

Наталья Сергеевна ЛАРИНА —
профессор кафедры органической и экологической
химии, кандидат химических наук, доцент
nslarina@yandex.ru

Сергей Иванович ЛАРИН —
декан эколого-географического факультета,
кандидат географических наук, доцент

Светлана Геннадьевна БЕСПОМЕСТНЫХ —
студентка IV курса химического факультета

Тюменский государственный университет

УДК 504.45

К ВОПРОСУ О МЕТОДАХ ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА ВОД*

METHODS OF WATER QUALITY RATING

АННОТАЦИЯ. В статье приводятся результаты химического анализа вод и донных отложений некоторых пресных озер лесостепного Приишимья. Определены общие гидрохимические характеристики вод и произведена оценка их качества. Рассмотрено соотношение содержания металлов в воде и донных отложениях.

SUMMARY. The article includes the results of the chemical analysis of waters and sediments of some fresh lakes of the forest-steppe region near the Ishim river. Some common hydrochemical characteristics of waters and sediments are determined, the chemical compound of waters is investigated and the rating of their quality is made. The ratio of the concentration of metals in water and sediments is considered.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Пресные озера Приишимья, химический состав, донные отложения, тяжелые металлы.

KEY WORDS. Fresh lakes of the region near the Ishim river, Chemical composition, sediments, heavy metals.

Рациональное использование и охрана водных ресурсов — одна из важнейших проблем современности, решение которой невозможно без всестороннего исследования водоемов. Антропогенному вмешательству в большей степени подвержены поверхностные воды. Из-за ухудшения качества воды большинство водных объектов находит ограниченное применение. В связи с этим очевидна необходимость адекватной оценки состояния водной среды. Оценка качества вод — это представление о качестве воды и степени ее загрязненности, выраженное в условных или абсолютных единицах относительно количественных характеристик для определенного вида водопользования [1], [2], [3], [4]. Авторами были исследованы 24 озера лесостепного Приишимья, представляющие собой природные водоемы, расположенные в пределах водораздельной части правобережья р. Ишим. Из изученных озер только пять можно отнести к группе пресных (табл. 1),

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.» (№№ ГК 14.740.11.0641; 14.740.11.0299).

которые и будут рассмотрены в данной статье. Это озера Савино, Тарабарино, Станичное, Калмацкое и Безымянное.

Таблица 1

Результаты определения рН и электропроводности

Озеро	pH	ЭП, мкСм/см	Минерализация
Савино	8,20±0,46	864±17	пресные
Тарабарино	8,26±0,44	730±15	пресные
Станичное	8,03±0,46	584±12	пресные
Калмацкое	7,59±0,47	909±18	пресные
Безымянное	7,47±0,46	730±15	пресные

В образцах поверхностной и придонной воды, а также донных отложений данных озер были определены общие гидрохимические и биогенные показатели, содержание некоторых тяжелых металлов. По результатам определений сделана химико-экологическая оценка качества вод и выводы о круговороте тяжелых металлов в системе «вода — донные отложения». Для классификации вод исследуемых озер по химическому составу в них было определено содержание главных ионов. Все озера относятся к хлоридно-натриевой группе I типа [1].

Для оценки качества вод используют различные показатели [2], [3], [4], [5]. Классификация по эколого-санитарным показателям [2] представляет собой сумму гидрофизических и гидрохимических показателей, в которой выделяют 6 классов качества вод. По содержанию различных форм азота (аммонийного, нитратного, нитритного) качество вод исследуемых озер сильно варьировало от «чистой» до «предельно грязной» (табл. 2).

Основной вклад в загрязнение водоемов вносят нитрат-ионы. Главным источником накопления нитратов в поверхностных водах следует считать почвенный покров. Кроме того, повышенное содержание нитратного азота к концу лета может быть вызвано снижением потребности в нитрат-ионах как в биогенном элементе [1], [7]. По содержанию минерального фосфора можно судить о трофности водоемов. К мезотрофным относится оз. Безымянное, оз. Тарабарино, Калмацкое и Савино являются эвтрофными. Невысокое содержание фосфора в оз. Станичное говорит о его принадлежности к олиготрофным. Цветность воды в исследуемых озерах в целом не превышает ПДК для рыбохозяйственных водоемов, тем не менее, в некоторых озерах (Савино, Станичное) цветность достаточно высока, что может быть обусловлено наличием болотного питания. Мутность воды во всех озерах невелика, что создает благоприятные условия для разведения рыб.

Оценка *санитарно-гигиенических норм* и рыбохозяйственных норм водопользования строится на стандартах *предельно допустимых концентраций* (ПДК) химических веществ. Во всех озерах перманганатная окисляемость превышает как рыбохозяйственные, так и санитарно-гигиенические нормы водопользования. Содержание хлорид- и сульфат-ионов не превышает норму (кроме озера Станичное). Концентрация различных форм азота ниже предельно допустимой.

Таблица 2

Экологово-санитарная оценка озер

Озеро Показатели	Савино	Тара-Баркино	Станичное	Калмацкое	Безымянное					
NH ₄ ⁺ /N, мг/дм ³	0,06±0,02 0,03±0,01	1 1	0,19±0,07 0,14±0,05	II I	0,13±0,05 0,10±0,04	I II	0,06±0,02 0,03±0,01	I I	0,46±0,18 0,48±0,19	III III
NO ₃ ⁻ /N, мг/дм ³	1,59±0,32 4,86±0,73	IV VI	1,65±0,33 2,37±0,47	IV V	1,32±0,26 1,63±0,33	IV IV	2,97±0,59 3,46±0,52	V V	1,26±0,25 3,12±0,47	IV V
NO ₂ ⁻ /N, мг/дм ³	<0,02 0,03±0,01	I III	<0,02 <0,02	I I	<0,02 <0,02	I I	<0,02 <0,02	I I	<0,02 <0,02	I I
PO ₄ ³⁻ /P, мг/дм ³	0,16±0,02 0,24±0,04	III V	0,17±0,03 0,52±0,05	III III	<0,05 0,07±0,01	II II	0,17±0,03 0,23±0,03	III IV	0,08±0,01 0,19±0,03	II III
ПО, мгО/дм ³	7,5±0,91 9,2±1,08	II III	9,3±1,09 10,0±1,16	III III	13,4±2,84 17,0±3,56	IV V	6,23±0,78 9,31±1,09	II III	4,01±0,56 10,2±1,16	I III
Цветность, град. цв.	11,3±1,13 18,0±1,80	I I	14,9±1,49 14,5±1,45	I I	18,9±1,89 18,5±1,85	I I	11,2±1,12 11,3±1,13	I I	12,3±1,23 12,8±1,28	I I
Мутность, мг/дм ³	2,70±0,27 12,9±1,29	I I	3,67±0,37 3,43±0,34	I I	1,20±0,12 5,90±0,59	I I	2,07±0,21 2,73±0,27	I I	0,95±0,10 4,45±0,45	I I
X _{Ф/x}	11,0 24,4	II III	6,03 9,68	II II	6,11 9,13	II II	11,2 13,7	II II	6,19 14,7	II II
X _{ЭВТ}	13,0 21,0	III IV	14,0 49,0	III V	0,67 2,33	II II	14,0 20,0	III IV	3,33 10,6	II III

Примечание: в числителе — содержание в поверхностном слое, в знаменателе — содержание в придонном слое. I — чистая, II — удовлетворительной чистоты, III — умеренно загрязненная, IV — сильно загрязненная, V — весьма загрязненная, VI — предельно грязная. X_{Ф/x} — физико-химический индекс загрязнения; X_{ЭВТ} — индекс эвтрофирования водоема.

Таблица 3

Оценка по эколого-токсикологическим показателям

Озеро	Токсические вещества												
	Cu, мкг/дм ³	Pb, мкг/дм ³	Zn, мкг/дм ³	Cd, мкг/дм ³	Fe, мг/дм ³	Mn, мг/дм ³	Xtoks	1	2	1	2		
Савино 163,5±6,6 169±17,2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	
	VI	16,2±2,42 12,0±1,72	VII	<10,0 <10,0	1	3,58±6,66 0,56±0,17	IV	0,11±0,02 0,56±0,17	II	0,10±0,04 1,57±0,26	I	II,3 III	
Тара барино 2,30±0,48 <1,00	IV	5,60±0,95 <1,00	V	<10,0 <10,0	1	<1,00 <1,00	I	0,14±0,04 0,66±0,20	II	<0,05 <0,05	I	50,7 23,3	
	VI	≤1,00	I	<10,0	I	12,7±1,68	VI	0,22±0,07	II	<0,05 <0,05	I	II,4 III	
Станичное —	I	—	I	—	I	3,78±0,69	IV	0,16±0,05	II	<0,05 <0,05	I	1,60 I	
	VI	252±25,5 275±27,8	VII	17,1±2,33 18,8±2,54	VII	<10,0 <10,0	I	15,4±1,97 5,58±0,89	VI	4,02±0,60 4,09±0,61	Y	<0,05 <0,05	I
Безымян- ное	VI	53,2±5,57 16,7±1,92	VII	6,12±1,01 16,0±2,20	VII	<10,0 <10,0	I	2,06±0,51 <1,00	III	2,67±0,40 7,22±0,72	Y	<0,05 1,08±0,18	I
	IV								VI		III	94,9 199	

Примечание: в числителе — содержание металла в поверхностном слое, в знаменателе — содержание металла в придонном слое. Xtoks — индекс загрязнения токсическими веществами. I — содержание металла; 2 — уровень токсического загрязнения; I — чистая, II — удовлетворительной чистоты, III — умеренно загрязненная, IV — сильно загрязненная, V — весьма грязная, VI — предельно грязная.

Оценка качества воды по эколого-токсикологическим показателям характеризуется 6 уровнями токсического загрязнения [9]. По содержанию цинка воды озер можно отнести к чистым (табл. 3). Содержание марганца превышает норму лишь в придонном слое оз. Савино и Безымянное. Кадмием загрязнены почти все озера (кроме оз. Тарабарино), причем содержание металла в поверхностном слое воды выше, чем в придонном. Во всех озерах были обнаружены медь, железо и свинец, в количествах, во много раз превышающих значения ПДК для этих металлов. Содержание этих металлов в поверхностном и придонном слоях изменяется незначительно.

Химический состав донных отложений (ДО). Взаимосвязь между компонентами экосистемы водоема имеет сложный динамичный характер и осуществляется по принципу локальных равновесий, согласно которому неравновесная в целом система «водные массы — донные отложения» в своем развитии проходит через целый ряд состояний равновесия. Нарушение этих состояний — это изменение концентраций какого-либо элемента или его соединения в одном из компонентов системы: в донных отложениях или в воде [6]. Рассмотрение этих равновесий позволит не только оценить состояние водоема в современный период, но и оценить возможность его изменения в дальнейшем. Поэтому для исследуемых озер был осуществлен анализ донных отложений на содержание в них некоторых общих геохимических показателей и тяжелых металлов. Металлы являются наиболее активными компонентами природных вод, их химическая и биологическая активность, а также степень токсичности определяются не столько валовыми концентрациями, сколько физико-химическим состоянием в водной среде. Степень миграции металлов зависит от pH среды и формы их нахождения в донных отложениях [8]. Причем определяющую роль в оценке состояния водоема должны играть подвижные формы металлов.

Во всех исследуемых озерах потери при прокаливании (ПП, %) донных отложений не превышают 6%, pH водной вытяжки — около 8, а электропроводность — от 735 до 963 мкСм/см, что связано с различной минерализацией озер (табл. 4).

Если сравнить указанные характеристики с аналогичными данными для воды (табл. 1), то можно отметить, что они близки по значениям, хотя в ряде случаев наблюдаются отклонения в различные стороны. В частности, для озер Калмацкое и Безымянное наблюдается увеличение pH водной вытяжки и значительное увеличение ее минерализации.

Таблица 4

Некоторые общие геохимические показатели донных отложений озер

Озеро	ПП, %	pH _{водн}	Электропроводность, мкСм/см
Савино	5,66±0,57	8,03±0,46	835±17
Тарабарино	4,91±0,79	7,67±0,44	930±19
Станичное	5,09±0,51	8,09±0,46	735±15
Калмацкое	6,20±0,62	8,17±0,47	834±17
Безымянное	4,61±0,46	8,08±0,46	963±19

В оз. Станичное pH водной вытяжки донных отложений и воды практически одинаковы, а минерализация водной вытяжки донных отложений значительно выше. В оз. Савино и Тарабарино pH выше в водной толще, чем в донных отложениях, при этом минерализация несколько выше в воде оз. Савино, и значительно ниже в воде оз. Тарабарино по сравнению с водной вытяжкой из донных отложений.

При определении общего содержания металлов донные отложения озоляли при 500°С и растворяли в 10%-ной азотной кислоте. Подвижные формы тяжелых металлов извлекались аммонийным буферным раствором с pH=4,8. По результатам определений была рассчитана доля подвижных форм металлов от их общего содержания (рис. 1).

Из диаграмм видно, что доля подвижной меди и цинка для большинства исследованных озер составляет соответственно 10-20% и 30-40% от их общего содержания, кроме оз. Станичное, в котором подвижные формы этих металлов составляют более 50%. В среднем в оз. доля подвижного свинца составляет 17-26% от общего содержания и только в озере Калмацкое приближается к 40%. По содержанию подвижного кадмия все исследованные озера условно можно разделить на 3 группы: 1) около 10% (оз. Безымянное), 2) 25-40% (оз. Тарабарино, Станичное) и 3) более 40% (оз. Савино и Калмацкое). Для никеля величина, характеризующая соотношение подвижная форма/общее содержание невысока (не превышает 20%). Доля подвижных форм Mn от общего содержания металла достигает 60%, исходя из чего можно говорить о высокой токсичности металлов для гидробионтов. Содержание железа в подвижной форме составляет 15-35% относительно общего содержания металла. Минимальное относительное содержание подвижных форм марганца и железа наблюдается в оз. Станичное.

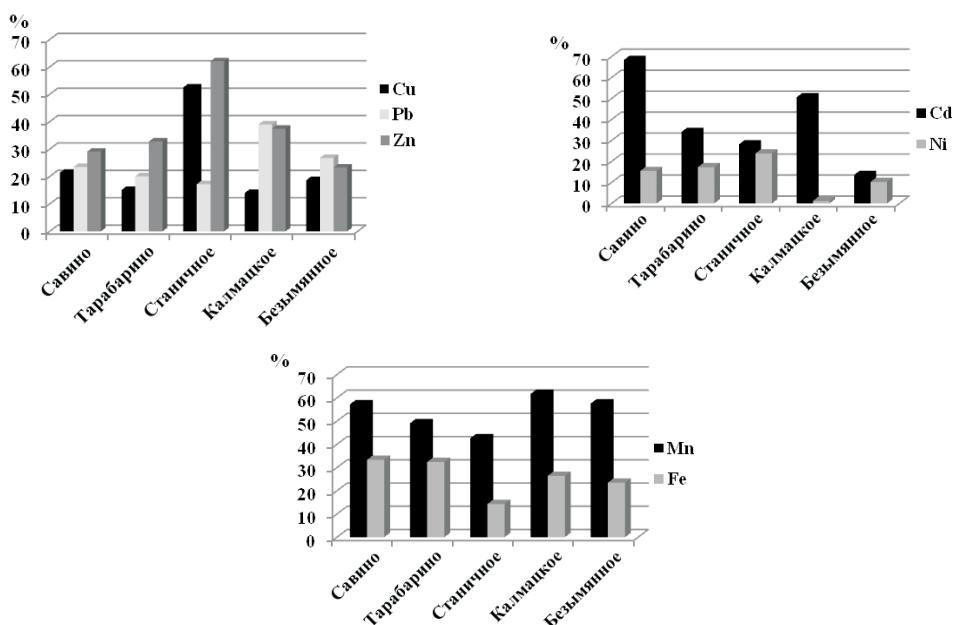


Рис. 1. Доля подвижной формы от общего содержания тяжелых металлов в донных отложениях озер

Таким образом, доля подвижных форм металлов от их общего содержания в донных отложениях достаточно велика в оз. Савино (Cd, Fe, Mn), Калмацкое (Mn, Pb, Zn, Cd) и Станичное (Cu, Zn), что может являться причиной перехода металлов в водную фазу.

Для характеристики аккумулирующих свойств донных отложений водоемов был рассчитан кларк концентрации (КК) — отношение содержания элемента (в масс. %) в донных отложениях к кларку этого элемента (в масс. %) в земной коре (по А.П. Виноградову) [1], [4]. Величина кларка концентрации показывает, что местный геохимический фон осадков характеризуется избыточными концентрациями свинца, кадмия и марганца (табл. 5). Кларки концентрации марганца в донных отложениях трех озер имеют близкие значения (52-65), возможно, это фоновые значения для озер этого региона.

Таблица 5

Кларки концентрации некоторых металлов в донных отложениях

Озеро	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni	Mn	Fe
Савино	0,16	4,4	0,43	28	0,20	65	0,05
Тараабарино	0,19	4,6	0,48	32	0,26	119	0,05
Станичное	0,05	1,7	0,27	17	0,10	52	0,05
Калмацкое	0,54	5,6	0,32	31	0,43	105	0,05
Безымянное	0,23	4,3	0,71	35	0,37	56	0,05

В оз. Тарабарино и Калмацкое наблюдаются значения в 2 раза большие. Высокое фоновое содержание марганца можно объяснить наличием болотного питания водоемов, а также отложением минеральной взвеси и накоплением растительных остатков наземной растительности, хорошо аккумулирующей этот элемент. В оз. Тарабарино и Калмацкое, вероятно, присутствует дополнительный источник загрязнения марганцем.

Кларк концентрации свинца для большинства исследованных озер составляет около 4,5. Значительно ниже его содержание в озере Станичное и заметно выше в оз. Калмацкое.

Накопление кадмия ($KK > 1$) может быть обусловлено значительным поступлением этого элемента с водосборной площади или эоловым переносом, а также может быть связано с его аккумуляцией некоторыми видами фитопланктона.

Концентрирование кадмия в донных отложениях всех озер значительно — $KK = 28 \div 35$, только в оз. Станичное оно в 2 раза ниже указанных пределов.

Концентрирование меди, цинка, никеля и железа не наблюдается ни в одном из озер, т.е. в данном случае наблюдается рассеяние элементов по сравнению с их средним содержанием в земной коре.

Сопоставляя данные КК с содержанием подвижных форм металлов, можно отметить, что:

- донные отложения (ДО) оз. Савино, имея средние значения КК всех исследованных металлов, характеризуется максимальной подвижностью в них кадмия, железа и марганца;
- ДО оз. Тарабарино имеют относительно высокие КК марганца и кадмия, при этом марганец и железо имеют высокую подвижность;

- ДО оз. Станичное имеют самые низкие КК большинства металлов, тем не менее, доля подвижных форм меди, цинка и никеля в них максимальна по сравнению с другими исследованными озерами;
- ДО оз. Калмацкое характеризуются максимальным концентрированием меди, никеля, свинца, высоким — марганца и кадмия, при этом все металлы имеют максимальные или высокие доли подвижных форм;
- ДО оз. Безымянное концентрируют максимальное количество цинка и кадмия, но они находятся в этом озере в малоподвижной форме.

Круговорот тяжелых металлов в системе «вода — донное отложение». О направленности процесса обмена тяжелыми металлами между донными отложениями и водой можно судить, прежде всего, по соотношению концентраций металлов в иловых растворах и водах, контактирующих с донными отложениями. Поскольку содержание металлов в воде и донных отложениях выражается различными способами, то характеристика существующих соотношений в абсолютных величинах невозможна. Расчет кларков концентрации для поверхностной и придонной воды (отношение средней концентрации элемента ($\text{мг}/\text{дм}^3$) в объекте к средней концентрации ($\text{мг}/\text{дм}^3$) для вод зоны гипергенеза [1; 14-18]) и кларка концентрации донных отложений позволяет использовать относительные единицы измерения и делает возможным их сравнение.

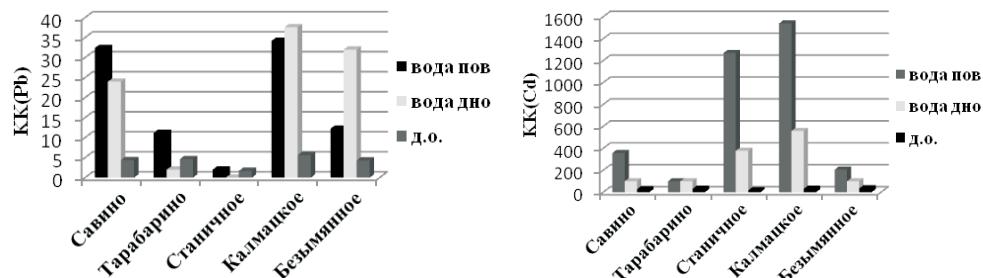


Рис. 2. Значение кларков концентрации для свинца и кадмия

Все исследованные озера по характеру соотношения КК свинца в поверхностной и придонной воде (рис. 2) можно разделить на 2 группы: 1 — КК поверхностного слоя \geq КК придонного слоя воды (Савино, Тарабарино, Станичное); 2 — КК поверхностного слоя $<$ КК придонного слоя воды (Калмацкое, Безымянное).

Кроме того, донные отложения озер содержат относительно небольшой процент подвижной формы свинца (около 20%), а озера второй группы содержат почти в 2 раза больше подвижной формы этого металла (около 40%). Такое распределение металлов в водоемах говорит о различии механизмов миграции металлов в группах в водной толще и в донных отложениях. В первой группе вероятнее всего преобладает процесс самоочищения озер за счет седиментационных процессов, а во второй группе наиболее вероятен переход тяжелых металлов из донных отложений в придонный слой. Этот переход может осуществляться как за счет взмучивания донных отложений, так и за счет процессов растворения и десорбции ранее накопленных в донных отложениях металла.

По распределению кадмия в водной толще все озера также можно разделить на 2 группы: 1 — КК поверхностного слоя \approx КК придонного слоя воды (Тара-барино); 2 — КК поверхностного слоя $>$ КК придонного слоя воды (Савино, Станичное, Калмацкое, Безымянное). В этом случае корреляция с подвижными формами металла отсутствует.

Из диаграмм распределения марганца (рис. 3) видно, что данный металл активно сорбируется донными отложениями из водной толщи, поскольку его концентрация в воде значительно ниже, чем в донных отложениях (кроме оз. Савино и Безымянное). Понижение концентрации ионов марганца в природных водах может происходить в результате окисления Mn (II) до MnO_2 и других высоковалентных оксидов и гидроксидов, выпадающих в осадок. Исходя из полученных данных, предположение о том, что донные отложения могут являться вторичным источником загрязнения вод марганцем, можно исключить.

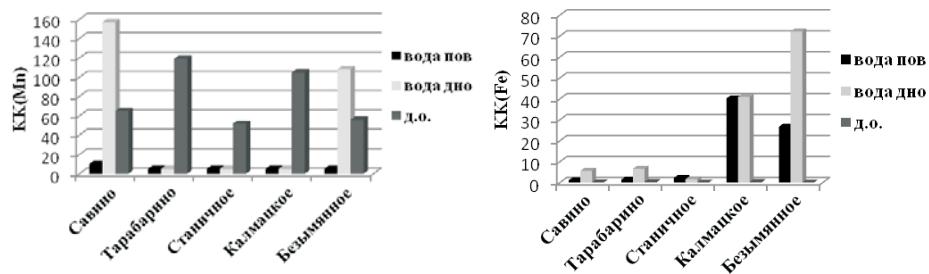


Рис. 3. Значение кларков концентрации для марганца и железа

Концентрация железа в придонном слое воды значительно выше концентрации в поверхностном слое лишь в оз. Савино и Тарабарино (рис. 3). Надо отметить, что эти озера характеризуются максимальным процентом подвижных форм этого элемента в донных отложениях. В остальных озерах содержание металла в придонном и поверхностном слое соизмеримо. Вследствие высокого кларка железа в земной коре его КК в донных отложениях невелики.

Значения КК как для воды, так и для донных отложений не превышают 1, поэтому можно сделать вывод, что накопление цинка в донных отложениях происходит незначительно (рис. 4). Соизмеримые кларки концентрации металла в водной толще и в отложениях говорят о постоянном смещении равновесия в системе «вода — донные отложения».

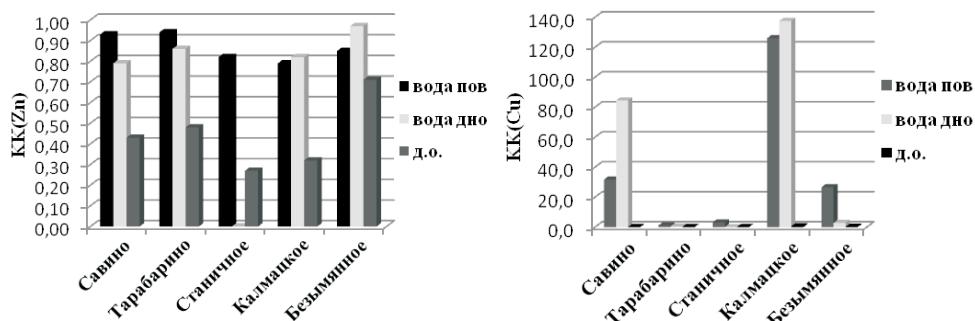


Рис. 4. Значение кларков концентрации для цинка и меди

Концентрирования меди в донных отложениях по сравнению со средним его содержанием в земной коре не наблюдается ни в одном из исследуемых озер. Однако воды оз. Савино и Калмацкое содержат высокие концентрации этих металлов по сравнению с остальными озерами. При этом надо отметить, что содержание меди в донных отложениях оз. Калмацкое максимально среди исследованных озер, но она преимущественно находится в мало-подвижной форме (табл. 5, рис. 1), что может свидетельствовать об антропогенном поступлении этого металла в воды с атмосферными осадками или с водосборной площади. В оз. Савино, содержание меди в донных отложениях имеет невысокое значение и доля подвижных форм около 20%, что также подтверждает поверхностный характер поступления данного металла в водоем.

Таким образом, в водах всех исследованных озер концентрация меди, свинца, кадмия и железа в несколько раз превышает значения ПДК для этих элементов. В оз. Савино и Безымянное содержание марганца превышает фоновое примерно в 2 раза. Индексы токсического загрязнения достаточно высоки во всех озерах.

Изучение состава донных отложений и расчет кларков концентрации позволили оценить степень накопления металлов в донных отложениях. В отложениях всех озер происходит концентрирование свинца, кадмия и марганца и рассеяние меди, цинка, никеля и железа. Причем доля подвижных форм тяжелых металлов от их общего содержания особенно велика в оз. Калмацкое и Савино, что значительно увеличивает их реальную токсичность. Анализ вод и донных отложений с использованием кларков концентрации показал различие механизмов миграции элементов в водной толще и на границе вода/донные отложения.

Проведенные исследования позволяют говорить о недостаточности информации, получаемой при анализе вод различных водоемов, особенно с точки зрения прогнозных изменений их состояния. Незаменимую роль в мониторинге водных объектов должны играть донные отложения, химический анализ которых позволяет значительно расширить возможности оценки состояния водоема и прогноза его дальнейшего развития.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никаноров А. М. Гидрохимия. СПб.: Гидрометеоиздат, 2001. 444 с.
2. Моисеенко Т.И. Методологические подходы к нормированию антропогенных нагрузок на водоемы Субарктики (на примере Кольского севера) // Проблемы химического и биологического мониторинга экологического состояния водных объектов Кольского севера: Сб. ст. / Под ред. Т.И. Моисеенко, Ф.Д. Яковleva. Апатиты, 1995. С. 7-23.
3. Ладожское озеро: прошлое, настоящее, будущее / Под ред. В.А. Румянцева, В.Г. Драбковой. Спб.: Наука, 2002. 65 с.
4. Казмирук В.Д., Казмирук Т.Н., Бреховских В.Ф. Зарастающие водотоки и водоемы. М.: Наука, 2004.
5. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М: Высшая школа, 1975. С. 402-403.
6. Катаева В.Г., Алешина О.А., Ларина Н.С. Диагностика экологического состояния некоторых озер Викуловского района Тюменской области // Вестник Тюменского госуниверситета. 2004. № 3. С. 32-38.
7. Качество поверхностных вод РФ: ежегодник. СПб.: Гидрометеоиздат, 2001. 64 с.

-
8. Веницианов Е.В., Лепихин А.П. Физико-химические основы моделирования миграции и трансформации тяжелых металлов в природных водах. Екатеринбург: Изд-во РосНИИВХ, 2002. 236 с.
9. Линник П.Н., Набиванец Б.И., Калабина Л.В. Физико-химические основы биотестирования металлов в природных водах // Методы биоиндикации и биотестирования природных вод: Сб. ст. / Под ред. В.А. Брызгало, Т.А. Хоружей. Вып. 2. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. С. 84-105.