочного графика) проводят аналогично порядку изложенному в РД 52.24.509.

Для контроля погрешности используют стандартные образцы донных отложений. При отсутствии стандартных образцов используют рабочие пробы донных отложений, в которые вносят известные добавки определяемых компонентов.

Контроль прецизионности проводят на стандартных образцах или рабочих пробах в условиях повторяемости или воспроизводимости, если определяемый компонент пробы стабилен. Нормативами контроля

являются приведённые в методике измерений характеристики погрешности.

Все работы по оценке загрязнённости донных отложений и токсичности, идентификации источников их загрязнения должны выполняться квалифицированными специалистами, имеющими профессиональный опыт в этой области.

1.3 ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

1.3.1 Общая характеристика тяжелых металлов, их биологическая роль

В Термин «тяжелые металлы», характеризующий широкую группу загрязняющих веществ, получил в последнее время значительное распространение. В различных научных и прикладных работах авторы по-разному трактуют значение этого понятия. В связи с этим количество элементов, относимых к группе тяжелых металлов, изменяется в широких пределах. В качестве критериев принадлежности используются многочисленные характеристики: атомная масса, плотность, токсичность, распространённость в природной среде, степень вовлеченности в природные и техногенные циклы. В некоторых случаях под определение тяжелых металлов попадают элементы, относящиеся к «хрупким» (например, висмут) или металлоидам (например, мышьяк) [12]. В работах [12-13], посвященных проблемам загрязнения окружающей природной среды и экологического мониторинга, к тяжелым металлам относят более 40 элементов периодической системы Д.И. Менделеева с атомной массой свыше 50 атомных единиц: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi и др. При этом немаловажную роль в категорировании тяжелых металлов играют следующие условия: их высокая токсичность для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также способность к биоаккумуляции и биомагнификации. Практически все металлы, попадающие под это определение (за исключением свинца, ртути, кадмия и висмута, биологическая роль, которых на настоящий момент не ясна), активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов. Выявление определяющей роли металлов в жизненно важных биохимических реакциях послужило основанием для образного названия их «биометаллами». Вначале к их числу относили только 10 элементов: Na, K, Mg, Ca, Zn, Mn, Fe, Co, Cu, Mo. В последующем были установлены физиологические функции для таких металлов, как Pb, Cd, Hg, Cr и As, традиционно считающимися ядами для живых организмов. Определяющим критерием в этом вопросе является содержание того или иного металла в организме и окружающей среде, поскольку как избыток, так и недостаток металла приводят к различным негативным отклонениям от нормального состояния организма [14-16]. В ряде работ [17, 18] изучено участие металлов в биохимических процессах жизнедеятельности живых организмов и выявлено, что они могут выступать в качестве лимитирующего фактора либо вести себя как токсиканты.

Железо. В биологических системах железо, в зависимости от природы связанного с ним лиганда, присутствует в двухвалентном состоянии (в миоглобине и гемоглобине) и трехвалентном – в каталазах и оксидазах, или поочередно переходит из одного состояния в другое [14, 19]. Основная часть железа в организме содержится в эритроцитах и клетках мозга [16].

Железо является составной частью более 70 различных по своим функциям ферментов. Железосодержащие биомолекулы выполняют четыре основные функции: транспортировка электронов (цитохромы, железо-серопротеиды); транспортировка и депонирование кислорода (миоглобин, гемоглобин); формирование окислительно-восстановительных центров ферментов (оксидазы, гидроксилазы и т. д.); транспортировка и депонирование железа (трансферин, гемосидерин, ферритин) [20].

Кальций, витамины С и В₁₂, кислота желудочного сока, пепсин способствуют усвоению железа. Увеличение содержания цинка, кадмия, меди и марганца резко ухудшает аккумуляцию железа. Избыток железа уменьшает способность организма усваивать медь и цинк. *Цинк.* В тканях и органах живого организма цинк находится в органически связанной форме с белковыми структурами, приобретающими способность к диализу. Поступление цинка в организм оказывает существенное влияние на протекание в мышцах гликолитических и окислительных процессов. Избыток или недостаток цинка во всех случаях ведет к угнетению функционального состояния различных барьерных аппаратов организма. При низком уровне содержания цинка в окружающей среде активность НАД- и некоторых ФАД- зависимых ферментов резко снижается, что ведет к кислородному голоданию гидробионтов и другим нарушениям метаболизма [16].

Цинк принимает участие в формировании Т-клеточного иммунитета, в формировании и функционировании внутриклеточных мембран; играет важную роль в процессах регенерации кожи, роста волос и ногтей, секреции сальных желез; участвует в усвоении и обмене витаминов А и Е, кроветворении и активации секреции инсулина [16, 19].

Цинк участвует в синтезе РНК, поэтому при дефиците этого элемента снижается интенсивность синтеза белка. Наибольшая потребность в этом микроэлементе отмечена в период интенсивного роста и периода полового созревания [21, 22].

Медь принимает участие в фенольном, азотистом и нуклеиновом обменах; является структурным специфическим компонентом ряда оксидаз; играет большую роль в процессах кроветворения благодаря участию в синтезе гемоглобина и других железопорфиринов (цитохромоксидазы, цитохромов и каталазы). Биотические дозы меди повышают иммунобиологическую устойчивость и сопротивляемость организма к неблагоприятным воздействиям факторов внешней среды; стимулируют деятельность гормона гипофиза и активируют гонадотропные ферменты. Кроме того, медь принимает участие в процессах пигментации чешуйного покрова, влияя на образования меланина. При дефиците меди нарушается нормальное развитие соединительной ткани и кровеносных сосудов [24, 25].

Медь относится к группе высокотоксичных металлов, способных вызывать острое отравление. Высокая гепатотоксичность меди и ее соединений связана с их способностью повышать проницаемость мембран митохондрий [26].

Хром. В природных водах наиболее устойчивыми являются соединения, в которых хром проявляет наивысшую степень окисления +6, однако высокая стабильность свойственна и соединениям со степенью окисления +3 [27, 28].

Чистый металлический хром, хромит и соединения Cr (III) не оказывают вредного воздействия на живые организмы. Наиболее опасными являются соединения Cr (VI), которые наряду с общетоксикологическим действием способны вызывать мутагенный и канцерогенный эффекты.

Хром относится к числу элементов необходимых живым организмам. Основные его функции – взаимодействие с инсулином в процессах углеводного обмена, регуляции уровня глюкозы в крови, участие в структуре и функции нуклеиновых кислот [20].

Поскольку хром является компонентом низкомолекулярного органического комплекса – фактора толерантности к глюкозе, он нормализует проницаемость клеточных мембран для глюкозы, процессы использования ее клетками и депонирования, и в этом плане функционирует совместно с инсулином. Он способен усиливать действие инсулина во всех метаболических процессах, регулируемых этим гормоном. Влияние хрома на липидный обмен также опосредуется его регулирующим действием на функционирование инсулина.

Избыточное содержание хрома в организме приводит к изменению иммунологической реакции организма, снижению репаративных процессов в клетках, ингибированию ферментов, поражению печени, нарушению процессов биологического окисления, в частности, цикла трикарбоновых кислот.

Недостаток хрома приводит к задержке роста, вызывает нейропатии и нарушение высшей нервной деятельности, снижает оплодотворяющую способность сперматозоидов.

Свинец является постоянным компонентом тканей и органов живых организмов. Долгое время считалось, что свинец не выполняет биологической роли, хотя были обнаружены некоторые нарушения обмена веществ при экспериментальном исключении этого микроэлемента из рациона. Показано, что свинец участвует в обменных процессах в костной ткани [29, 30]. Основным путем поступления этого металла в организм является его адсорбция из пищевого тракта. Установлено, что токсическое действие свинца в большей мере зависит от физиологического состояния организма. Существенную роль в ассимиляции свинца играют сопутствующие компоненты питания, среди которых особое значение имеют минеральные вещества – кальций, фосфор, железо, цинк. Свинец выступает биологическим антагонистом между кобальтом, витамином B₁₂, фолиевой кислотой [20].

Свинец активно влияет на синтез белка, энергетический баланс клетки и ее генетический аппарат, оказывает гонадотоксическое и эмбриотоксическое действия, обладает канцерогенными эффектами. Таким образом, влияние ТМ на живые организмы весьма разнообразно, отмечается их двойственная биологическая роль: металлы как элементы, необходимые для жизни, и металлы как токсиканты. Это обусловлено биохимическими функциями, которые они выполняют в организме; физико-химическими свойствами, индивидуальными особенностями поведения металлов в природных водах, формами существования металлов в водных экосистемах.

1.3.2 Факторы, влияющие на поступление и содержание тяжелых металлов в природные поверхностные воды

В естественных условиях вода практически не встречается в химически чистом виде, так как в ней всегда оказывается растворенным то или иное количество веществ, с которыми она соприкасается в процессе своего круговорота. Следовательно, природная вода, в отличие от химически чистой воды, всегда представляет собой раствор, и притом часто весьма сложного состава. Под химическим составом природной воды принято понимать весь сложный комплекс газов, ионов, коллоидов минерального и органического происхождения, растворенный в ней в естественных условиях [31].

Состав природной воды в качественном и количественном отношении зависит от среды, в которой происходит его формирование. Формирование химического состава природных вод начинается еще в атмосфере, так как мельчайшие капли воды, образующиеся при концентрации водяного пара, уже содержат некоторое количество растворенных веществ. Но основное преобразование воды в раствор начинается только после выпадения ее на земную поверхность. Просачиваясь через почву, вода обогащается солями, органическим веществом и меняет свой газовый состав. Еще большую роль в изменении химического состава воды играют подстилающие почву грунты, с которыми вода вступает в соприкосновение, профильтровавшись через почву.

Степень влияния того или иного процесса на формирование химического состава воды будет зависеть от конкретных естественных условий, в которых она находится. Рассмотрим процессы, при которых вода, взаимодействуя с окружающей средой, может непосредственно обогащаться ионами или молекулами или выделять их, а также условия, в которых происходит это взаимодействие. В первой группе процессов, при которых происходит непосредственное обогащение вод ионами и молекулами, относятся процессы взаимодействия воды с породами, почвами и организмами. Ко второй группе процессов, косвенно влияющих на химический состав воды, относятся процессы, обусловленные главным образом климатическими особенностями и водным режимом.

1.3.2.1 Влияние геологической породы и почвы

Для природных вод литосфера является первоисточником многих элементов [35]. Породы, слагающие земную кору, весьма разнообразны и делятся на изверженные, метаморфические и осадочные. Породы, подвергаясь воздействию воды, атмосферы, солнца и организмов, с течением времени разрушаются, образуя растворимые продукты. Этот процесс изменения состояния и состава массивных пород называется процессом выветривания [34].

Процесс выветривания представляет собой механическое разрушение и химическое преобразование горных пород под влиянием агентов выветривания в термодинамической и физико-химической обстановке земной поверхности. Агентами выветривания являются – солнечная инсоляция, составные части атмосферы, вода, кислоты, растительные и животные организмы.

Различают физическое, химическое и органическое выветривание, которое обычно действуют совместно в зависимости от климатической обстановки [36].

Процессы физического и химического выветривания протекают на сравнительно небольших глубинах от поверхности, обычно захватывая десятки, реже сотни метров верхнего слоя земной коры.

При физическом выветривании происходит растрескивание и дробление горной породы на обломки различного размера. Выделяют температурное, морозное и солевое выветривание. При температурном выветривании вследствие резкого суточного колебания температур происходит попеременное нагревание (расширение) и охлаждение (сжатие) пород, неравномерные на поверхности и внутри породы, что приводит к возникновению в ней напряжений, вследствие которых порода растрескивается и шелушится (десквамация) [38].

Химическое выветривание приводит к изменению первичного состава минералов из горных пород, к образованию новых вторичных соединений; оно связано с климатом и происходит под действием воды, свободного кислорода, углекислого газа и органических кислот. Скорость химического выветривания интенсивно возрастает во влажном и жарком климате, а в холодном (арктическом) и аридном климате – резко падает, ограничиваясь физическим выветриванием [36-37].

Основные реакции, протекающие при химическом выветривании, это – окисление, гидратация, растворение и гидролиз. Окисление выражается переходом закисных низко валентных соединений в окисные высоко-валентные соединения, например, переход магнетита в гематит, пирита в лимонит. В последнем случае происходит не только окисление, но и гидратация (поглощение кристаллизационной воды) [34-35].

Органическое выветривание выражается в преобразовании горных пород растениями и животными. Корни растений, проникающие в породу по трещинам и порам, кроме физического разрушения породы, извлекают из нее необходимые для жизнедеятельности минеральные вещества (K, P, S, Ca, Na, Mg, Fe, Al, Si и др.), а после отмирания разлагаются на органические кислоты, которые усиливают активность химических процессов (растворение и гидролиз) и превращаются в новые минеральные соединения.

Таким образом, можно видеть, что породы, слагающие земную кору, могут обогащать природные воды ионами, главным образом в результате двух процессов: процессов выветривания изверженных и образовавшихся из них обломочных пород, распад которых протекает, хотя и медленно, но непрерывно; процессов растворения солей, находящихся в осадочных породах [32, 33].

Роль почвы как фактора формирования химического состава стока неоднократно подчеркивалось Б.Б. Польшовым, отмечавшим, что «...питание рек минеральными элементами находится в прямой зависимости от процессов образования, развития и режима почв...».

Вода, фильтруясь через почву, выщелачивает растворимые ее части, изменяя свой состав в направлении: 1) увеличения содержания ионов; 2) изменения содержания растворенных газов; 3) увеличения содержания органического вещества. Если

вода фильтруется через бедные солями торфяно-тундровые или болотистые почвы, то она обогащается большим количеством органических веществ и лишь в очень малой мере ионами. Значительно больше обогащают ионами воду черноземные и каштановые почвы, не говоря уже о солонцеватых почвах [22].

1.3.2.2 Влияние климатических условий и гидрологического фактора

Из факторов, косвенно воздействующих на химический состав природных вод, наиболее важную роль играет климат, создающий общий фон, где наблюдаются процессы, влияющие на формирование состава воды. Поэтому химические и физико-химические процессы в той или иной мере зависят от климатических условий.

Климатические условия определяют тип почвы. На севере, например, развиты торфянисто-тундровые, болотные и подзолистые почвы, хорошо промытые большим количеством выпадающих осадков; поверхностные воды в этих условиях обычно мало минерализованы (и обладают меньшей способностью вымывать металлы, содержащиеся в породе). В засушливых же районах широко развиты каштановые почвы, сероземы и буроземы, характеризующиеся значительным содержанием легко растворимых соединений [35-38].

Состав воды рек зависит от наступления половодья, от характера их питания (атмосферное, подземное, ледниковое) и от наличия стока с залесенных водосборов. Ионный состав водоема будет изменяться под влиянием приточных вод, обладающих различным химическим составом, перемешивания с глубинными водами, подтока грунтовых вод, наличия течений, неравномерности температурного нагрева отдельных частей водоема.

Таким образом, изменения, происходящие в течение года в характере питания, инсоляции, величине испарения, интенсивности биологических процессов и выпадении осадков, создают непрерывное изменение химического состава воды во времени – в течение года. Степень этого изменения

у различных водоемов зависит от их размера и ряда других условий, сказываясь, например, очень медленно у глубоко залегающих подземных вод и быстро у небольших поверхностных природных водоемов [39, 40].

1.3.2.3 Антропогенный фактор

Различие между неблагоприятными природными и антропогенными факторами с практической точки зрения состоит в возможности влияния на сами источники (причины) таких факторов. Природные факторы обычно действуют независимо от желаний людей, и исключить их возникновение, как правило, не удастся. Тем не менее, вполне реально предотвращать вредные последствия их локального действия.

В зависимости от характера проводимых мероприятий борьба с антропогенными факторами в основном может подразделяться на три направления [41-43].

Прямые природоохранные мероприятия включают традиционные способы борьбы с отходами (возведение очистных сооружений, фильтров, организация свалок и т. д.). Они представляют наименее эффективное направление в силу того, что они

являются борьбой не с причинами, а со следствиями загрязнений окружающей среды.

Развитие малоотходных и ресурсосберегающих технологий, напротив, подразумевает борьбу с причинами загрязнения природных объектов, то есть обеспечение условий, при которых отходы практически не образуются. Это более сложное направление, требующее достаточно высокого уровня развития науки и эффективной системы внедрения ее результатов.

Альтернативные направления подразумевают переориентацию экономики страны на минимальное потребление природных ресурсов, то есть на превалирование перерабатывающих отраслей над добывающими, на возможно более глубокую переработку природных материалов, на экспорт изделий, а не сырья. К этому следует добавить необходимость осторожного отношения к освоению новых территорий, являющихся ареалами определенной флоры и фауны. Как показывают исследования экологов, необоснованное освоение новых территорий является для животного мира даже более опасным фактором, чем браконьерство [44-46].

В целом альтернативное направление является наиболее эффективным, но и наиболее сложным направлением, так как оно подразумевает не отдельные удачные проекты, а достижение высокого технического уровня страны в целом.

1.4 Процессы превращения и распределения тяжелых металлов в водных экосистемах

Тяжелые металлы, поступившие в водную среду, немедленно вовлекаются в цепь разнообразных перемещений и превращений под влиянием многочисленных факторов. В водной экосистеме могут наблюдаться следующие процессы: физические (механическое перемешивание, осаждение, адсорбция и десорбция, улетучивание, фотолиз); химические (диссоциации, гидролиз, комплексообразование, окислительно-восстановительные реакции); биологические (поглощение живыми организмами, разрушение и превращение с участием ферментов и метаболитов), геологические (накопление в донных осадках и породообразование).

Металлы в растворимой фракции могут находиться в виде гидратированных ионов, неорганических и органических соединений и комплексов, в том числе, с хелатообразователями, гуминовыми, фульвовыми кислотами, присутствующими в природных водах. Основная часть связанного вещества переходит в донные осадки, в результате чего донные грунты часто содержат необычайно высокие уровни загрязняющих веществ, в то время как их концентрация в воде может не быть повышенной.

На рисунке 1 приведен пример миграции металлов, поступающих со стоками, в экосистеме водного объекта [47-49].

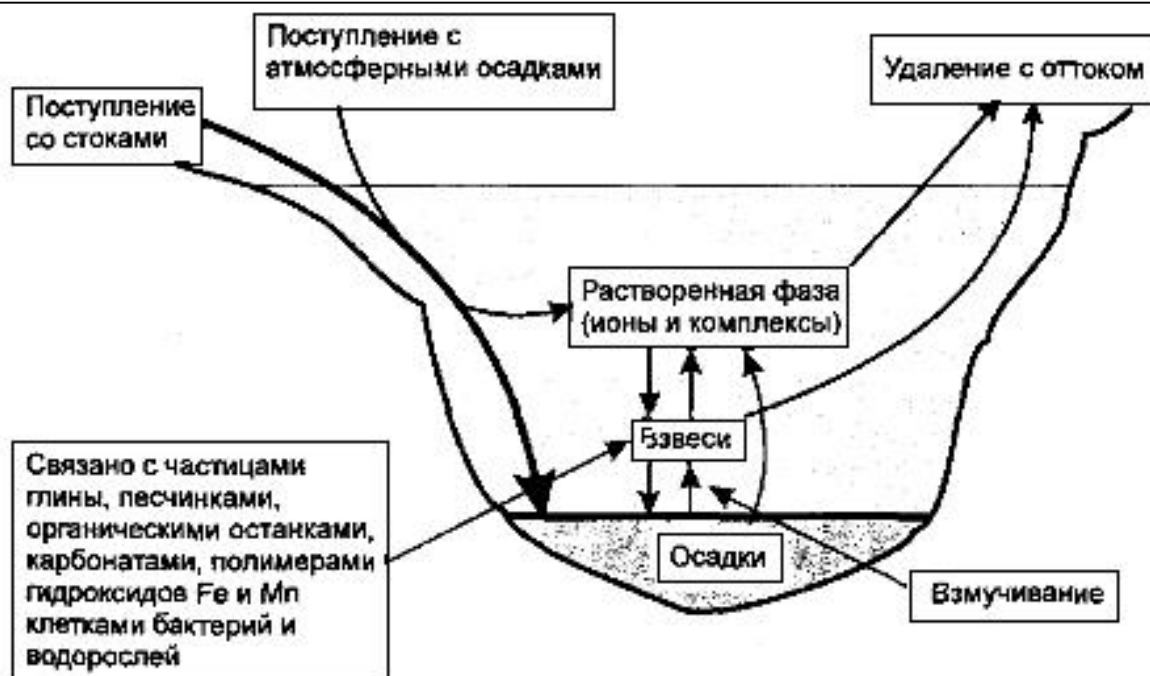


Рис. 1. Пример миграции металлов

1.4.1 Влияние рН среды, минерализации воды и температуры на миграцию тяжелых металлов в водных объектах

Тяжелые являются специфичными загрязняющими веществами, относящимися к классу консервативных веществ, которые не покидают водные экосистемы, а под воздействием факторов окружающей среды способны изменять форму своего нахождения в ней. Согласно классификации миграционных процессов, ТМ свойственна физико-химическая миграция, обусловленная воздействием физико-химических факторов, к которым относятся рН среды, минерализация воды, температурный режим [50]. Влияние рН среды на миграцию элементов в водной среде выражается в том, что этот фактор контролирует осаждение ТМ из растворов, коагуляцию коллоидов, подвижность металлов. Миграция металлов в растворенной форме по компонентам водных экосистем может происходить в виде гидратированных катионов или, в случае переходных металлов, в составе гидратированных анионов. В зависимости от формы нахождения (катионная или анионная) концентрация металлов в растворе при варьировании рН среды может изменяться по-разному.

В водных экосистемах с уменьшением рН среды происходит десорбция катионных форм металлов с поверхности твердых частиц взвешенного вещества или донных отложений и поступление их в воду. При увеличении рН среды до определенной величины растворенные катионные формы металлов адсорбируются на твердых частицах взвеси или осаждаются в их составе. При дальнейшем увеличении рН среды за счет образования гидросокомплексов растворимость металлов может вновь возрастать. Однако такие высокие значения рН среды, при которых растворимость катионных форм металлов может вновь расти, в незагрязненных и умеренно загрязненных водных экосистемах обычно не достигаются.

В отличие от катионных форм растворимость и миграция в воду анионных форм металлов имеет противоположно направленную зависимость от изменения рН среды

– при увеличении рН происходит растворимость, а в кислой среде анионные формы металлов активно сорбируются или осаждаются в донных отложениях [51].

Присутствие комплексообразователей может существенно влиять на характер миграции металлов в природных водах в зависимости от рН среды. По мнению большинства авторов, увеличение содержания растворенных форм металлов по мере повышения минерализации обусловлено образованием прочных комплексных соединений с минеральной составляющей вод, что приводит к удерживанию металлов в водной толще и активизации процессов десорбции их подвижных форм с поверхности донных отложений [52].

Доминирующая роль минеральной составляющей вод в образовании комплексных соединений с ТМ выявлена в водоемах с низким содержанием РОВ. В исследованиях форм миграции цинка в природных водах с низким содержанием РОВ установлено преобладание карбонатных и гидрокарбонатных соединений цинка, соотношение которых контролируется рН среды [53].

Влияние температурного режима водоемов на перемещение, перераспределение химических элементов в водной среде выражается в том, что с ее повышением увеличивается миграционная способность элементов, находящихся в растворах, повышается скорость химических реакций и физической десорбции веществ [54].

2. ОБЗОР ИСПОЛЬЗУЕМЫХ МЕТОДИК

2.1 Приборы и материалы

Рентгенофлуоресцентный анализ золы и твёрдых проб (ДО и почв) выполнен на спектрометре Rigaku Supermini. Производитель: Rigaku Corporation, Япония. Рентгенофлуоресцентный анализ производили в атмосфере гелия, в элементном диапазоне F-U. Полученные значения нормализованы к детектированным элементам.

Концентрации веществ определяли при помощи вольтамперометрического анализатора «Экотест-ВА» с использованием электрохимического датчика «Модуль ЕМ-04» с вращающимся углесталловым дисковым электродом. Для удаления органических веществ применяли фотолизную камеру «ФК-12М». Мешающее влияние ионов устраняли их адсорбцией на концентрирующем патроне «ДИАПАК-ИДК».

Реактивы, использованные для проведения анализа, имеют квалификацию не ниже ХЧ, со сроками годности, истекающими не ранее января 2017 г.

2.2 Методики определения массовой концентрации ионов в питьевых, природных и очищенных сточных вод

2.2.1 Методика определения массовой концентрации ионов меди, свинца, кадмия и цинка в питьевых, минеральных, природных, морских и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии.

Настоящая методика (метод) измерений предназначена для выполнения измерений массовых концентраций меди, свинца, кадмия, цинка, методом инверсионной вольтамперометрии.

Мешающее влияние взвешенных частиц удаляют фильтрованием. Органические вещества удаляют фотохимическим окислением проб с использованием фотолизной камеры. Мешающее влияние меди при определении ионов Zn (II) устраняют предварительным удалением ионы Cu(II) из раствора анализируемой пробы, путем их сорбции на концентрирующем патроне.

Анализ выполнен в соответствии с рекомендациями источника [1].

2.2.2 Методика определения массовой концентрации ионов кобальта и никеля в питьевых, минеральных, природных, морских и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии.

Методика основана на проведении инверсионного вольтамперометрического измерения ионов никеля, кобальта, по 3-х электродной схеме измерения на углесталловом вращающемся дисковом электроде с использованием вольтамперометрического анализатора «Экотест-ВА» в предварительно подготовленных пробах воды.

Определение никеля и кобальта основано на адсорбционном концентрировании диметилглиоксиматных комплексов на поверхности рабочего электрода. Аналитическим сигналом является ток пика катодного восстановления адсорбированных комплексов. Мешающее влияние взвешенных частиц удаляют фильтрованием. Ор-

ганические вещества удаляют фотохимическим окислением проб с использованием фотолизной камеры «ФК-12М».

Анализ выполнен в соответствии с рекомендациями источника [1].

2.2.3 Методика определения массовой концентрации ионов мышьяка в питьевых, природных, и сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии.

Методика основана на проведении инверсионного вольтамперометрического измерения ионов мышьяка, по 3-х электродной схеме измерения на золотом вращающемся дисковом электроде с использованием вольтамперометрического анализатора “Экотест-ВА” в предварительно подготовленных пробах воды. As^{3+} накапливают в виде As^0 на золотом электроде в течение заданного времени накопления. Аналитический сигнал получают в результате электрохимической реакции $As^0 \rightleftharpoons As^{3+}$.

Анализ выполнен в соответствии с рекомендациями источников [2, 3].

2.2.4 Методика измерения массовой концентрации неорганических анионов: хлорид-, нитрит-, сульфат-, нитрат-, фторид-, фосфат-ионов (в форме растворенных ортофосфатов) в пробах природных, питьевых и очищенных сточных вод методом капиллярного электрофореза.

Определения массовой концентрации проводились и использованием системы капиллярного электрофореза «Капель» с отрицательной полярностью источника высокого напряжения (внутренний диаметр капилляра 75 мкм, полная длина капилляра 60 см, эффективная длина 50 см). Буферный рабочий раствор состава: 7 мМ CrO_3 , 20 мМ ДЭА, 2 мМ ЦТА-Br. Длина волны детектирования 254 нм.

Анализ выполнен в соответствии с рекомендациями источника [4].

2.2.5 Методика определения массовой концентрации общего железа(II) и (III) в природных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой.

Фотометрический метод определения массовой концентрации общего железа основан на образовании сульфосалициловой кислотой или ее натриевой солью с солями железа окрашенных комплексных соединений, причем в слабокислой среде сульфосалициловая кислота реагирует только с солями железа(III) (красное окрашивание), а в слабощелочной среде – с солями железа(II) и (III) (желтое окрашивание). Оптическую плотность окрашенного комплекса для железа общего измеряют при длине волны $\lambda = 425$ нм, для железа(3+), при длине волны $\lambda = 500$ нм.

Анализ выполнен в соответствии с рекомендациями источника [5].

2.2.6 Методика определения ХПК, перманганатной окисляемости, сухого и прокалённого остатка, содержания взвешенных веществ.

ХПК в пробах воды определяли титриметрическим способом по методике, изложенной в источнике [6].

Перманганатную окисляемость в пробах воды определили титриметрическим способом по методике, изложенной в источнике [7].

Массовую концентрацию сухого и прокалённого остатка в пробах воды измеряли гравиметрическим способом по методике, изложенной в источнике [8].

Содержание взвешенных веществ в пробах воды определили гравиметрическим способом по методике, изложенной в источнике [9].

2.2.7 Методика определения элементного состава в образцах почв, ДО и вегетативных органов растений.

Образцы почв, ДО и вегетативных органов растений (образцы вегетативных органов растений были предоставлены Заказчиком) в воздушно-сухом состоянии массой 2,00 г озоляли нагреванием в муфельной печи при температуре 500 ± 10 °С в атмосфере воздуха (без принудительной продувки) в течение 30 минут (после нагрева до заданной температуры). Охлаждение проводили в эксикаторе над безводным хлоридом кальция, корректируя давление внутри эксикатора при помощи хлоркальциевой трубки. Полученную золу запрессовывали в таблетки (без добавления связующих) и выполнили волно-дисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ в соответствии с методикой, изложенной в инструкции по эксплуатации к прибору [10].

3. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Использование водных объектов на различные нужды определяется качеством воды водоёма. Длительное использование воды поверхностных водоёмов приводит к изменению их качественных характеристик в результате сброса вод различного происхождения и состава, что нарушает естественные водные экосистемы. Водоёмы теряют способность к самоочищению, становятся малопригодными для различных видов хозяйственного применения. Среди факторов, обуславливающих самоочищение водоёмов, первостепенное значение имеют разбавление, растворение и перемешивание поступающих загрязнителей. Для сохранения самоочищающей способности воды необходимо более чем десятикратное разбавление стоков чистой водой.

Река Сак-Элга является притоком реки Миасс, сток которой зарегулирован Аргазинским и Шершневым водохранилищами. Основным назначением Аргазинского и Шершневого гидроузлов является обеспечение водоснабжения г. Челябинска и Челябинского промышленного узла.

С целью определения влияния стока р. Сак-Элга на качество воды Аргазинского и Шершневого гидроузлов был проведен анализ различных факторов, оказывающих влияние на качество воды р. Сак-Элга

Объектом исследования являлись пробы воды, донных отложений и грунтов прибрежной зоны в характерных точках: точка 1 – Рыжий ручей; точка 2 – р. Сак-Элга, до впадения Рыжего ручья; точка 3 – р. Сак-Элга после впадения Рыжего ручья; точка 4 – р. Сак-Элга в районе планируемой гидробатонической площадки; точка 5а – пруд-накопитель в устье р. Сак-Элги; точка 6 – р. Миасс до впадения в него р. Сак-Элги; точка 7 – р. Сак-Элга до Богородского пруда; точка 8 – р. Миасс до плотины (см. рис. 3.2).



Рисунок 3.2. Схема расположения точек отбора проб

3.1. Исследование процесса разбавления

Расположение отработанных отвалов и шламоотстойников на водосборной территории в течение продолжительного времени способствует образованию техногенных ручьев, сбрасывающих свои воды в существующие природные водотоки. Как правило, техногенные ручьи представляют собой воды, содержащие различные загрязнения, в том числе и ионы тяжелых металлов. При поступлении вод таких ручьев в природные водоемы и водотоки они будут являться основными поставщиками загрязняющих веществ и приводить к загрязнению. Такую ситуацию можно рассматривать, как сброс производственных сточных вод в водоем, и в этом случае, для сохранения качества воды водоема-приемника, следует определить необходимую степень разбавления сточных вод водой водоема. В природных условиях соотношение между расходом воды Техногенного ручья и расходом реки составляет 1: (10 – 13) в зависимости от времени года.

Для оценки интенсивности процессов разбавления, происходящих при смешении вод различного качества в данных условиях, были проведены следующие эксперименты.

Отбор проб воды и донных отложений реки и Техногенного ручья осуществляли в 3 контрольных точках (створах): 1 точка находилась за пределами участка потенциального воздействия (№ 2) и 2 точки (створ непосредственно на техногенном ручье №1 и вторая – створ на реке после слияния Техногенного ручья и реки № 3) в пределах техногеннонарушенной территории. Химический состав проб воды в контрольных точках представлен в табл. 3.1, донных отложений – табл. 3.2.

Пробы: точка 1 – Рыжий ручей; точка 2 – р.Сак-Элга, до впадения Рыжего ручья; точка 3 – р. Сак-Элга после впадения Рыжего ручья

Таблица 3.1 – Химический состав проб воды контрольных точек

№ п/п	Определяемая характеристика	Точка 1	Точка 2	Точка 3
1	рН	2,93	6,51	5,40
2	Растворенный кислород, мгО ₂ /дм ³	–	8,5	8,8
3	Биохимическое потребление кислорода (БПК ₅), мгО ₂ /дм ³	–	1,4	0,75
4	Нефтепродукты	0,048	0,02	0,054
5	Химическое потребление кислорода (ХПК), мгО ₂ /дм ³	118,0 (103,0)	51,0	35,0
6	Взвешенные вещества, мг/дм ³	1256,7	23,0	94,0
7	Окисляемость перманганатная	100,016	5,038	7,520
8	Сухой остаток, мг/дм ³	5775	149	214
9	Зольность, мг/дм ³	544	25	29
10	Cl ⁻ , мг/дм ³	26,15	1,17	7,41
11	NO ₂ ⁻ , мг/дм ³	0,00	0,00	0,00
12	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	4485,00	16,05	124,20
13	NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	12,09	1,35	1,77
14	F ⁻ , мг/дм ³	0,353	0,063	0,141
15	PO ₄ ³⁻ , мг/дм ³	0,020	0,045	0,006
16	Zn ²⁺ , мг/дм ³	39,900	1,570	1,700
17	Cd ²⁺ , мг/дм ³	0,1940	0,0020	0,0070
18	Pb ²⁺ , мг/дм ³	0,0120	0,0002	0,0102
19	Ni ²⁺ , мг/дм ³	–	0,0040	0,0222
20	Co ²⁺ , мг/дм ³	2,55	1,35	1,23
21	Cu ²⁺ , мг/дм ³	99,240	0,195	0,397
22	Fe ³⁺ , мг/дм ³	366,60	0,68	4,72
23	As(общ), мг/дм ³	2,61	0,013	0,001

Таблица 3.2 – Элементный состав донных отложений контрольных точек, масс. %

№	Химический элемент	Точка 2	Точка 3
1	Na	0,7482	0,3376
2	Mg	3,2218	7,9857
3	Al	11,5369	7,1411
4	Si	42,01	38,9689
5	P	1,0726	0,8661
6	S	1,1529	3,2695
7	Cl	0,0266	0
8	K	3,6778	2,1081
9	Ca	7,8509	5,5211
10	Ti	1,4391	0,5681
11	Cr	0,4945	0,4368
12	V	0	0
13	Mn	0,2965	0,2203
14	Fe	25,6065	30,119
15	Ni	0,132	0,1819
16	Cu	0,4324	0,5035
17	Zn	0,174	0,5694
18	As	0	0,1457
19	Rb	0	0
20	Sr	0,1273	0,0955
21	Y	0	0
22	Ba	0	0,9617
23	Pm	0	0
24	Pb	0	0
25	Zr	0	0

Считается, что для сохранения качественных характеристик и самоочищающей способности воды необходимо более чем десятикратное разбавление стоков и перемешивание поступающих загрязнителей.

Для определения степени влияния качества воды Техногенного ручья при смешивании с водой реки был проведен ряд экспериментов. Анализировалось распределение стока в расчетных створах при 50% обеспеченности реки и Рыжего ручья. В этом случае существующее соотношение расходов реки и техногенного ручья составляет 13:1.

1) Изменение рН при разбавлении воды (без участия донных отложений)

Пробы воды реки контрольной точки, находящейся на территории минимальной антропогенной нагрузки (№ 1) разбавляли пробами воды Техногенного ручья в раз-

личной пропорции. Полученные данные изменения величины рН представлены в табл. 3.3 и рис. 3.1.

Таблица 3.3 – Изменение величины рН при разбавлении

Исходная характеристика		Степень разбавления (Vрека:Vручей)	1:5	1:1	1:2	1:3	1:3	1:4
Ручей	2,77	Смешанная проба	3,1	3,3	4,4	5,7	6,0	6,0
Река	6,85 (6,94)		7	6	8	9	2	7

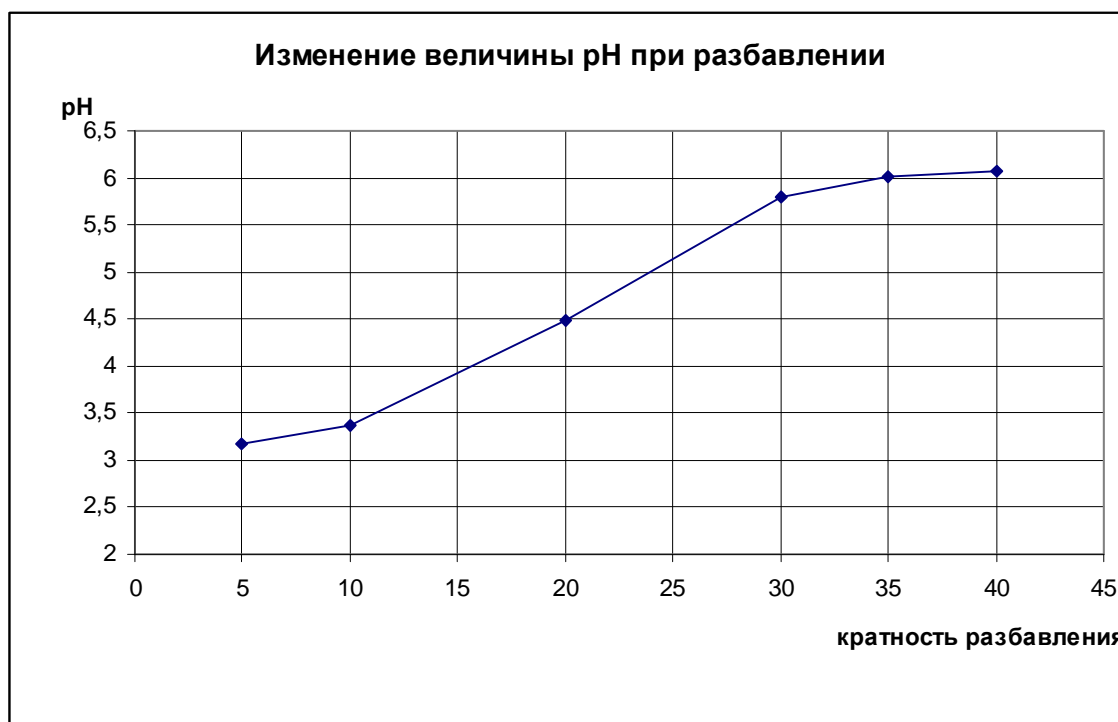


Рисунок 3.1. Изменение рН воды реки при разбавлении водой Техногенного ручья

Из представленных данных следует, что для поддержания характеристики воды по рН на уровне 5,5 – 6,0 расход воды реки должен обеспечить более чем 30-кратное разбавление воды Техногенного ручья.

2) Изменение рН при разбавлении воды в присутствии донных отложений

Эксперимент проводили в стационарных условиях. Пробы воды и донных отложений (контрольная точка № 5) подвергали разбавлению в различных пропорциях. Эксперимент проводили в двух вариантах: в одном случае в качестве разбавителя выступала вода реки (рН= 3,88), в другом – добавляли отстаиваемую водопровод-

ную воду (рН=7,43), имитируя поступление дождевого стока с чистой территории. Количество донных отложений составляло 50 г., объем исходной (речной) воды – 50 мл.

Разбавление проводили в двух пропорциях – 1:1 и 1:3, время контакта составляло 24 час, 48 час.

Полученные результаты представлены в табл. 3.4 на рис. 3.2.

Таблица 3.4 – Изменение величины рН при разбавлении

№ образца	Разбавление, мл (пропорции)	Величина рН		
		Исходное	24 час	48 час
1-1	50 (1:1)	2,22	2,31	2,14
1-2	150 (1:3)	2,50	2,55	2,35
2-1	50 (1:1)	2,22	2,29	2,13
2-2	150 (1:3)	2,53	2,49	2,38

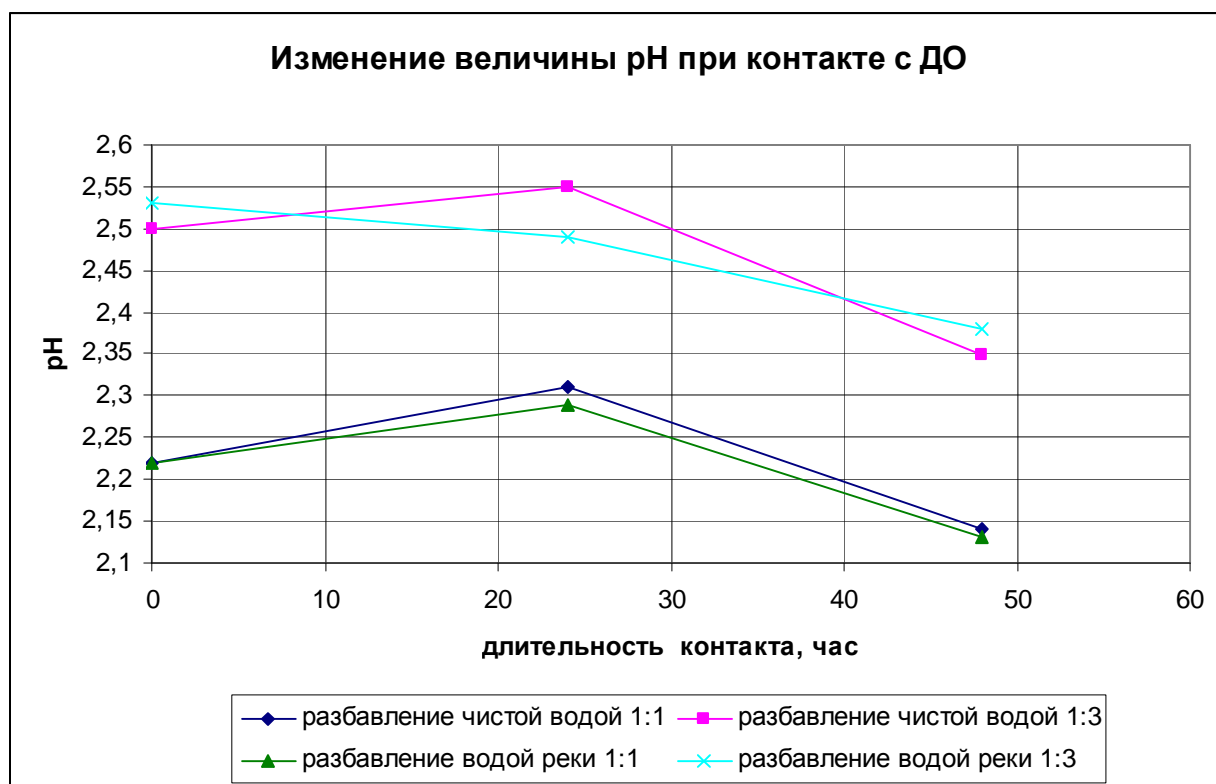


Рисунок 3.2. Изменение рН при разбавлении при контакте с донными отложениями

Полученные данные изменения величины рН в процессе разбавления и увеличения времени контакта воды с донными отложениями свидетельствуют, что раз-

бавление способствует повышению качества воды, причем влияние процесса выщелачивания до 24 час. проявляется незначительно. С увеличением времени отстаивания загрязнение воды за счет процесса выщелачивания из донных отложений начинает превалировать и значение величины рН соответствует исходной.

3.2. Исследование влияния грунтов береговой зоны на качество воды в реке

Известно, что донные отложения являются одним из показателей загрязненности водных объектов за счет аккумуляции загрязнений, поступающих в водоем. Техногенные отложения способствуют поступлению в водные объекты значительного количества частиц, имеющих состав и свойства, отличающиеся от природных компонентов как по составу, так и по свойствам.

Для оценки возможности выноса частиц грунта поверхностным талым и дождевым стоком и увеличением степени негативной нагрузки на реку были отобраны пробы почвы в районе контрольных точек № 1, № 3 (в 2,4 км ниже места впадения в неё Техногенного ручья) и № 4 (в 4,4 км ниже места впадения Техногенного ручья, в месте возможного разлива реки в период половодья).

В пробах почв определяли дисперсный состав частиц, кислотность, элементный состав.

Проведенный анализ кислотности почв (данные представлены в табл. 3.5) показывают высокий уровень закисленности почв – величина рН на всех контрольных точках колеблется в пределах 2,8 – 3,1 единиц. Пробы почв отбирали в пределах прибрежной полосы реки. Можно предположить, что при выпадении дождей и в период снеготаяния поверхностный сток с территорий, имеющих высокий уровень кислотности, за счет выщелачивания в процессе протекания по территории водосбора привносит дополнительный объём «кислой» воды, что способствует дальнейшему повышению кислотности воды в реке.

Таблица 3.5 – рН водной вытяжки почв

Контрольные точки	№ 1	№ 3	№ 4
рН	2,6 – 2,8	3,1	3,0

С целью определения возможности выноса частиц грунтов поверхностным стоком в работе проводили анализ дисперсного состава грунтов контрольных точек.

Исследования кинетики осаждения частиц грунта проводили в стационарных условиях. Пробы почв контрольных точек помещали в стеклянные сосуды и залива-

ли водой реки в данной точке. Исследования проводили в двух параллелях – все пробы подвергали перемешиванию в течение 2 часов, в период последующего отстаивания пробы делили на две части: для одной половины время последующего отстаивания составляло 2 часа, для другой – 24 часа. Дисперсный состав частиц почвы представлен в табл. 3.6, 3.7 и рис. 3.3.

Анализ полученных результатов показывает, что в т. 3 и 4 основная масса частиц представлена размерами 0,25 мм и менее (т. 3 более 50% и для т.4 более 80 %), частицы почвы в т. 1 характеризуются более широким диапазоном размеров – значительная масса частиц находится в пределах размеров 0,25 – 1,0 мм (до 90 %) и более 3 мм (8 – 9 %).

Элементный анализ частиц почв исходных образцов и образцов в процессе отстаивания показывает присутствие не только основных элементов, составляющих почвы (кремний, кальций, алюминий, магний), но и значительные концентрации (в пределах ~1,0 – 0,5 %) титана, меди, цинка, свинца (табл. 3.8). Элементный состав частиц почвы отражает преимущественное присутствие таких элементов, как кремний (30 – 60 %), железо (10 – 30 %); алюминий (5 – 10 %), магний (1 – 2%), что отвечает частицам песка (кремнезема), отмечается наличие также меди, цинка, титана, хрома, свинца в пределах 1 – 2 %, стронция – ~0,1 %. В процессе отстаивания (выщелачивания) отмечается изменение концентрации элементов в осажденном осадке – кремния, алюминия, кальция, железо и других обнаруженных элементов. Колебания в концентрациях элементов в процессе отстаивания характеризует не только неоднородность частиц по химическому составу, но и отражает скорость осаждения частиц в зависимости от размера, что и отражается в элементном составе.

В процессе отстаивания отмечено, что осаждение основной массы частиц почвы происходит (грунт т.т. 1 и 3) в течение первых двух часов (до 80 – 90 %), для частиц т. 4 наблюдается более медленное осаждение (40 – 50 %). Наличие мелкодисперсных частиц в воде отмечено и при 24 часах отстаивания – концентрация частиц составляет 0,1 – 0,03 мг/л.

В исследованиях отмечено, что в водотоках мелкодисперсные взвеси оказываются на участках, протяженность которых от места поступления в водоток загрязненных стоков (с учетом скорости осаждения частиц $W_{сп}$, глубины потока h и скорости течения u) на малых и средних реках может достигать нескольких десятков километров. Протяженность загрязненного участка речного русла L_c можно определить как

$$L_c = \frac{h}{W_{сп}} \cdot u .$$

Таким образом, вынос частиц грунта при снеготаянии и выпадения дождей может наблюдаться до устья реки (образование наносов, заиление).

Как правило, небольшие скорости течения воды не обладают способностью переноса частиц на значительные расстояния, вследствие чего смыв частиц грунтов с прибрежной зоны поверхностным стоком способствует образованию наносов. Небольшая глубина и невысокая скорость на отдельных участка реки при наличии частиц песка и других минеральных веществ будет способствовать образованию наносов на таких участках. Отмеченные в процессе отстаивания (выщелачивания) изменение концентрации элементов в осадженном осадке (кремния, алюминия, кальция, железо и других элементов) также способствуют изменению качества воды.

Одним из способов снижения поступления загрязняющих веществ в воду реки с поверхностным стоком является защита и укрепление береговой полосы. Применение габионов на участках береговой полосы, на которых наблюдается размыв реки и другие берегоразрушающие процессы, позволит не только уменьшить поступление загрязнений в водный объект, но и способствовать сохранению самоочищающей способности.



Рисунок 3.3 Дисперсный состав почв

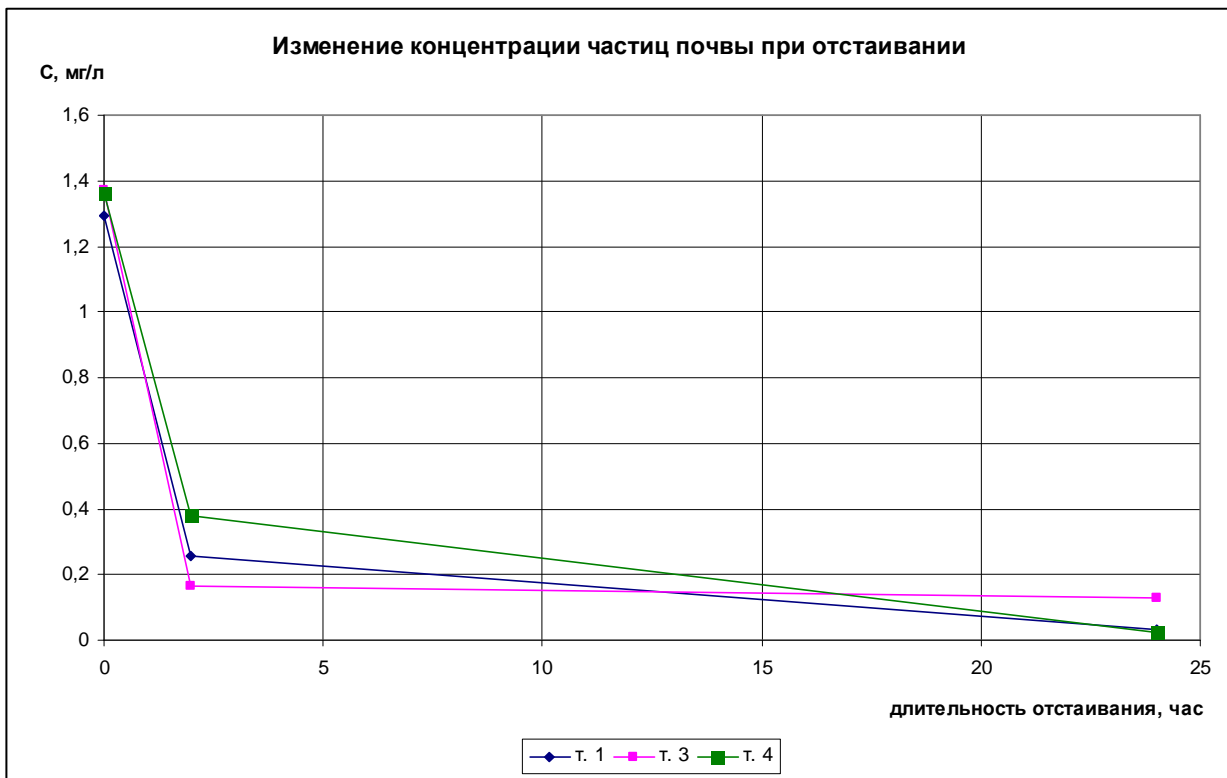


Рисунок 3.4 Изменение концентрации частиц почвы в воде при отстаивании

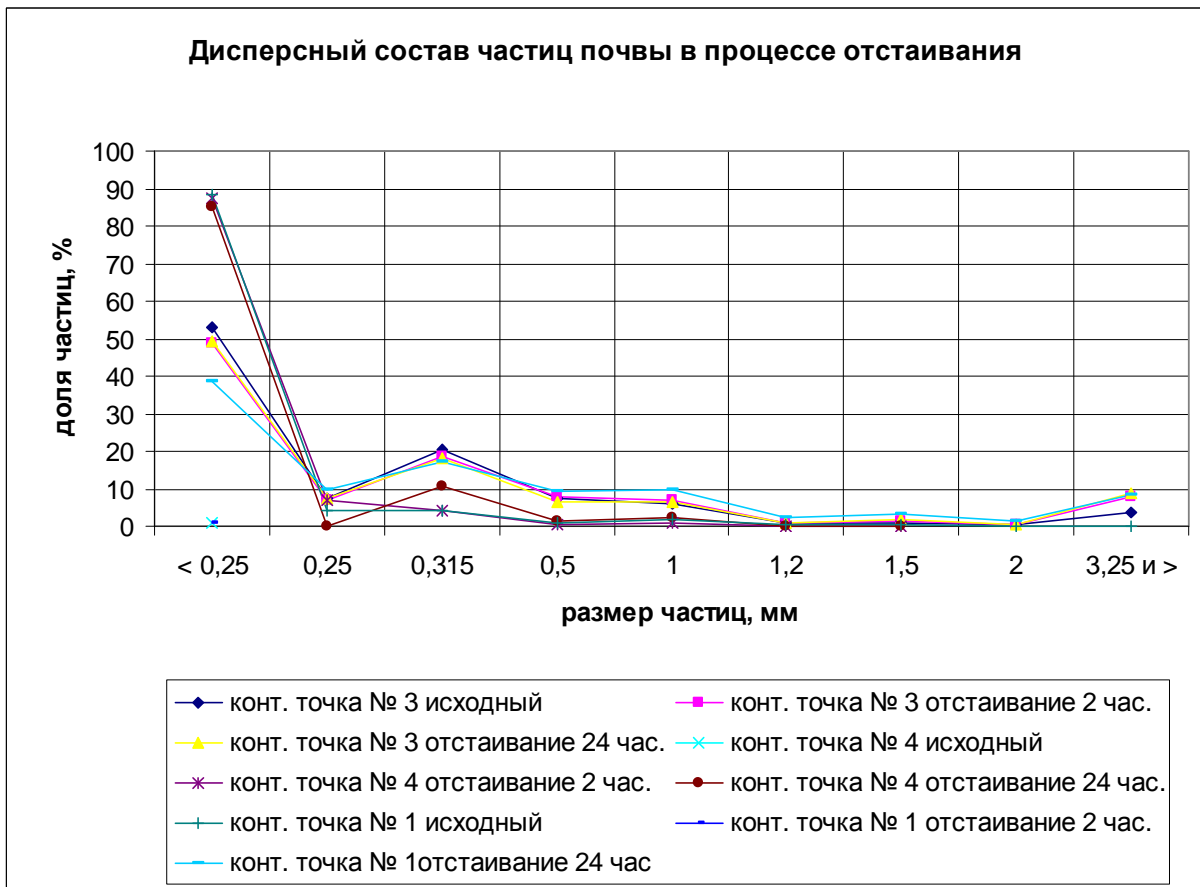


Рисунок 3.5 Дисперсный состав почвы в процессе отстаивания

Таблица 3.6 – Дисперсный состав частиц почвы (исходный и после смешивания)

№ точки	Вес сухого остатка, г	Размер частиц, мм (ситовой анализ) (весовая доля, г)								
		< 0,25	0,25	0,315	0,5	1	1,2	1,5	2	3,25 и >
3п	44,8	23,12	3,16	8,9	3,3	2,64	0,43	0,47	0,15	1,58
3п-1	84,96	41,33	5,82	15,74	6,65	6,05	0,92	1,08	0,38	6,72
3п-2	83,5	41,09	6,32	15,04	5,28	5,56	0,97	1,37	0,34	7,17
4п	60,03	51,59	4,11	2,43	0,36	0,42	0,1	0,04	–	–
4п-1	69,74	66,12	–	8,46	1,23	1,76	0,17		–	–
4п-2	68,76	60,53	2,81	2,72	0,49	1,36	0,24	0,23	0,05	0,03
1п	43,99	16,71	4,22	7,53	3,98	4,29	0,97	1,44	0,58	3,69
1п-1	80,38	32,24	7,34	12,7	6,41	7,72	1,71	2,47	1,18	8,28
1п-2	81,01	31,55	7,84	14,33	6,9	8,3	1,73	2,13	0,87	7,1

Таблица 3.7 – Изменение дисперсного состава частиц в процессе отстаивания

№ точки	Дисперсный состав частиц, %								
	< 0,25	0,25	0,315	0,5	1	1,2	1,5	2	3,25 и >
3п	52,85	7,24	20,34	7,54	6,03	0,98	1,07	0,34	3,61
3п-1	48,83	6,87	18,58	7,85	7,15	1,08	1,27	0,44	7,93
3п-2	49,45	7,62	18,08	6,35	6,68	1,16	1,64	0,4	8,62
4п	87,37	6,96	4,13	0,61	0,71	0,16	0,06		
4п-1	85,05	0,2	10,8	1,58	2,16	0,21	0		
4п-2	88,42	4,13	3,97	0,71	1,98	0,35	0,33	0,07	0,04
1п	38,49	9,74	17,34	9,16	9,88	2,23	3,32	1,33	8,51
1п-1	40,27	9,14	15,86	8,05	9,64	2,15	3,08	1,47	10,34
1п-2	39,07	9,7	17,76	8,54	10,27	2,16	2,64	1,07	8,79

Таблица 3.8 – Элементный состав почвы

№ п/п	Элемент	Содержание элементов, масс %								
		1	1-1	1-2	3	3-1	3-2	4	4-1	4-2
	Na									0.749
2	Mg	1.720	1.536	1.4676	0.492	0.560	0.4852	0.255	0.776	0.581
3	Al	8.305	8.802	8.702	2.438	4.092	4.0467	4.142	6.289	6.053
4	Si	38.72	41.23	40.81	17.24	22.67	23.6054	42.14	53.57	52.71
5	P	0.919	1.031	0.8584	0.451	0.595	0.48	0.664	0.971	0.970
6	S	2.496	1.892	1.8508	21.13	19.00	19.2728	7.107	9.336	9.473
7	Cl	0.051				0.025	1.8134			
8	K	2.766	3.178	3.1537	1.205	1.764	1.086	2.948	3.796	3.686
9	Ca	11.64	6.452	5.9266	4.401	1.227	0.433	10.85	1.734	1.737
10	Ti	1.949	2.197	1.9324		0.409	0.1328	0.773	0.542	0.646
11	Cr	0.351	0.381	0.2607	0.123	0.113	43.97	0.186	0.144	
12	V			0.0327						
13	Mn	0.414		0.339						
14	Fe	27.94	31.06	31.5765	45.94	44.90		15.11	12.40	12.22
15	Ni	0.108	0.122							
16	Cu	0.556	0.627	0.6694	0.259	0.281	0.2586	0.209	0.183	0.183
17	Zn	0.496	0.389	0.5284	0.285	0.222	0.3105	0.393	0.298	0.277
18	As				0.104	0.138	0.1547			0
19	Sr	0.163	0.160	0.1863	0.091	0.100	0.112	0.271	0.194	0.214
20	Ba	1.018		1.1378	5.828	3.893	3.6036	14.26	9.349	10.48

** Обозначение образцов;

1, 3, 4 – исходные образцы почв;

1-1, 3-1, 4-1 – образцы после отстаивания в течение 2-х часов;

1-2, 3-2, 4-2 – образцы после отстаивания в течение 2-х часов

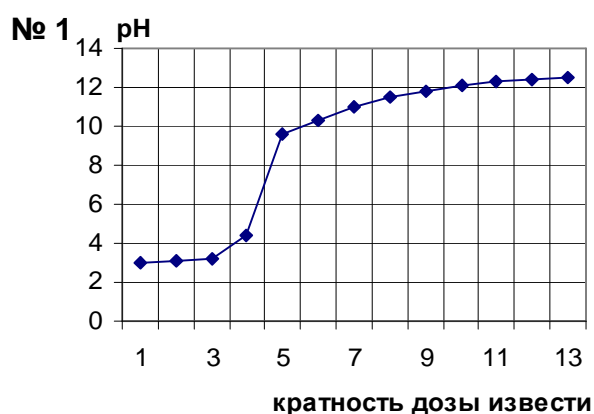
3.3. Исследование возможности снижения кислотности водосборной площади

Для устранения избыточного содержания кислоты из почвы используют известкование, для чего используют известьсодержащие вещества, такие как известковую или доломитовую муку, гашеную известь, молотый мел, торфяную и древесную золу. Наиболее популярными являются молотый известняк и гашеная известь.

Для снижения уровня кислотности почв на территории водосбора в работе был проведен следующий эксперимент. Пробы грунта подвергались подщелачиванию путем внесения гашеной извести. Пробы почв контрольных точек в количестве 50 г помещали в стеклянный стакан и добавляли гашеную известь при постоянном перемешивании, при этом одновременно определяли величину рН. Полученные данные представлены в табл. 3.9. и рис. 3.6.

Таблица 3.9 – Изменение кислотности почв при известковании

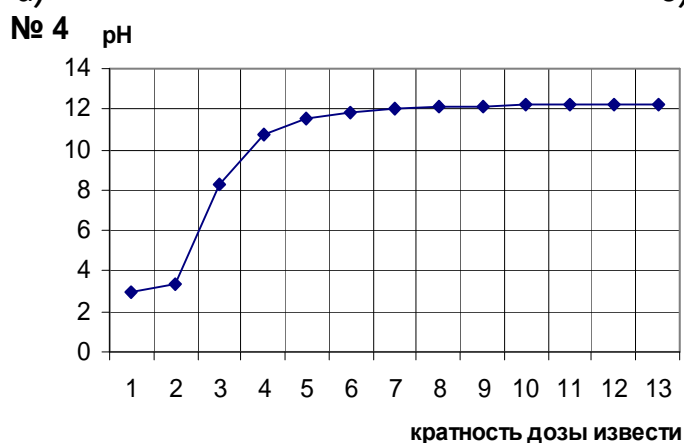
№	№1		№4		№3	
	Доза извести, г	pH	Доза извести, г	pH	Доза извести, г	pH
	0	3,0	0	2,91	0	2,65
1	0,2	3,08	0,2	3,37	0,2	2,63
2	0,05	3,2	0,05	8,25	0,2	9,66
3	0,05	4,45	0,05	10,75	0,05	10,69
4	0,05	9,64	0,05	11,51	0,05	11,25
5	0,05	10,28	0,05	11,84	0,05	11,65
6	0,05	10,98	0,05	12,01	0,05	11,8
7	0,05	11,55	0,05	12,09	0,05	11,96
8	0,05	11,82	0,05	12,14	0,05	12,19
9	0,05	12,12	0,05	12,18	0,05	12,3
10	0,05	12,28	0,05	12,2	0,05	12,4
11	0,05	12,45	0,05	12,21	0,05	12,46
12	0,05	12,5	0,05	12,21	0,05	12,53
13					0,05	12,6
14					0,05	12,63



а)



б)



в)

Рисунок 3.6 – Изменение кислотности почвы (pH) в зависимости от кратности дозы гашеной извести (кратность дозы извести составляет 0,05 г)

Полученные результаты свидетельствуют о резком переходе среды от кислой к щелочной – от значения рН 2,8 – 3.2 до величины 10,0 –11,0. Очевидно, процесс подщелачивания (внесение СаО в количестве 10 – 20 г на 1000 г почвы) приводит к протеканию реакций, характерны для щелочной среды.

Многочисленные исследования влияния донных отложений на водные системы отмечают, что аккумулируя тяжелые металлы, минеральные и органические вещества, донные отложения способствуют самоочищению водной среды. Самоочищающая способность водоемов связана с такими характеристиками, как степень дисперсности частиц донных отложений, содержание органического вещества, оксидов железа и марганца, наличием сообщества микроорганизмов.

Известно, чем сильнее изменяется состояние водной среды в пространстве или во времени, тем обычно большее влияние оказывается на микроорганизмы. Окислительно-восстановительный потенциал характеризует собой условия протекания в среде окислительных и восстановительных процессов, от которых зависят многие стороны жизнедеятельности гидробионтов особенно микроорганизмов.

На жизнедеятельность водных микроорганизмов оказывают солнечный свет, температура, течения, давления, активная реакция среды, растворенные газы (в первую очередь кислород) и соли. Изменение параметров окружающей среды обитания микроорганизмов по составу микроэлементов и активной реакции будет способствовать снижению самоочищающей способности. Поэтому предложения некоторых исследований для снижения закисленности воды некоторых водных объектов за счет нейтрализации почв водосборных территорий не обеспечит ожидаемого результата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено следующее.

1. Сохранение и поддержание качества воды реки Сак_Элга по величине рН на уровне 5,5 – 6,0 единиц расход воды реки должен обеспечить более чем 30-кратное разбавление воды Техногенного ручья.

2. Показано, что в процессе разбавления воды Рыжего ручья при контакте с донными отложениями в первые сутки отстаивания наблюдается повышению качества воды. Дальнейшее увеличением времени отстаивания процессы выщелачивания донных отложений начинает превалировать и значение величины рН соответствует исходной.

3. Грунты прибрежной полосы характеризуются величиной рН в пределах 2,8 – 3,1 единиц. Основная масса частиц представлена размерами 0,25 мм и менее (т. 3 более 50% и для т.4 более 80 %), частицы почвы в т. 1 характеризуются более широким диапазоном размеров – значительная масса частиц находится в пределах размеров 0,25 – 1,0 мм (до 90 %) и более 3 мм (8 – 9 %). В случае выноса частиц грунтов поверхностным стоком в реку возможно образование наносов на различных расстояниях по ходу воды за счет осаждения частиц различной дисперсности.

Элементный анализ частиц почв исходных образцов и образцов в процессе отстаивания показывает присутствие как основных элементов, составляющих почвы (кремний, кальций, алюминий, магний), но и наличие (в пределах ~1,0 – 0,5 %) титана, меди, цинка, свинца. Колебания в концентрациях элементов в процессе отстаивания характеризуют как неоднородность частиц по химическому составу, так и скорость осаждения частиц в зависимости от размера, что и отражается в элементном составе.

4. При контакте грунтов береговой полосы с водой реки в процессе отстаивания (выщелачивания) отмечено изменение концентрации элементов в осажденном осадке (кремния, алюминия, кальция, железо и других элементов), что способствуют изменению качества воды.

5. Предложен вариант снижения поступлений грунтов прибрежной полосы – защита и укрепление береговой полосы с помощью устройства габионов на участках береговой полосы, на которых возможны берегоразрушающие процессы.

6. Показано, что нейтрализация почв береговой зоны приводит к приводит к образованию щелочной среды (величина рН увеличивается до 10.0 – 11,0 единиц).

Изменение окислительно-восстановительного потенциала среды оказывает влияние на протекание окислительных и восстановительных процессов, от которых зависят жизнедеятельность гидробионтов, и следовательно, процессы самоочищения водоемов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. РД 52.24.609-2013. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов.
2. Байков, В.Н. Речная гидравлика и свойства русловых отложений на урбанизированных территориях / В.Н. Байков, В.А. Курочкина, Д.В. Писарев // Вестник МГСУ. – 2011. – № 2. – С. 221–227.
3. Курочкина, В.А. Формирование и экологические свойства русловых отложений в водотоках на урбанизированных территориях: автореф. дис. ... канд. техн. наук / В.А. Курочкина. – М., 2012. – 20 с.
4. Алешин, В.С. Теоретические и экспериментальные предпосылки процесса осаждения взвеси в низкотемпературной воде Эшкаконского водохранилища / В.С. Алешин, А.В. Алешин // Интернет-журнал «Науковедение». – 2013. – № 3. – http://elibrary.ru/item.asp?id=20194762&/2013_3/. (дата обращения: 05.12.2016).
5. Количественная и качественная оценка роли донных отложений в процессах формирования состава контактирующих с ними водных масс / Т.Н. Михеева, Г.Ф. Шайдулина, А.Н. Кутлиахметов и др. // Георесурсы. – 2012. – Вып. № 8 (50). – С. 51–56.
6. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Хроническое загрязнение пресноводных объектов по данным о накоплении пестицидов, нефтепродуктов и других токсичных веществ в донных отложениях / Водные ресурсы, 2007, т. 34, вып.3. - С.337-344.
7. Никаноров А.М., Страдомская А.Г. Проблемы нефтяного загрязнения пресноводных экосистем. - Ростов-на-Дону: Изд-во НОК, 2009. - 222 с.
8. Кленкин А.А., Корпакова И.Г., Павленко Л.Ф., Темердашев З.А. Экосистема Азовского моря: антропогенное загрязнение. ФГУП АзНИИРХ, Краснодар: ООО Просвещение, 2007. - 323 с.
9. Корпакова И.Г., Кпёнкин А.А., Конев Ю.В., Елецкий Б.Д., Каталевский Н.И., Павленко Л.Ф. Новый подход к оценке загрязнённости донных отложений Азовского моря // Экологический вестник научных центров ЧЭС. 2005, № 2. - С. 45-53.
10. Руководство по определению методом биотестирования токсичности воды, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. РЭФИА, НИА - Природа.- М., 2002. -118 с.
11. Немировская И.А. Углеводороды в океане (снег - вода – взвесь - донные осадки). - М.: Научный мир, 2004. - 328 с.
12. Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. – М. : Мир, 1987. – 140 с.

13. Третьякова Е.И., Папина Т.С. Особенности распределения тяжелых металлов по компонентам водоемов различной минерализации // Химия в интересах устойчивого развития. – 2000. – № 8. – С. 429-438.
14. Уильямс Ф. Металлы жизни. – М., 1975. – 233 с.
15. Морозов Н.П., Петухов С.А. Микроэлементы в промышленной ихтио-фауне Мирового океана. – М. : Агропромиздат, 1986. – 160 с.
16. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. – М. : Издательский дом «ОНИКС 21 век» : Мир, 2004. – 272 с.
17. Демина Л.Л. Формы миграции тяжелых металлов в океане. – М. : Наука, 1982. – С. 31-43.
18. Строганов Н.С. Токсичное загрязнение водоемов и деградация водных экосистем // Итоги науки и техники. Общая экология, биоценология, гидробиология. – М. : ВИНТИ, 1976. – Т. 3. – С. 5-47.
19. Головкин Н.А., Крайнова Л.С. Макро- и микроэлементный состав некоторых видов рыб Мирового океана // Рыбное хозяйство. – 1964. – № 4. – С 60-64.
20. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека (этиология, классификация, органопатология). – М. : Медицина, 1991. – 496 с.
21. Войнар О.А. Роль цинка в организме животных и человека // Микроэлементы в жизни растений и животных. – М. : Изд-во Академии наук СССР, 1952. – С. 572-579.
22. Добровольский В.В. Тяжелые металлы: загрязнение окружающей среды и глобальная геохимия // Тяжелые металлы в окружающей среде. – М. : МГУ, 1980. – С. 3-12.
24. Венчиков А.И. Микроэлементы и их роль в норме и патологии // Клиническая медицина. – 1960. – № 6. – С. 32-35.
25. Бершова О.И. Микроэлементы и почвенные микроорганизмы. – Киев : Наукова думка, 1967. – С. 32-39.
26. Грушко Я.М. Ядовитые металлы и их неорганические соединения в промышленных сточных водах. – М. : Медицина, 1972. – 176 с.
27. Sharp J.H. Size classes of organic carbon in sae water // Ibid. – 1973. – Vol. 18. – № 3. – P. 441-446.
28. Хейфец Л.Я., Осыка В.Ф., Максимович С.Г., Кабаненко Л.Ф. Связывание Cr(III) компонентами природных вод // Химия и технология воды. – 1991. – № 13. – С. 321-324
29. Слесарев В.И. Химия: основы химии живого. – СПб. : Химиздат, 2001. – 784 с.

30. Tjalve H., Stahl K. Effect of 5-Chloro-7-iodo-8hydroxy-quinoline (Clioquinol) on the Uptake and Distribution of Nickel, Zinc and Mercury in Mice // Acta pharmacol. et toxicol, 1984. – V. 55. – № 1. – P. 65-72
31. Алекин О.А. Основы гидрохимии. – Л. : Гидрометеиздат, 1970. – 442 с.
32. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Родюшкин И.В. Механизмы кругово-рота природных и антропогенно привнесенных металлов в поверхностных водах Арктического бассейна // Водные ресурсы. – 1998. – №25. – С. 231-243.
33. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Родюшкин И.В. Геохимическая миграция элементов в субарктическом водоеме (на примере озера Имандра). – Апатиты : Изд-во РАН, 1997. – 127 с.
34. Щербина, В.В. Основы геохимии. – М. : Недра, 1972. – 296 с.
35. Ронов, А.Б., Ярошевский А.А., Мигдисов А.А. Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. – М. : Наука, 1990. – 180 с.
36. Козлов Н.Е., Предовский А.А. Введение в геохимию. – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2005. – 127 с.
37. Барабанов В.Ф. Введение в экологическую геохимию. – СПб. : Изд-во «СПбГУ», 1994. – 143 с.
38. Ковальский В.В. Геохимическая экология – М. : Наука, 1974. – 269 с.
39. Вернадский В.И. Биосфера и ноосфера. – М. : Айрис-пресс, 2004. – 576 с.
40. Воскресенский В.В. Геохимия и геофизика биосферы. – Томск : Томский межвузовский центр дистанционного образования, 2001. – 149 с.
41. Небел Б. Наука об окружающей среде: В 2 т. / Б. Небел; пер. с англ. М.В. Зубкова, Д.А. Петелина, Т.И. Тарасовой, Н.О. Фоминой. – М. : Мир, 1993. – Т. 2. – 330 с.
42. Климов Е.С., Бузаева М.В., Подольская З.В., Давыдова О.А., Ваганова Е.С. и др. Ресурсосберегающая технология очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием гальваношламов // Тез. докл. I Международ. конф. РХО им. Д.И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности». – М., 2009. – С. 36-37.
43. Климов Е.С., Давыдова О.А., Бузаева М.В., Семёнов В.В., Подольская З.В., Ваганова Е.С., Шарифзянов Р.Б., Ваганов А.С. Экологическая безопасность ферритизированных гальваношламов // Безопасность жизнедеятельности. – 2010. – № 9. – С. 26-32.
44. Фюлленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию: пер. с нем. Очкина А.В. / под ред. К.Б. Заборенко. – М. : Мир, 1997. – 232 с.
45. Лукашев К. И., Лукашев О.В. Техногенез и геохимические изменения в окружающей среде. – Минск : Наука и техника, 1986. – 204 с.

46. Миллер Т. Жизнь в окружающей среде: пер. с англ. Алексеева Б.А. / под ред. Ягодина Г.А., В 3 т. – М. : Издательская группа «Прогресс», «Пангея», 1993. – Т. 1. – 256 с.; – Т. 2. – 336 с.
47. Филенко О.Ф., Михеева И.В. Основы водной токсикологии. – М. : Колос, 2007. – 144 с.
48. Никаноров А.М., Жулидов А.В., Биомониторинг металлов в пресно-водных экосистемах. – Л. : Гидрометеоиздат, 1991. – 323 с.
49. Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. – М. : Мир, 1982. – 350 с.
50. Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Родюшкин И.В. Механизмы круговорота природных и антропогенно привнесенных металлов в поверхностных водах Арктического бассейна // Водные ресурсы. – 1998. – №25. – С. 231-243.
51. Facca C., Pellegrino N., Ceoldo S., Tibaldo M., Sfriso A. Trophic Conditions in the Waters of the Venice Lagoon (Northern Adriatic Sea, Italy) // The Open Oceanography Journal. – 2011. – № 5. – P. 1-13.
52. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л. : Гидрометеоиздат, 1986. – 272 с.
53. Florence T.M., Batley G.E. Chemical speciation in natural waters // CRC Critical Rev. Anal. Chem. – 1980. – Vol. 9. – № 3. – P. 219-296.
54. Безуглова О.С., Орлов Д.С. Биогеохимия. – Ростов на/Д : «Феникс», 2000. – 320 с.