



МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ЮЖНО-УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ГУМАНИТАРНО-ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ФГБОУ ВО «ЮУрГГПУ»)

ФАКУЛЬТЕТ ЕСТЕСТВЕННО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
КАФЕДРА ХИМИИ, ЭКОЛОГИИ И МОХ

**Загрязнение реки Миасс тяжелыми металлами в черте
Металлургического района города Челябинска
Выпускная квалификационная работа по направлению
05.03.03 Экология и природопользование**

**Направленность программы бакалавриата
«Природопользование»**

Форма обучения очная

Проверка на объем заимствований:

85,97 % авторского текста

Работа рекомендована к защите
рекомендована/не рекомендована

« 06 » июня 2022 г.

Зав. кафедрой Химии, экологии, и МОХ
(название кафедры)

Сутягин А.А. Сутягин А.А.

Выполнил:

Студент группы ОФ-401-058-4-1

Носарев Александр Сергеевич Носарев

Научный руководитель:

канд. хим. наук, доцент

Сутягин Андрей Александрович Сутягин Андрей Александрович

Челябинск
2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	2
ГЛАВА 1. ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ РЕКИ МИАСС И ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ВОДНУЮ ЭКОСИСТЕМУ	5
1.1. Гидрологическое описание р. Миасс	5
1.2. Гидрохимическое описание р. Миасс и ее современные экологические изменения	7
1.3. Использование вод и основные источники воздействия на экосистему р. Миасс	17
ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	33
ГЛАВА 3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ВОДЫ РЕКИ МИАСС.....	39
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	46
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	48
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Колориметрическое определение железа сульфосалициловым методом	54
ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Определение концентрации кобальта в воде фотометрическим методом с нитрозо-R-солью	55
ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Определение меди в воде с диэтилдитиокарбаматом натрия.....	56
ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Определение концентрации цинка в воде фотометрическим методом с дитизоном.....	57

ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения водных объектов является одной из наиболее актуальных для человечества уже в течении многих десятилетий. Выступая как среда жизни, сырьевой и энергетический ресурс, средство для жизнедеятельности человека, она выполняет важнейшую функциональную роль в жизни человека и в развитии человеческого общества. Но именно данная важность воды обуславливает и ее масштабную эксплуатацию человеком, а глобальное использование водных объектов приводит к их необратимым негативным изменениям. В конечном итоге вода переходит из категории возобновляемых природных ресурсов в категорию невозобновляемых, расход которых намного превышает скорость восстановления природной системы.

Р. Миасс является важнейшей водной артерией города Челябинска, выступая в качестве источника питьевого и промышленного водоснабжения, представляя ценность для культурного отдыха населения, а также участвуя в создании эстетического облика городской территории. Данные Управления Роспотребнадзора РФ отмечают значение р. Миасс как объекта питьевого водоснабжения первой категории. В то же время, антропогенное воздействие на водный объект, заключающееся в стоках с сельскохозяйственных полей до территории города, сбросах сточных вод большого количества производственных объектов, приводит к снижению качества воды. Так, наблюдается снижение ее качества по микробиологическим и санитарно-химическим показателям, приводя к значительным отклонениям от гигиенических нормативов для объекта I категории.

Стоит отметить, что качество воды может существенно изменяться на ее различных участках в зависимости от степени и характера нагрузки на них. В связи с этим возникает необходимость проведения мониторинговых исследований как за определением средних значений

показателей качества воды, так и их определения на отдельных участках реки с учетом конкретного воздействия.

В данной работе проведено исследование содержания приоритетных тяжелых металлов в воде реки Миасс на участке ее протекания в Metallургическом районе г. Челябинска. Актуальность данного исследования обусловлена тем, что тяжелые металлы выступают в качестве экотоксикантов, поступающих в окружающую среду города от большого количества производственных объектов. Постоянная эмиссия и длительное нахождение поллютантов в водной среде может привести к их накоплению выше значений ПДК, что может повлечь за собой долгосрочное нарушение не только качества воды, но и баланса экосистемы, что приводит к еще большим нарушениям качества. Таким образом, контроль за количественным содержанием в воде реки тяжелых металлов представляет собой актуальное практическое направление.

Целью работы является исследование количественного содержания тяжелых металлов в воде р. Миасс на участке Metallургического района г. Челябинска.

Для достижения поставленной цели исследования определен ряд задач:

1. Провести анализ источников информации, направленный на изучение гидрологического и гидрохимического режима р. Миасс, определение основных источников воздействия на водную среду и современное экологическое состояние реки.

2. Провести количественное определение валового содержания тяжелых металлов (Fe, Cu, Co, Zn) в пробах воды р. Миасс, отобранных в черте Metallургического района г. Челябинска.

3. Выполнить сравнительный анализ полученных результатов с нормативами для вод различного назначения водопользования и сделать предположительные выводы об источниках эмиссии поллютантов в речную систему.

Объектом исследования является вода р. Миасс в черте
Металлургического района г. Челябинска.

Предметом исследования является количественное содержание
тяжелых металлов в воде р. Миасс в черте Металлургического района
г. Челябинска.

ГЛАВА 1. ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ РЕКИ МИАСС И ВЛИЯНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ВОДНУЮ ЭКОСИСТЕМУ

Р. Миасс является основным источником хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения г. Челябинск и других крупных городов области. Десятки предприятий потребляют на производственные нужды речную воду, а затем сбрасывают в реку сточные воды различной степени и характера загрязнения.

Воды реки подаются для различных вариантов водопользования населенным пунктам Челябинского промышленного узла (г. Копейск, г. Коркино, г. Еманжелинск, с. Еткуль и др.), а также перебрасывается через потребителей-промпредприятия в систему озер Первое, Шелюгино, Второе. Часть воды включается в водооборот, циркулируя в производственной системе, в результате чего часть воды выводится из водообмена реки. Другая часть воды, испытав антропогенные преобразования (отработанная промышленная вода, питьевая вода, поливочная вода и т. д.), пройдя определенные стадии очистки, возвращается в экосистему реки. При этом происходит изменение качественного и количественного состава отобранной воды, обусловленное характером воздействия, что приводит к изменению средних значений гидрологических и гидрохимических характеристик и может приводить к значительным изменениям всей экосистемы реки [6].

1.1. Гидрологическое описание р. Миасс

Р. Миасс – крупнейшая водная артерия Челябинской области, используемая для промышленных и хозяйственно-бытовых нужд населения, естественное течение которой антропогенно преобразовано системой двух водохранилищ: Аргазинским и Шершневым.

Данный водоём – правый, самый крупный приток р. Исеть, бассейна р. Иртыш. Это самая длинная река Челябинской области. Она берёт начало

на восточном склоне хребта Нурали (территория Республики Башкирия) на высоте 700 м над уровнем моря и впадает в р. Исеть. Перепад высоты от истока до устья составляет 508 м [43].

Длина реки составляет 658 км, в пределах области – 384 км, в черте Челябинска – 36 км. Общая площадь бассейна реки составляет 21800 км², средний расход воды у устья 15,4 м³/с. Преобладающая ширина долины реки по дну до 1,0 км (пойма). Склоны пологие высотой 40-70 м, местами покрытые лесом. На территории реки более 70 островов – песчаных, гранитных, поросших кустарником или без растительности.

Разнообразие рельефа оказывает влияние на характеристики реки на разных участках: ширина, глубина, скорость течения, температурный и ледовый режим [28]. Например, на перекатах глубина реки составляет всего 20 см, а на плёсах достигает до 7 м. Скорость течения также неодинакова – от 2 до 0,1 м/с. Так, на территории Челябинска скорость течения реки приближена к средней скорости движения пешехода.

Русло умеренно извилистое, шириной 25–50 м, летом оно частично зарастает водной растительностью. Дно реки песчано-гравелистое, берега обрывистые, высотой до 2 м, местами до 8–12 м. В течение времени русло неоднократно менялось. В центре Челябинска русло реки было искусственно расширено, укреплено набережными и бетонными стенками, подпружено плотинами заводских прудов, что привело к значительному снижению скорости течения воды [45].

Основным источником водного питания реки является сток талого снега, с чем связана максимальная степень полноводности река в период весеннего половодья. Весной после перехода средней суточной температуры воздуха через 0 °С начинается интенсивный приток воды в реку. Как правило, это происходит в начале – середине апреля (9-18 апреля). Раннее половодье может наблюдаться в середине марта, а позднее – во второй половине апреля. Половодье короткое, составляет 30 суток,

продолжается с середины апреля до середины мая. Максимальный расход воды составляет 710 м³/с.

Сток воды в р. Миасс регулируют Аргазинское, Шершнёвское водохранилища, а также многочисленные заводские пруды. Высота весеннего половодья реки зависит от количества снега к началу его таяния и от интенсивности таяния. На высоту весеннего половодья влияет также степень насыщенности почв бассейна водой перед таянием снега, глубина промерзания, количество и интенсивность осадков в период прохождения половодья [20].

Годовой диапазон изменений уровня воды редко превышает 3 м. Летне-осенняя и зимняя межень неустойчива. Минимальные уровни наблюдаются перед ледоставом (в октябре – начале ноября); в засушливые годы – летом. Минимальный расход воды 1–2 м³/с. Замерзает река в конце октября – начале ноября. Толщина льда к концу зимы достигает 40–60 см. Река вскрывается в апреле. Мутность воды в половодье достигает 200 г/м³. Минерализация воды составляет 522–573 мг/л.

В черте г. Челябинск р. Миасс имеет следующие гидрологические характеристики:

- площадь водосбора – 4740 км²;
- среднемноголетний расход воды – 13 м³/с (410 млн. м³/год);
- минимальный среднемесячный расход в год 95% обеспеченности: летний – 2,71 м/с, зимний – 0,74 м/с.
- среднегодовой расход воды в год 95% обеспеченности – 5,65 м³/с (178 млн. м³/год).

1.2. Гидрохимическое описание р. Миасс и ее современные экологические изменения

За десятилетия русло реки подверглось сильному антропогенному воздействию. На берегах реки размещаются крупные предприятия, жилищные массивы, организовано много санкционированных и

несанкционированных мест отдыха населения. Многообразное и сложное по своему характеру воздействие приводит к значительным загрязнениям площади водосбора и водной массы реки. Мощное воздействие антропогенного фактора нарушило гидрохимический режим вод реки Миасс, вследствие чего значительно вырос уровень ее эвтрофии.

Вода р. Миасс относится к гидрокарбонатному классу, а также содержит в анионном составе большое количество сульфат-, хлорид-, нитрат-ионов. Ниже города наблюдается смена класса вод на сульфатный, что может быть обусловлено антропогенными выбросами от различных источников соединений серы, трансформирующихся при окислении в сульфаты. В катионном составе воды преобладают катионы кальция и натрия. Высоко содержание в воде катионов железа и марганца, которое может существенно превышать ПДК. Наличие высоких содержаний ионов приводит к повышению общей минерализации до 532 мг/л. При этом происходит повышение величин водородного показателя рН до 9,5 и возрастание цветности воды и наблюдается дефицит растворенного кислорода [5].

Река Миасс характеризуется как сильно загрязнённый водоем с выраженной тенденцией к предельно загрязненному состоянию и биогенной нагрузкой, определяемой как «очень высокая» (вплоть до насыщенной). Участок реки ниже административной территории г. Челябинска соответствует статусу зоны экологического бедствия, т.к. свыше 20 предприятий города сбрасывают в р. Миасс промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды. Качество воды здесь соответствует IV классу («очень грязная»).

Рассмотрим изменение ряда химических показателей вод р. Миасс, начиная с 2015 г.

В 2015 г. по течению реки Миасс в Шершневском водохранилище вода характеризовалась хорошим кислородным режимом (содержание растворенного в воде кислорода от 8,2 до 13,5 мг/дм³ при насыщении воды

кислородом 80–101 %). Среднегодовые концентрации хлоридов, сульфатов, азот- и фосфорсодержащих компонентов, железа общего, нефтепродуктов, фторидов и СПАВ не превышали уровень ПДК, не обнаруживалось превышение содержания фенольных соединений.

По сравнению среднегодовых концентраций тяжелых металлов со значениями ПДК отмечено превышение содержания соединений меди на уровне 2,5 ПДК, цинка – 3,4 ПДК, марганца – 4,7 ПДК. Также отмечается превышение общего содержания органических веществ по значениям ХПК до 2,1 ПДК, а по значениям БПК₅ – до 1,2 ПДК. Значение удельного комбинированного индекса загрязнения воды в Шершневском водохранилище в 2015 г. составляло 3,17, что соответствует 3 класс качества, разряд Б – вода «очень загрязненная».

В то же время, ниже по течению р. Миасс в створе 3,8 км выше Челябинска, по анионному составу (среднегодовые концентрации хлоридов, сульфатов, азот- и фосфорсодержащих соединений, фторидов), содержанию органических веществ по БПК₅, концентрации тяжелых металлов (общее железо, никель, хром), нефтепродуктов, фенолов, мышьяка, СПАВ не отмечалось превышений ПДК.

Ниже Челябинска качество воды реки ухудшается под влиянием промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод предприятий города и МУП «ПОВВ». Так, в водах реки в створе д. Новое Поле, отмечалось высокое содержание (особенно, с января по апрель с максимумом в марте) в воде нитритного азота на уровне высокого загрязнения (11,7-16,1 ПДК). Также отмечены превышения среднегодовых концентраций аммонийного азота (2,1 ПДК), фосфатов (3,3 ПДК), меди (3,4 ПДК), марганца (7,1 ПДК), цинка (4 ПДК), органических соединений по БПК₅ (2,3 ПДК) и по ХПК (2,9 ПДК), нефтепродуктов (3,9 ПДК). Среднегодовые концентрации железа, никеля, мышьяка, СПАВ, фторидов, фенолов не превышали уровень ПДК; хром, сероводород и сульфиды не обнаружены. Таким

образом, качество воды в створе д. Новое Поле по значению УКИЗВ (6,55) соответствовало уже 4 классу, разряд Г – вода очень грязная [23].

В 2017 г. по течению р. Миасс в Шершневском водохранилище для вод отмечался хороший кислородный режим при изменении содержания растворенного в воде кислорода от 5,28 до 14,7 мг/дм³. Среднегодовые концентрации хлоридов, сульфатов, органических веществ по БПК₅, азот- и фосфорсодержащих компонентов, общего железа, нефтепродуктов, фторидов и СПАВ не превышали уровень ПДК, фенолы не обнаружены. Среднегодовые концентрации меди находились на уровне 2,6 ПДК, цинка – 3,5 ПДК, марганца – 3,7 ПДК, органических веществ по ХПК – 1,9 ПДК. По значению УКИЗВ (2,75) вода в Шершневском водохранилище соответствовала 3 классу качества, разряд А – вода «загрязненная».

Ниже по течению реки в створе 3,8 км выше Челябинска среднегодовые концентрации хлоридов, сульфатов, органических веществ по БПК₅, азот- и фосфорсодержащих соединений, общего железа, никеля, мышьяка, СПАВ, фторидов, нефтепродуктов также не превышали уровень ПДК, хром и фенолы не обнаружены. Исследования выявили превышение среднего содержания ПДК по меди (2,8 ПДК), цинку (3,6 ПДК), марганца (14,9 ПДК), органических веществ по ХПК (1,9 ПДК). Особенно высокие содержания марганца наблюдаются в феврале – апреле (42,7 ПДК, 39,3 ПДК, 36,5 ПДК, соответственно). В 2017 г. качество воды реки в створе Шершневского гидроузла по значению УКИЗВ (3,28) соответствовало 3 классу, разряд Б – вода очень загрязненная.

Ниже Челябинска качество воды реки продолжает оставаться ниже качества воды на территории города. Так, для створа реки в районе д. Новое Поле среднегодовые концентрации хлоридов, никеля, мышьяка, СПАВ, фторидов, аммонийного азота не превышали уровень ПДК, фенолы, хром, сероводород и сульфиды не обнаружены. При этом отмечается превышение среднегодовых содержаний в воде фосфатов (4,4 ПДК), нитритного азота (3,5 ПДК, отмечены случаи превышения до

10,6 ПДК), меди (3,4 ПДК), цинка (3,8 ПДК), марганца (6 ПДК), общего железа (1,2 ПДК), органических соединений по ХПК (2,4 ПДК) и по БПК₅ (1,9 ПДК), нефтепродуктов (3,2 ПДК). По значению УКИЗВ (5,83) качество воды в створе д. Новое Поле в 2017 г. соответствовало 4 классу, разряду «Б» – вода грязная [24].

В 2018 г. вода по течению реки в Шершневском водохранилище характеризовалась хорошим кислородным режимом с содержанием растворенного в воде кислорода от 9,60 до 13,8 мг/дм³. Как и в предыдущие годы, среднегодовые концентрации хлоридов, сульфатов, органических веществ по БПК₅, азот- и фосфорсодержащих компонентов, общего железа, нефтепродуктов, фторидов и СПАВ не превышали уровень ПДК, фенолы не обнаружены.

Среднегодовые концентрации меди составляли 2,9 ПДК, цинка – 3,5 ПДК, органических веществ по ХПК – 1,7 ПДК. На данный период отмечено (по сравнению с предыдущими годами) снижение среднегодовых концентраций марганца до значений 3,7 ПДК. Значению УКИЗВ для данного створа составило 3,06, что соответствовало 3 классу качества воды, разряд Б – вода очень загрязненная.

Ниже по течению реки в створе 3,8 км выше города среднегодовые концентрации хлоридов, сульфатов, органических веществ по БПК₅, азот- и фосфорсодержащих соединений, общего железа, никеля, мышьяка, СПАВ, фторидов, остаются на уровнях, не превышающих ПДК, хром и фенолы не обнаружены.

В 2018 г в воде наблюдался рост среднего содержания нефтепродуктов (до 1,4 ПДК) Превышено содержание соединений меди (3,1 ПДК), цинка (3,7 ПДК), органических веществ по ХПК (1,8 ПДК). При этом наблюдалось снижение содержания соединений марганца (до 3,7 ПДК). В 2018 г. качество воды реки в створе Шершневского гидроузла по значению УКИЗВ (3,00), соответствовало 3 классу, разряду Б – вода очень загрязненная.

Ниже города качество воды реки, аналогично предыдущим годам, ухудшается, но для вод реки в створе д. Новое Поле не выявлено высокого загрязнения воды. На уровне ниже ПДК продолжают оставаться среднегодовые концентрации хлоридов, никеля, мышьяка, СПАВ, фторидов, аммонийного азота, не обнаружены фенолы, хром, сероводород и сульфиды. Среднегодовое содержание в воде фосфатов составляет 3,9 ПДК, органических соединений по ХПК – 2 ПДК, нитритного азота – 3,5 ПДК, общего железа – 1 на уровне ПДК, меди – 3,6 ПДК, цинка – 4 ПДК, марганца – 5 ПДК. В этот период наблюдалось повышение содержания органических веществ по БПК₅ и нефтепродуктов до 2,8 ПДК и 7,9 ПДК, соответственно. По значению УКИЗВ (5,73) в 2018 году в створе д. Новое Поле качество воды соответствовало 4 классу, разряду «Б» – вода грязная [25].

Исследования 2019 г. отмечают минерализацию водной массы реки на среднем уровне от 305 до 375 мг/дм³. Вода характеризовалась удовлетворительным кислородным режимом (содержание растворенного в воде кислорода от 8,70 мг/дм³ до 14,30 мг/дм³). Концентрация трудноокисляемых органических веществ по величине ХПК варьировала в пределах 19,8–41,5 мг/дм³, а легкоокисляемых органических веществ по БПК₅ – 1,1–2,6 мг/дм³. В воде не отмечено превышений ПДК по значениям содержания аммонийного и нитритного азота и фосфатов. Сероводород и сульфиды в воде не обнаружены. Максимальная концентрация меди составила 3,8 ПДК, цинка – 4,5 ПДК, марганца – 0,064 мг/дм³ (6,4 ПДК), общего железа – 0,120 мг/дм³ (1,2 ПДК), нефтепродуктов – 0,13 мг/дм³ (2,6 ПДК).

В створе реки, расположенном в 50 м ниже плотины Шершневого гидроузла, концентрации соединений азота и фосфора, СПАВ, фторидов, никеля и мышьяка находились в пределах нормативных значений; летучие фенолы, сероводород и сульфиды в воде не обнаружены. Максимальное содержание общего железа составило 0,9 ПДК, меди 1,3–4,2 ПДК, цинка –

3,1–4,4 ПДК, марганца – 1,0–14,4 ПДК. Отмечается превышение содержания нефтепродуктов до 1,8 ПДК.

Ниже Челябинска, в створе д. Новое Поле, под влиянием сточных вод городских очистных сооружений и предприятий города наблюдается сохранение нормальной ситуации по фторидам, летучим фенолам, хрому, сероводородам и сульфидам. Максимальное содержание в воде аммонийного азота составляет 1,7 ПДК, нитритного азота – 6,3 ПДК), нитратного азота – 2,3 ПДК, фосфатов – 7,2 ПДК, общего железа – 1,4 ПДК, никеля – 1,2 ПДК, мышьяка – 1,6 ПДК. Концентрации меди изменялись от 2,3 до 5,7 ПДК, цинка – от 3,5 до 5,1 ПДК, марганца – от 1,7 до 6,2 ПДК, нефтепродуктов – от 1,4 до 20,2 ПДК [26].

В течение 2020 г. воды реки продолжали характеризоваться средними значениями минерализации от 306 до 454 мг/дм³. Кислородный режим складывался удовлетворительно: содержание растворенного в воде кислорода колебалось от 7,80 мг/дм³ до 13,60 мг/дм³. Концентрация трудноокисляемых органических веществ по ХПК варьировала в пределах 14,9–32,7 мг/дм³, а легкоокисляемых органических веществ по БПК₅ – 1,2–3,0 мг/дм³. Концентрация аммонийного и нитритного азота, фосфатов, сероводорода и сульфидов в воде не превышали значений ПДК. Максимальная концентрация меди достигала 3,3 ПДК, цинка – 4,1 ПДК, марганца – 18,8 ПДК), общего железа – 1,1 ПДК, нефтепродуктов – 1,0 ПДК.

В створе реки, расположенном в 50 м ниже плотины Шершневого гидроузла, концентрации соединений азота и фосфора, СПАВ, фторидов, никеля и мышьяка находились в пределах нормативных значений; летучие фенолы, сероводород и сульфиды в воде не обнаружены. Максимальное содержание железа общего составило 1,0 ПДК, нефтепродуктов – 1,2 ПДК. Концентрации меди изменялись от 2,3 до 3,6 ПДК, цинка – от 2,7 до 4,2 ПДК, марганца – от 1,5 до 20,7 ПДК.

В створе д. Новое Поле максимальное содержание в воде аммонийного азота составило 1,5 ПДК, нитритного азота – 3,9 ПДК,

нитратного азота – 2,1 ПДК), фосфатов – 7,0 ПДК, общего железа – 1,3 ПДК, никеля – 1,2 ПДК, мышьяка – 2,5 ПДК. Летучие фенолы, хром, сероводород и сульфиды в воде не обнаружены. Концентрации меди в воде изменялись от 3,0 до 4,7 ПДК, цинка – от 3,5 до 5,8 ПДК), марганца – от 2,1 до 5,0 ПДК, нефтепродуктов – от 2,6 до 7,6 ПДК [27].

На рисунке 1 приведены изменения в водной массе реки основных показателей, по которым отмечается превышение ПДК в период с 2015 г. по 2018 г. для створа 3,8 км выше г. Челябинска.

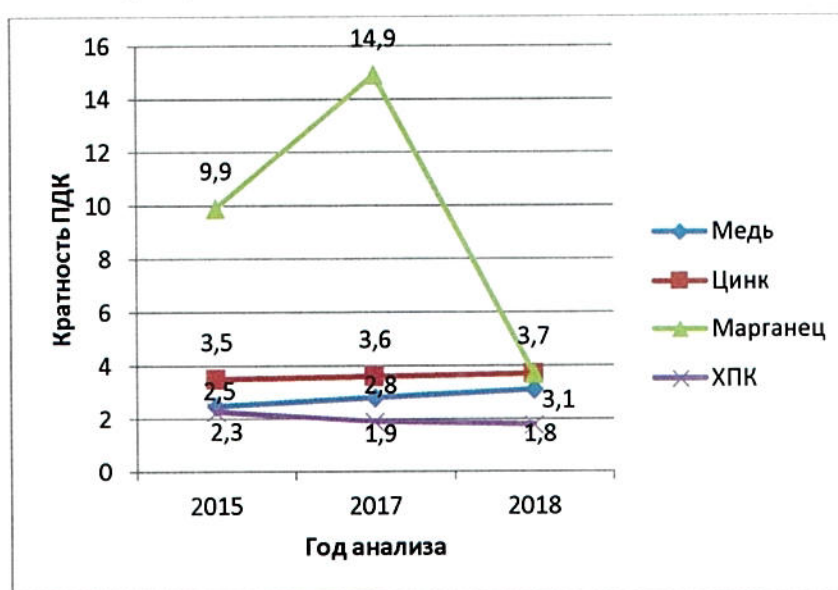


Рисунок 1 – Изменение концентрации химических веществ в створе 3,8 км выше г. Челябинска

Анализ данных показывает, что для указанного створа характерно системное загрязнение тяжелыми металлами (марганец, цинк, медь), а также органическим веществом, в том числе, тяжело окисляемым. В то же время, если большинство загрязнителей характеризуется постоянным превышением значений ПДК, то 2017 г. характеризуется резким всплеском превышения содержания марганца. Данный факт может быть связан с организацией в этот период хозяйственных работ, связанных с реконструкцией русла реки. Возможно, это привело к поступлению в воду поллютанта от внешних источников. В целом же можно отметить, что

тяжелые металлы цинк, медь и марганец выступают в качестве приоритетных загрязнителей воды реки в течение длительного времени.

На рисунке 2 приведены изменения в водной массе реки основных показателей, по которым отмечается превышение ПДК в период с 2015 г. по 2018 г. для створа Шершневого водохранилища.



Рисунок 2 – Изменение концентрации химических веществ в створе Шершневого водохранилища

Анализ результатов показывает, что при входе в город вода продолжает оставаться загрязненной приоритетными загрязнителями (медь, цинк, марганец), а также органическим веществом. При этом кратность загрязнения сохраняется. В то же время, для ряда лет можно отметить значительное снижение в данном створе концентрации марганца по сравнению с предыдущим створом. Данное снижение может свидетельствовать о местном загрязнении данным поллютантом, характерном для участков до поступления воды в Шершневское водохранилище.

На рисунке 3 приведены результаты анализа воды в створе на 0,05 км ниже г. Челябинска, данные о котором упоминаются только в докладах за 2019 г. и 2020 г. Анализ результатов данного створа позволяет делать некоторые выводы о воздействии на систему реки на территории города.

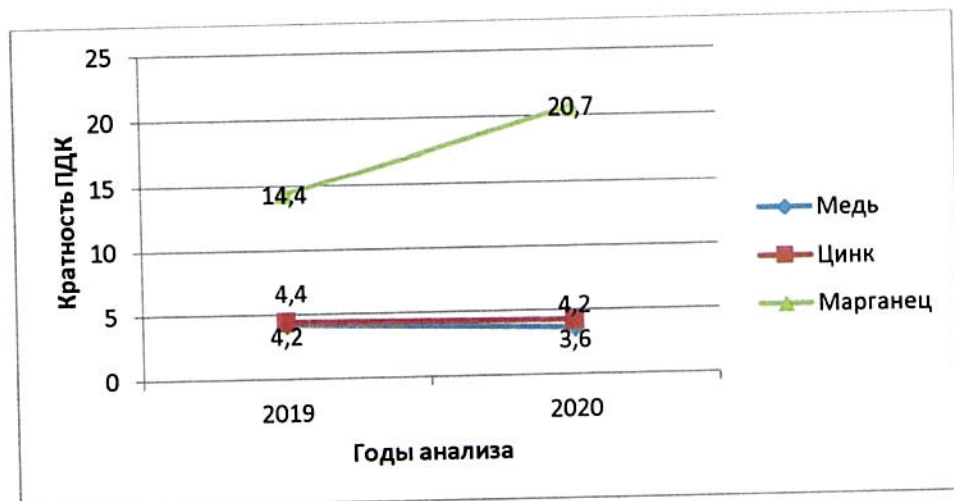


Рисунок 3 – Изменение концентрации химических веществ в створе 0,05 км ниже г. Челябинска

Анализ результатов показывает, что содержание меди и цинка в воде на данном участке примерно в 1,5 раза превышает аналогичные значения для створа Шершневого водохранилища. Содержание же марганца превышает аналогичные показатели для Шершневого водохранилища в 4–5,5 раз.

На рисунке 4 представлены данные об изменении степени загрязнения воды в створе д. Новое Поле.

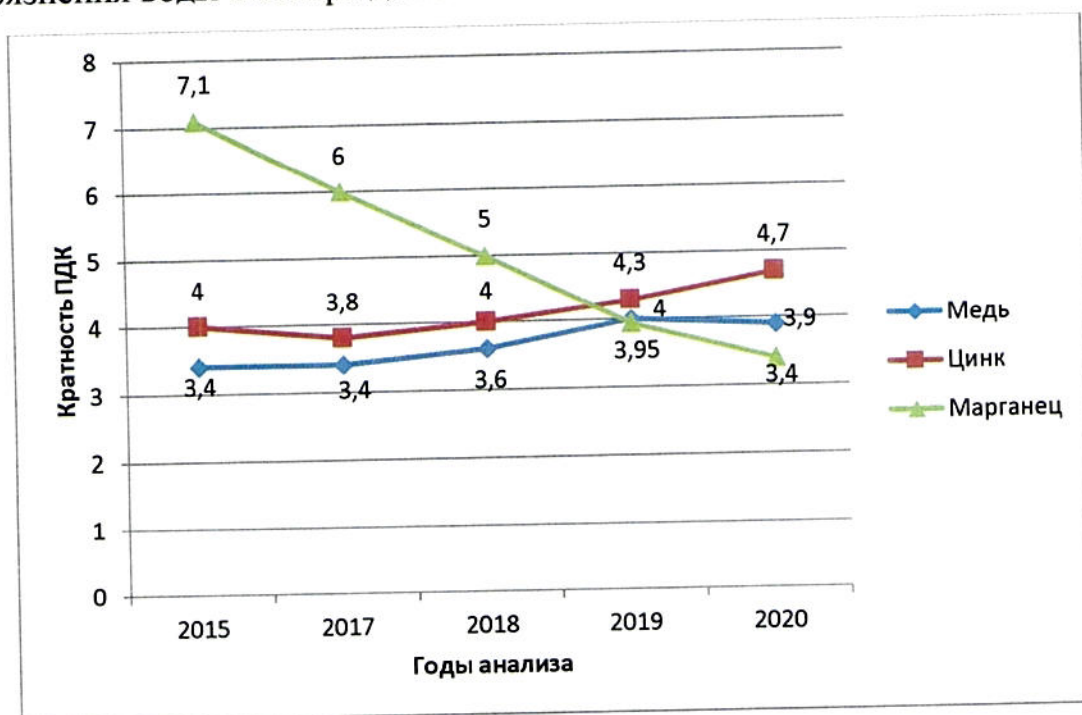


Рисунок 4 – Изменение концентрации химических веществ в створе д. Новое Поле

В целом картина загрязнения на данном участке совпадает с результатами, отмечаемыми для створа, располагающегося в 0,05 км ниже г. Челябинска. При этом отмечается снижение загрязнения марганцем, которое лишь в 1,5 раз превышает аналогичные значения для створа Шершневого водохранилища и в 3,5–6 раз ниже, чем в створе 0,05 км ниже г. Челябинска. Возможно, данные результаты обусловлены быстрым распределением марганца по системе «вода – донные отложения», а также переносом поллютанта.

1.3. Использование вод и основные источники воздействия на экосистему р. Миасс

Характеризуясь большой протяженностью, р. Миасс захватывает по своему руслу и водосбору разнообразные по ландшафту и характеристикам природных условий территории. На всем своем протяжении река подвержена высокой антропогенной нагрузке. Вода реки широко используется для решения различных хозяйственных задач: водоснабжение и обеспечение бытовых нужд населения, хозяйственно-промышленная деятельность. Развитие городской территории Челябинска привело к значительным неблагоприятным изменениям гидрологических, физико-химических и гидробиологических характеристик реки.

По мере продвижения к Челябинску, в том числе, по территориям горнозаводской зоны, в Миасс поступает большое количество стоков промышленных предприятий и отходов сельского хозяйства. Например, приток реки Миасс, р. Сак-Елга, характеризуется высокой степенью загрязнения тяжелыми металлами и сернокислотным загрязнением от Карабашского медеплавильного комбината. Вблизи Карабаша русло реки искусственно преобразовано в Аргазинское водохранилище, сдерживающее течение реки и способствующее самоочищению воды. При этом, в определенные периоды часть вод Аргазей перебрасывалась в Шершнево-Елгинское водохранилище, выступающее в качестве источника

питьевого водоснабжения Челябинска и ряда городов Челябинской области [42].

Промышленные предприятия Челябинска, характеризующиеся разнообразием производственной деятельности (металлургические, строительные, металлообрабатывающие, приборостроительные, пищевые), выступая в качестве активных водопотребителей, оказывают негативное воздействие на реку Миасс. Помимо промышленных стоков, в реку неизбежно попадают ливневые стоки городской канализации [8].

В русле реки на территории Челябинска она существенно снижает скорость течения, а в некоторых местах река превращается в практически стоячий водоем. Данный эффект во многом обусловлен искусственным преобразованием русла (его расширением), а также углублением реки. Снижение скорости течения приводит к образованию большого количества иловых отложений, а также к снижению горизонтального переноса загрязнителей, которые начинают сорбироваться на частицах органического ила [46].

В настоящее время проводится интенсивная застройка прибрежных территорий реки. Например, на левом берегу, за поселком Шершни, ведется строительство многоэтажных зданий. Увеличиваются площади коттеджной застройки. Это приводит к дополнительной антропогенной нагрузке на реку: увеличение объема коммунальных ливневых стоков с заселенных территорий, смыв со стройплощадок, увеличение вклада загрязнений от автотранспорта. Новым источником воздействия на реку Миасс стало строительство «Конгрессхолла» для проведения саммита ШОС И БРИКС, которое, несмотря на отмену форума, продолжилось достаточно интенсивно.

Ниже г. Челябинск р. Миасс испытывает наибольшую техногенную нагрузку. Это связано со стоками в реку на территории города промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод от свыше 20 предприятий и организаций города, крупнейшими из которых выступают:

– МУП «Производственное объединение водоснабжения и водоотведения», которое сбрасывает в реку порядка 160–170 млн. м³ в год воды, прошедшей очистку, но сохранившей определенные количества компонентов бытовых сточных вод;

– ОАО «Челябинский металлургический комбинат», сбрасывающий ежегодно по системе отстойников (Першинскому, Каштакскому и Баладндинскому) порядка 30 млн. м³ недостаточно очищенных сточных вод. В их состав входят более 30 химических соединений: биогенных элементов, органических соединений, металлов, синтетических поверхностно-активных веществ, фториды, цианиды, сероводород [38].

Результатом промышленной деятельности является непрекращающиеся ухудшения качества воды. В 2016 г. хозяйственными объектами из природных объектов отобрано 305,45 млн. м³ воды, из которых 301,64 млн. м³ получены от поверхностных источников. На различные нужды использовано 236,67 млн. м³ воды, из них около 50 % – на хозяйственно-питьевые, 33,6 % – на производственные. В 2016 году в поверхностные водоемы сбросили 205,58 млн. м³ сточных, транзитных и прочих вод, из которых 99,99 % недостаточно очищены.

На современном этапе существования пропускная способность реки очень мала, формируются русловые отстойники, в которых скапливается мусор и ил. Сбросы большого количества сточных вод различного происхождения резко ухудшают качество питьевой воды. Основными причинами загрязнения питьевой воды можно считать:

- антропогенные загрязнения поверхностных и подземных вод;
- повышенное содержание железа и марганца;
- несоответствующее санитарно-техническое состояние водопроводных сетей и водоочистных сооружений;
- отсутствие санитарной охраны на водоисточниках и водопроводах [47].

Основными источниками загрязнения являются ОАО «Миассводоканал», ОАО «Челябинский металлургический комбинат», МУП «Водоканал», ОАО «Челябинский цинковый завод» [31].

Осложнение экологического состояния реки Миасс, связанная в том числе, с поступлением большого количества органического вещества, приводит к периодическому дефициту воды в водохранилище. Это вызывает необходимость проведения на современном этапе мероприятий по улучшению качества воды в реке и по недопущению дефицита воды в водохранилище.

В качестве крупных источников антропогенного воздействия на р. Миасс можно выделить:

- производственные и городские сточные воды;
- поверхностный сток с территории промышленных предприятий;
- тепловое загрязнение;
- поверхностный сток с населенных мест и сельскохозяйственных угодий;
- сточные воды и сельскохозяйственных предприятий;
- селитебная территория вблизи реки;
- зоны отдыха.

В летние месяцы из-за нагревания воды и небольшой глубины реки, происходит размножение водорослей, которые во время цветения выделяют токсичные вещества. Кроме того, накапливающиеся донные отложения (илы), являются питательной средой для болезнетворной микрофлоры [17].

Дополнительную антропогенную нагрузку на р. Миасс оказывает и водозаборное сооружение вблизи деревни Полетаево-1, принадлежащее Томинскому горно-обогатительному комбинату. Забор воды необходим для переработки медно-порфировых руд месторождения «Томинское».

Любое инженерное вмешательство в жизненный цикл реки сопровождается изменением ее естественного функционирования. На

первых этапах деформации могут быть незначительными и не сильно заметными. Но в последствии они проявляются в изменениях рельефа русла реки и в режиме русловых деформаций что будет приводить к нарушению природные функций и экологически неблагоприятным последствиям.

Таким образом, на реку Миасс оказывают губительное влияние воды промышленных предприятий, застройки, автокомплекс, коммунальные стоки. Антропогенное воздействие оказывает значительное влияние на р. Миасс и приводит к глобальному изменению всех ее характеристик.

1.4. Источники, пути поступления, миграция и накопление тяжелых металлов в водных объектах

Тяжелые металлы могут поступать в водоемы как в результате природных процессов (выветривание и вымывание горных пород и минералов, наличие эрозийных процессов, селевые смывы, поступление паводковых вод, перенос с дымом пожаров), так и от техногенных (предприятия по добыче и переработке полезных ископаемых, отрасли энергетики, металлургическая отрасль, машиностроение и т.д.) и не техногенных антропогенных (транспорт, сельское хозяйство, бытовые стоки) источников. К крупным источникам загрязнений биосферы тяжелыми металлами относятся предприятия черной и цветной металлургии, машиностроения (гальванические ванны меднений, никелирований, хромирований, кадмирований), предприятия по переработке аккумуляторных батарей, автомобильный транспорт [3].

Тяжелые металлы характеризуются различными путями поступления в объекты гидросферы. Основным источником является сброс металлов в растворенной форме при попадании сточных вод или с подземными загрязненными водами. Помимо прямого сброса возможен приток металлов атмосферным путем за счет осадков. Выброс в атмосферу и последующий перенос в гидросферу в большинстве случаев не

учитывается, так как считается, что он пренебрежительно мал. В то же время, некоторые техногенные выбросы, поступающие в природную среду в виде тонких аэрозолей, воздушным путем переносятся на большие расстояния и вызывают глобальное загрязнение гидросферы за счет сорбционных процессов. Также загрязнения вод возможно путем самоосаждения загрязняющих веществ из воздуха, в котором содержатся выбросы промышленных заводов, выхлопных газов. Имеющиеся в воздухе частицы увлекаются осадками на поверхности водоемов [32].

Рост концентрации металлов-токсикантов в поверхностных водах отдельных водоемов и рек происходит под действием кислотных дождей, которые приводят к растворению минералов и пород, в том числе фильтруясь через отвалы. Такие источники загрязнения вызывают в биосфере рост содержаний металлов – загрязнителей в сравнении с естественным фоновым уровнем. Закачка промышленных отходов в скважины, шахты и шурфы приводит к загрязнению тяжелыми металлами подземных вод, а через них, по «окнам» в водоупорных слоях, и по водоносным горизонтам – водоемов. В настоящее время водоемы можно рассматривать как мировые «склады отходов» активной человеческой деятельности, в том числе, тяжелые металлы [33].

Поступая в бессточные водоемы, тяжелые металлы накапливаются, прежде всего, в донных отложениях, которые становятся источником вторичного загрязнения. В водной среде ионы металлов гидратированы и могут образовывать гидроксокомплексы, составы которых зависят от кислотности растворов. Если в растворах есть соответствующие анионы или молекулы органических соединений, то ионы тяжелых металлов организуют многообразные комплексы разного строения и устойчивости. В таком случае, переход металла в донные отложения осложнен, и наблюдается загрязнение водной массы, часто, выше значений нормативов водопользования [30].

Важнейший источник поступлений меди в природные воды – предприятия цветной металлургии, выбросы транспорта, медьсодержащих удобрений, пестицидов, процесса сварки, сжиганий топлива в разных отраслях промышленности. Вынос с загрязненными металлами речными водами, стоками, осадений из воздушной среды, а также в итоге жизнедеятельности людей, может приводить к росту концентраций меди в поверхностных водах, а также в донных отложениях.

В зонах металлургических комбинатов в твердых отходах содержание железа составляет от 22 до 31 г/кг. Много железа поступает в биосферу со сточными водами и шламами металлургического, химического, машиностроительного, металлообрабатывающего, нефтехимического, химико-фармацевтического, лакокрасочного, текстильного производств. Содержание железа в составе сырого осадка, выпадающего в первичных отстойниках крупного промышленного города, может достигать 1,5 г/кг. Основные минералы железа подвергаются в природе фотохимическому разрушению, комплексообразованию, микробиологическому выщелачиванию, в результате чего, железо из труднорастворимых форм переходит в водные объекты. Подобные процессы протекают в отвалах горнорудных предприятий, металлургических комбинатов, производящих большое количество отходов (шлаки, огарки и т.п.). С дождевыми, паводковыми и грунтовыми водами высвобождающиеся из твердых матриц металлы переносятся в реки и водоемы. Железо находится в природных водах в разных состояниях и формах: в истинно растворенной форме входят в состав донных отложений и гетерогенных систем (взвеси и коллоиды). Донные отложения рек и водоемов выступают в качестве накопителя железа. При определенных условиях железо может высвободиться из них, в результате чего происходит вторичное загрязнение воды [48].

В природные воды соединения кобальта попадают в результате процессов выщелачивания из медно-колчеданных и других руд, из почв

при разложении организмов и растений, а также со сточными водами металлургических, металлообрабатывающих и химических заводов. Соединения кобальта в природных водах находятся в растворенном и взвешенном состоянии, количественное соотношение между которыми определяется химическим составом воды, температурой и значениями pH. Растворенные формы представлены в основном комплексными соединениями с органическими веществами природных вод. Соединения двухвалентного кобальта наиболее характерны для поверхностных вод. В присутствии окислителей возможно существование в заметных концентрациях трехвалентного кобальта [29].

Цинк попадает в природные воды в результате процессов разрушения и растворения горных пород и минералов (сфалерит, цинкит, госларит, смитсонит, каламин), а также со сточными водами рудообогатительных фабрик и гальванических цехов, производств пергаментной бумаги, минеральных красок, вискозного волокна. Накопление цинка в хвостохранилищах – накопителях отработанных магнетитовых производств за год может достигать 4 тыс. т. В зоне расположения фабрик по обогащению полиметаллических руд его содержание в грунтах достигает 0,3 %. Важные источники поступления цинка в водные объекты – рудниковые смывные воды и сточные воды гальванических цехов, производств лаков и красок, химических средств защиты растений, комбинатов цветной металлургии и тепловых электростанций, работающих на каменном угле [18].

Особенностью поведения тяжелых металлов в водных экосистемах является их высокая устойчивость и неразлагаемость, что обеспечивает длительность загрязнения системы. Металлы-токсиканты, попав в водоем, распределяются между компонентами водной экосистемы, часто нарушая экологическое равновесие. Они могут накапливаться в гидробионтах различных трофических уровней. В то же время, буферная способность

водоемов (буферная емкость) способствует снижению внешнего воздействия и ограничивает влияние токсиканта.

Буферной емкостью пресноводных экосистем по отношению к тяжелым металлам называется такое число металлов-токсикантов, поступление которых не приводит к значительному нарушению естественного характера функционирования данной экосистемы [19].

Металлы-токсиканты распределяются по формам содержания в водной системе:

- 1) растворенные формы;
- 2) формы, сорбированные и аккумулярованные на фитопланктоне;
- 3) формы, удерживаемые донными отложениями в итоге седиментаций взвешенных органических и минеральных частиц из водной среды;
- 4) формы, адсорбированные на поверхности донных отложений из водной среды в растворимых формах;
- 5) формы, находящиеся в адсорбированных формах на частицах взвеси.

В зависимости от формы тяжелого металла, он будет характеризоваться различной степенью доступности для гидробионтов. Так, незакомплексованные ионы, находящиеся в свободной растворенной форме, наиболее доступны для поглощения, а связывание их в комплексные соединения или адсорбция на взвесах, значительно снижают доступность и токсичность металла. На формы нахождения тяжелых металлов в водах могут оказывать воздействие гидробионты (к примеру, моллюски). При изучении поведения меди в поверхностных водах отмечены сезонные колебания ее концентраций: зимой они наибольшие, а в летний период, характеризующийся активным ростом биомассы, наблюдается снижение концентрации поллютанта.

При осаждении взвешенных органических частиц, обладающих адсорбционной способностью по отношению к ионам меди, последние переходят в состав донных отложений. Активность данного процесса

зависит от скорости седиментаций взвесей, от размеров и заряда адсорбирующих ионы меди частиц.

Помимо аккумуляции металлов посредством адсорбции и последующих седиментаций в поверхностных водах могут происходить процессы, отражающие устойчивость экосистем к токсическим воздействиям данного рода загрязнителей. Важнейший из них – связывание ионов металлов в водных средах растворенными органическими веществами. При этом общая концентрация токсикантов в водной среде не изменяется. Но максимальной токсичностью характеризуются гидратированные ионы металлов, а металлы, связанные в комплексы, токсичны. При этом, между общей концентрацией металлов - токсикантов в природных поверхностных водах и их токсичностью нет однозначных зависимостей.

В природных поверхностных водах может содержаться значительное количество органических веществ, 80% из которых составляют высокоокисленные полимеры типа гумусовых веществ, поступающих в водную среду из почвы. Другая часть растворимых органических веществ – продукты жизнедеятельности организмов (полипептиды, полисахариды, жирные и аминокислоты) или родственные им по химическому составу вещества антропогенного происхождения. Данные соединения могут выступать комплексообразующими реагентами, которые связывают ионы металлов в комплексы, понижая этим токсичность водной среды [21].

При миграции тяжелых металлов донные отложения рассматриваются как сложные многокомпонентные, открытые неравновесные физико-химические системы, которые образованы совокупностью некоторых твердых и жидких фаз. Жидкой фазой называется водный раствор, который заполняет поровое пространство отложений. Состав раствора меняется при переходе от одной точки пространства к другой и его рассматривают как жидкую фазу. При взаимодействии водных растворов с минеральными фазами, а также при

распадах органических веществ может происходить их обогащения одними компонентами и снижение концентрации других. В итоге этого в донных отложениях возникают градиенты концентраций химических компонентов, что может определять вероятность массообменных потоков.

Химические процессы в донных отложениях сочетаются с физико-химическими явлениями, с биологическими и биохимическими превращениями и сопровождаются молекулярной диффузией в поровых растворах. При этом, молекулярная диффузия играет ведущую роль в перераспределениях растворенных веществ в отложениях и в массообменах через границы раздела вода – донные отложения.

На миграционные процессы, приводящие к распределению и накоплению тяжелых металлов в системе вода – донные отложения оказывают влияние такие факторы, как водородный показатель (рН) среды, окислительно-восстановительный потенциал (Eh) системы, жесткость воды [14]. Воздействие рН среды и окислительно-восстановительных условий (Eh) на миграции элементов в воде выражено в том, что эти факторы могут контролировать осаждения тяжелых металлов из растворов, коагуляции коллоидов, подвижности металлов. При повышении рН воды растворенные катионные формы металлов переходят в нерастворенные формы, адсорбируются на поверхности твердых частиц взвешенных веществ, которые находятся в водной среде, и осаждаются в донных отложениях. Самым активным, естественно участвующим в обменном процессе с поровой и придонной водной средой является верхний (0-10 см) слой донных отложений [9].

В качестве токсикантов в водоемах рассматриваются соединения цинка, меди, железа, кобальта. Высокая токсичность для живых существ – это характерное свойство соединений и ионов тяжелых металлов.

Тяжелые металлы относятся к необходимым для жизнеобеспечения живых организмов биогенным элементам. Но при превышении их концентрации в живых организмах могут возникать отравления, вплоть до

гибели, связанные с эффектом ксенобиотика. Среди металлов - токсикантов выделяется приоритетная группа, к которой относятся кадмий, медь, мышьяк, никель, ртуть, свинец, цинк и хром как наиболее опасные для здоровья людей и животных.

Тяжелые металлы накапливаются в водоемах, особенно в поверхностных слоях, и медленно удаляются при поглощении водными растениями, животными и микроорганизмами. Время полуудаления тяжелых металлов составляет длительный период: цинк – от 70 до 510 лет, кадмий – от 13 до 110 лет, медь – от 310 до 1500 лет, свинец – от 740 до 5900 лет [41].

Тяжелые металлы могут обладать значительной способностью к разнообразным химическим, физико-химическим и биологическим реакциям. Многие из них имеют переменные валентности и принимают участие в окислительно-восстановительных процессах. Миграции соединений тяжелых металлов происходят в основном в виде органоминеральных составляющих. Некоторые органические соединения, с которыми связываются металлы, представлены продуктами микробиологической жизнедеятельности.

Причинами токсичных действий тяжелых металлов на живые организмы являются:

- 1) все тяжелые металлы обладают сильным денатурирующим действием и могут вызывать понижение активности ферментов и других метаболически значимых белков клетки: они повреждают мембраны клетки, при этом нарушается их проницаемость;

- 2) вероятно конкуренция тяжелых металлов с необходимыми растениям элементами питания, что приводит к дефициту последних и нарушает нормальный ход метаболических процессов. Например, кадмий может замещать цинк, барий и стронций замещать кальций, цезий может замещать калий [22].

В определенных условиях летальные концентрации, при которых погибает 50 % особей, находятся в пределах 0,006–225,0 мг/л, хотя, как правило, они менее 0,5 мг/л. Токсичность меди выше в пресноводных системах, нежели в морских, что отражает относительную долю токсичных свободных ионов в воде. Содержание меди в прикрепленных видах водорослей из загрязненных водных объектов составляет примерно 10-100 мг/кг сухого веса. Коэффициенты концентрирования меди меньше подобных, известных для ряда металлов, в частности ртути, кадмия, свинец, цинк, никель. Усиливаясь в зоне интенсивного загрязнения, фактор концентрирования может меняться от 10² до >10⁵, что может зависеть от их видовых принадлежностей.

Темп поглощений меди водными растениями зависит от первоначальных содержаний в среде обитания. При этом сорбция в высокой степени реализуется при наличии Na⁺ и Mg²⁺, интенсивность поглощений ингибируется протонами. Она зависит от вида растений, что приводит к вариабельности содержаний в них меди. Медь способствует росту проницаемости клеточных оболочек в водных растениях, что увеличивает их чувствительность к влиянию прочих металлов [1].

В мягких тканях беспозвоночных из загрязненных водных сред содержание меди может колебаться в границах 5-200 мг/кг сухого веса. Темп поглощений меди планктонными беспозвоночными зависят в основном от ее концентраций в водной среде, а для бентосных видов они отображают уровни содержаний в донных отложениях.

При общем воздействии никеля и меди на некоторые растения отмечается синергизм, а при общем влиянии никеля и кадмия, никеля и цинка, никеля, кадмия и ртути – антагонизм [16].

Токсичность цинка для водных растений весьма различна: доза, при которой погибают 50 % особей, составляет от 0,0075 до 50 мг/л. Эти различия обусловлены способностью многих видов растений адаптироваться к высоким концентрациям цинка в воде. При этом

существенное влияние оказывают физико-химические условия среды. В большинстве случаев цинк занимает промежуточное положение в токсическом эффекте элементов: меди, ртути, хрома, кадмия, никеля, свинца.

Устойчивость растений к воздействию цинка увеличивается с уменьшением в оболочках клеток участков обмена с окружающей средой. С увеличением содержания в воде кальция, магния и фосфатов токсичность цинка для большинства видов снижается. Токсичность зависит также от кислотно-щелочных условий, контролирующей концентрацию Zn^{2+} в растворе, а также от присутствия в последнем органических хелатов. При совместном действии цинка и кадмия, а также цинка и меди характерен синергизм. С другой стороны, совместное действие цинка, меди и кадмия по токсическому эффекту может сравниться с действием равной концентрации одного цинка. Конкуренция за места и пути проникновения в растения является одним из механизмов взаимодействия цинка с другими металлами, что во многом определяется присутствием нетоксичных металлов, например, марганца [44].

Содержание цинка в растениях из загрязненных пресноводных систем обычно изменяется от 100 до 500 мг/кг сухого веса. Более высокие концентрации отмечены в растениях ряда европейских рек, загрязненных сточными водами рудников по добыче металлов. В незагрязненных районах концентрация цинка в растениях не превышает 50 мг/кг [4].

Интенсивность поглощения цинка растениями невелика и зависит от скорости метаболизма и фотосинтеза, температуры, освещенности и уровня его содержания в водной среде. Сорбция цинка, как правило, подавляется протонами, хелатами и Na^+ . Предполагается, что только незначительная часть потребляемого водорослями цинка поступает в живые организмы в результате ионного обмена с внутриклеточными полисахаридами. В мертвых водорослях сорбция была интенсивнее,

поскольку в живых их представителях ненарушенная структура клеточной мембраны контролирует движение цинка в клетки.

Максимальное содержание цинка характерно для пищеварительной железы и гонад моллюсков, а его концентрация в раковинах, как правило, невысокая. Концентрации цинка для всего тела возрастают с размером и возрастом беспозвоночных. Отмечена хорошая корреляция между концентрацией цинка в органах и их весом. В природных условиях самые высокие содержания цинка могут наблюдаться в зимнее и весеннее или летнее время года, но нередко сезонные вариации вообще отсутствуют. Указанные различия могут свидетельствовать об изменении условий воспроизводства и о влиянии температуры окружающей среды на интенсивность поглощения цинка. Темпы выведения цинка из тканей беспозвоночных могут значительно варьировать.

Как и в случае других металлов, с увеличением жесткости воды токсическое воздействие цинка на беспозвоночных снижается. Ионы кальция в большей степени снижают токсичность цинка, нежели ионы магния. Таким образом, для правильной оценки промышленного влияния на водные системы необходимо знать ионный состав воды [7].

Патологические изменения в организмах рыб позволяют определить токсическое воздействие на них водной среды и дать представление о потенциальной опасности воздействия группы веществ, поступающих в водоем. Актуальность выявления неблагоприятного качества воды на основе исследования рыб подтверждается тем, что многие физиологические системы рыб сходны с таковыми у теплокровных животных, и это позволяет прогнозировать отражение последствий присутствия токсикантов в водной среде на человеке. При изучении воздействия загрязнения в природных условиях наиболее удобны бентофаги, которые ведут достаточно оседлый образ жизни. Это позволяет получать аналитический материал по изменению физиологических показателей рыб с привязкой к конкретному району.

Наряду с прямым токсическим действием металлы, обладающие способностью аккумулироваться в телах гидробионтов, обуславливают отдаленные генетические, канцерогенные, гонадо- и эмбриотоксичные последствия. Соотношения концентраций металлов в организмах устанавливались на протяжении всего периода эволюции органического мира. Значительные отклонения от этих соотношений приводят к нарушению обменных процессов в живых организмах. Аккумуляция металлов в организмах может в ряде случаев отражать суммарную дозу металлов в водоеме в течение длительного периода. В природе геохимическими аномалиями с высокими концентрациями тех или иных элементов обусловлено появление ряда эндемичных заболеваний, а техногенный фактор усиливает эти явления.

Выводы по первой главе

Являясь одним из основных источников пресной воды в Уральском регионе, р. Миасс подвергается интенсивной антропогенной нагрузке. Сложный многовариантный характер воздействия приводит к изменению территории водосбора, русла реки, состава и свойств воды и донных отложений, что приводит к серьезным негативным изменениям всей экосистемы реки. Происходящие нарушения приводят к снижению возможностей использования реки как важнейшей культурно-хозяйственной артерии г. Челябинск.

Анализ пятилетних мониторинговых исследований загрязнения вод р. Миасс в черте г. Челябинск, а также за его пределами свидетельствует о негативном антропогенном воздействии, оказываемом на реку в черте города. На выходе из города происходит увеличение содержания в воде поллютанов. Среди приоритетных поллютантов можно отметить тяжелые металлы цинк, медь, марганец, для содержания которых в водной массе реки наблюдается ежегодное превышение величин ПДК металлов в 1,5–4 раза.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор проб воды для химического анализа проводился в апреле 2022 г в первой половине дня с поверхностных слоев водной массы на глубине до 15 см. Пробы отбирались в емкости из полимерных материалов, разрешенных для контакта с водой – бутылки из полиэтилентерефталата. Объем одной пробы составляет 1,5 л. Перед отбором пробы емкости для отбора сначала ополаскивались дистиллированной водой, затем на местности – водой, подлежащей анализу. Пробы воды из р. Миасс отбирались с шести точек с примерным расстоянием между ними в 500 м, из которых составлялась смешанная проба для определения содержания тяжелых металлов. Точки отбора проб приведены на рисунке 5.



Рисунок 5 – Карта мест отбора проб воды р. Миасс

На рисунке 5 показан маршрут и точки отбора проб воды в черте Metallургического района г. Челябинска. На данной территории река проходит через зону влияния нескольких крупных предприятий: ЧЭМК,

Цинковый завод, Лакокрасочный завод. В непосредственной близости находится Челябинская ГРЭС (с 2018 г ТЭЦ-4) [13].

Точка №1 открывает маршрут и располагается вблизи Аральской улицы п. Першино. Характеризуется низкой скоростью течения воды, большим количеством зарослей на побережье, небольшой степенью антропогенного воздействия: отсутствие стоянок, отдаленность от дорог, однако на побережье и в воде присутствует небольшое количество мусора.

Точка №2 располагается вблизи от п. Першино и практически полностью совпадает с точкой №1 за исключением большего количества мусора.

Точка №3 расположена под мостом на ул. Зеленый Луч, здесь наблюдается повышенное течение реки, высокая прозрачность воды, отсутствие растительности и мусора. Расположенный рядом автомобильный мост характеризуется интенсивным движением автотранспорта, в том числе, грузовых автомобилей с грузоподъемностью 3 и 12 т. Данные автомобили зачастую используют дизельное топливо, которое выбрасывает в окружающую среду большее количество веществ по сравнению с бензином или газовым топливом.

Точка №4 расположена вблизи газопровода, проходящего над рекой. Наблюдается снижение скорости течения реки, расширение русла, увеличение числа растительности на побережье. Присутствует незначительное количество мусора.

Точка №5 расположена возле каскада линий электропередач, в отдалении находится большое количество отвалов пустых горных пород, принадлежащих ОАО «ЧЭМК». Отсюда к реке выходит несколько подземных труб со сточными водами, предположительно, с «ЧЭМК» и Челябинской ГРЭС.

Точка №6 расположена в непосредственной близости от Челябинской ГРЭС, находящейся возле территории ОАО «ЧЭМК». Поперек русла реки расположена труба, замедляющая течение реки и

блокирующая поток на $\frac{2}{3}$ ширины русла. Рядом располагаются скопления гаражей. Объяснить присутствие трубы на данном участке реки не удалось.

Точки №4–6 находятся в зоне влияния таких предприятий, как Челябинский цинковый завод, Челябинский лакокрасочный завод, так как в силу особенностей розы ветров г. Челябинска, западный ветер является одним из самых частых явлений на территории города.

Точка №7 является контрольной, так как расположена в непосредственной близости от плотины Шершневого водохранилища, под мостом, ведущим в Северо-Западную часть города. Загрязнения вод различным мусором не обнаружено.

Для возможности проведения анализа на содержание тяжелых металлов все пробы консервировались добавлением азотной кислоты (10 мл на 1,5 л воды) и хранилась в холодильнике. Перед анализом вода фильтровалась для отделения водорослей и взвешенных веществ [12].

Количественное определение содержания тяжелых металлов проводили с помощью фотометрического метода анализа. Метод основан на соблюдении законов светопоглощения Бугера Ламберта – Бера, согласно которым величина светопоглощения прямо пропорциональна концентрации в растворе вещества и толщине светопоглощающего слоя. Эта зависимость выражается уравнением (1) Бугера-Ламберта-Бера [37]:

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot c, \quad (1)$$

где D – оптическая плотность раствора, характеризующая светопоглощение;

ε – удельный коэффициент светопоглощения, характеризующий природу вещества и постоянный при изменяющихся условиях;

l – толщина оптического слоя раствора;

c – концентрация окрашенной формы определяемого вещества в растворе.

Измерение при равных условиях оптической плотности серии растворов точно известных концентраций исследуемого компонента

позволяет построить график зависимости $D = f(c)$. Дальнейшее измерение в аналогичных условиях оптической плотности исследуемого раствора позволяет найти по графику концентрацию в нем искомого компонента [2].

Определение проводилось на базе аналитической лаборатории кафедры химии, экологии и методики обучения химии ЮУрГГПУ при использовании стандартного аналитического оборудования. Измерение значений оптической плотности проводилось на фотометре КФК-3-1.

Для выполнения количественного определения в воде общего железа использован сульфосалицилатный метод, основанный на образовании окрашенных комплексных соединений железа с сульфосалициловой кислотой. В зависимости от pH раствора железо (III) может образовывать три типа комплексов различного состава и окраски:

– pH = 1,8–2,5 – красно-фиолетовый моносальцилат (соотношение железо: реагент 1:1, $\lambda_{\max} = 510$ нм; $\epsilon = 1800$);

– pH = 4–7 – коричнево-оранжевый дисульфосалицилат;

– pH = 8–10 – желтоватый трисульфосалицилат (соотношение железо: реагент 1:3, $\lambda_{\max} = 416$ нм; $\epsilon = 5800$).

Данный метод позволяет выполнять дифференцированное определение Fe^{3+} и Fe^{2+} при их совместном присутствии: в кислой среде определяется содержание Fe^{3+} в виде моносальцилата, затем в щелочной среде в виде трисульфосалицилата определяется суммарное содержание ионов без предварительного окисления. Разность второго и третьего определений позволяет определить содержание Fe^{2+} . Определение может быть проведено при совместном присутствии фосфатов, ацетатов, боратов, ионов меди и алюминия. Определению мешают фториды [34].

Выполнение количественного определения ионов кобальта в воде проводили фотометрическим методом с помощью нитрозо-R-соли. В основе метода лежит взаимодействие ионов кобальта с нитрозо-R-солью в кислой среде (pH = 5) с образованием хелатного комплекса красного цвета.

Нитрозо-R-соль образует коричнево-желтый комплекс с ионами никеля и зеленый комплекс с ионами железа (II), но при малых концентрациях (1 мкг на 100 мкг меди и 1 мг железа) мешающее влияние легко устраняется кипячением с разбавленной азотной кислотой. В случае же высоких концентраций мешающих ионов их необходимо предварительно удалить из раствора. Нитрозо-R-соль сама приобретает окраску в растворе, но ее мешающее влияние устраняется измерением оптической плотности при $\lambda = 520$ нм [35].

Количественное определение меди проводили по реакции ионов меди с диэтилдитиокарбаматом в слабоаммиачном растворе, в результате которой образуется комплексный диэтилдитиокарбамат меди желтого цвета. При этом в разбавленных растворах образуется коллоидная система, стабилизация которой достигается добавлением крахмала.

Определение может быть проведено при достаточно высокой жесткости воды и в присутствии ионов железа, при этом мешающее влияние ионов достигается добавлением сегнетовой соли. Определению мешает высокая (более 20°) цветность воды, которую устраняют обесцвечиванием персульфатом аммония при кипячении [10].

Определение цинка проводилось реакцией с дитизоном, при которой в интервале $\text{pH} = 4-7$ образуется дитизонат красной окраски, экстрагирующийся из водного раствора четыреххлористым углеродом. В условиях анализа с дитизоном взаимодействует большой спектр металлов, но при проведении экстракции при $\text{pH} = 5$ и в присутствии тиосульфата и цианида в органическую фазу переходит только комплекс с цинком и двухвалентным оловом. Мешающее влияние последнего может быть устранено кипячением пробы после прибавления перекиси водорода [36].

Выводы по второй главе

На этапе отбора проб проведен выбор точек отбора и контрольной точки. Отбор проведен в весенний период, что позволяет резко снизить

вклад в загрязнение реки природных процессов, интенсивность которых в данный период резко снижается. Все экспериментальные точки характеризуются определенной степенью антропогенного воздействия, способной внести свой вклад в загрязнение (эмиссия от производственных объектов, автотранспорт, сброс сточных вод, промышленные отвалы, хозяйственный мусор).

Отобранный для количественного анализа фотометрический метод в различных вариантах позволяет провести количественное определение поллютантов (железа, меди, кобальта, цинка) с достаточной степенью точности анализа.

ГЛАВА 3. АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ВОДЫ РЕКИ МИАСС

Отобранные в весенний период пробы воды анализировались на количественное содержание тяжелых металлов на базе кафедры химии, экологии и МОХ ФГБОУ ВО «ЮУрГГПУ».

В ходе проведения количественного определения железа в отобранных образцах проб с помощью сульфосалицилатного метода построены градуировочные графики зависимости оптической плотности раствора от концентрации железа.

На рисунке 6 представлен вид градуировочного графика, полученного при $pH = 8-10$, позволяющего провести количественное определение содержания общего железа в форме трисульфосалицилатного комплекса.



Рисунок 6 – График зависимости оптической плотности раствора от содержания Fe (общего)

Обработка анализируемой пробы с последующим определением оптической плотности раствора позволила определить по градуировочному графику содержание в исследуемой воде общего железа. Диапазон содержания общего железа составил 0,84-1,4 мг/л, что составляет от 2,8 ПДК до 4,7 ПДК. Максимальным содержанием общего железа характерно для точки №1, что может быть обусловлено розой ветров в направлении поселка Першино, что приводит к поступлению поллютантов

от промышленных источников эмиссии (ОАО «ЧМК»), а также низкой скоростью течения и высокой степенью зарастания. Также высокое содержание (3,5 ПДК) характерно для точки №6, расположенной в непосредственной близости от Челябинской ГРЭС и ОАО «ЧЭМК». Дополнительный вклад в повышение содержания железа могут внести расположенные рядом гаражи. Кроме того, концентрированию может способствовать замедленное течение реки. Для остальных точек содержание общего железа практически не отличается от значений контрольной точки, в которой отмечается значение 2,9 ПДК, что соотносится со значениями, установленными по официальным данным.

На рисунке 7 представлен вид градуировочного графика зависимости оптической плотности растворов от концентрации железа (III) в виде моносульфосалицилатного комплекса.

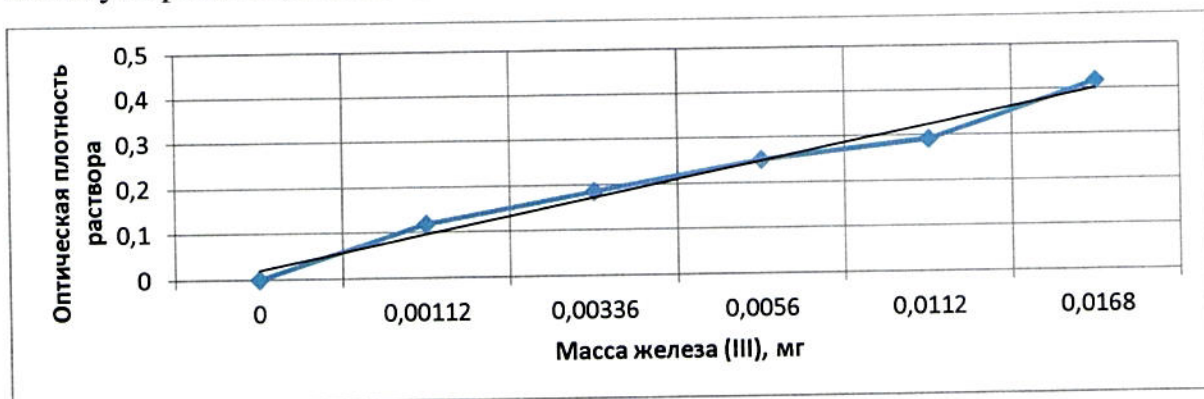


Рисунок 7 – График зависимости оптической плотности раствора от содержания Fe (III)

Анализ исследуемых проб показал, что содержание данной формы в воде находится в интервале 0,71–1,27. Максимум содержания также характерен для точек отбора №1 и №6. Данные результаты свидетельствуют о том, что Fe (III) является преобладающей формой железа для всех исследуемых точек. На основании этого может быть сделан косвенный вывод о том, что в данной речной системе преобладают аэробные условия среды, а хороший кислородный режим способствует закреплению окисленной формы тяжелого металла.

На рисунке 8 представлен градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от содержания кобальта, полученный при помощи фотометрического метода анализа с использованием нитрозо-R-соли.

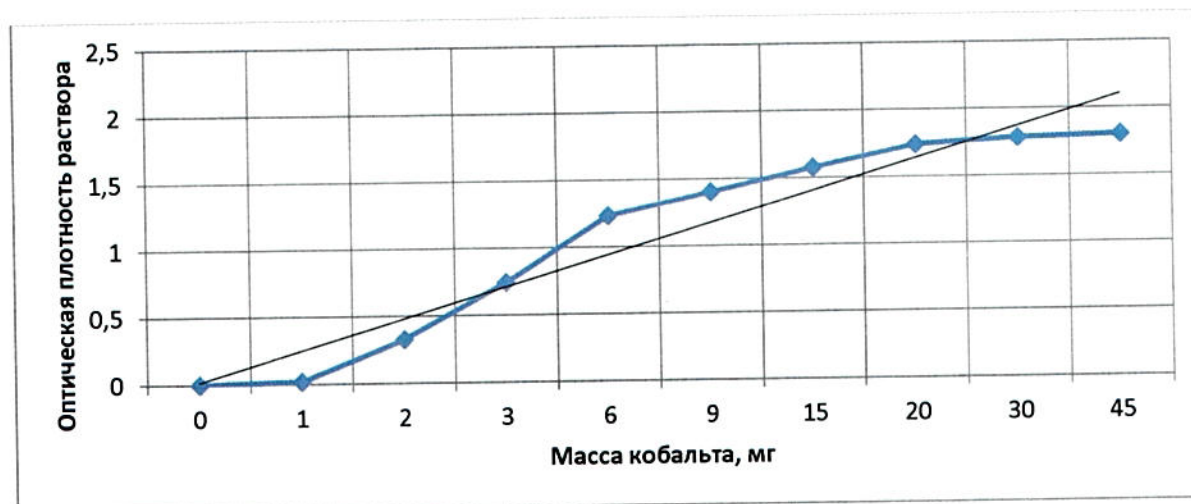


Рисунок 8 – График зависимости оптической плотности раствора от концентрации кобальта

Анализ результатов, полученных при определении содержания кобальта в исследуемых образцах, показал, что оно варьирует в широких пределах от 0,34 до 1,35 мг/л, что соответствует кратности от 3,4 ПДК до 13,5 ПДК. Максимум содержания характерен для точки №5, что может быть связано с присутствием поблизости промышленных отвалов, а также притоком со сточных вод производственных объектов. Также высокое содержание (11,7 ПДК) отмечено для точки №1, что может быть обусловлено факторами, отмеченными ранее для высоких содержаний железа. Практически для всех точек (кроме точки №6) отмечено превышение содержания кобальта в 1,5–4 раза по сравнению с контрольной точкой.

На рисунке 9 представлен градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от содержания меди, полученный при помощи фотометрического метода анализа с использованием диэтилдитиокарбамата натрия.

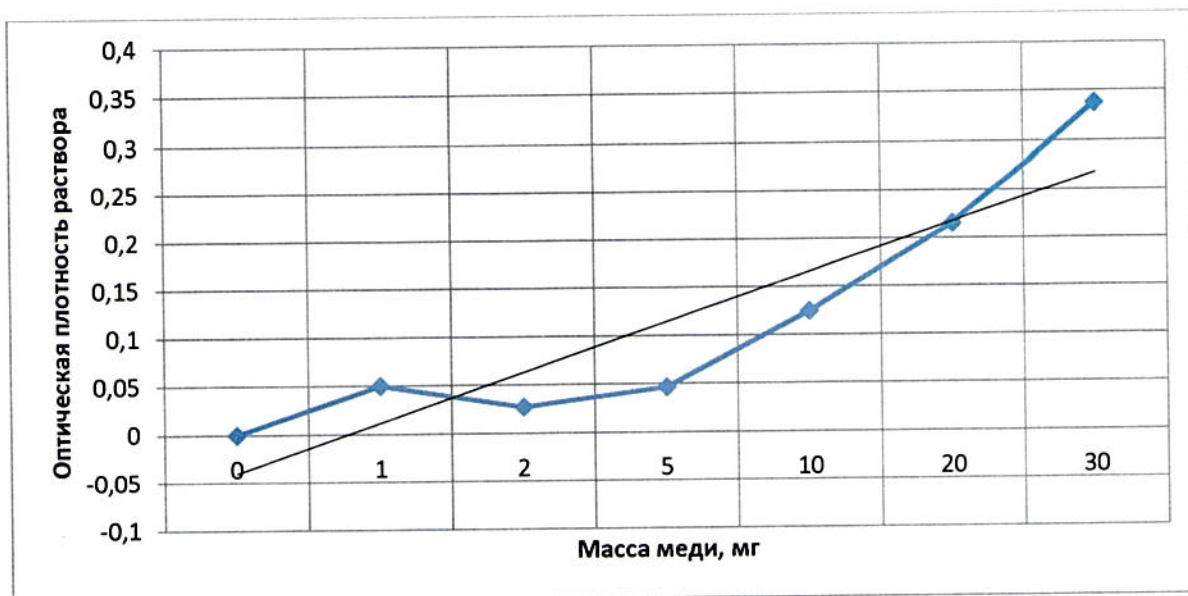


Рисунок 9 – График зависимости оптической плотности раствора от концентрации меди

Результаты определения содержания меди в исследуемых образцах показали, что диапазон концентраций поллютанта в речной воде составляет от 0,8 мг/л до 7,2 мг/л. Превышение ПДК поллютанта по показателю культурно-бытового назначения не выявлено в контрольной точке, а также в точке №1. Для остальных точек характерна кратность от 2,4 ПДК до 7,2 ПДК. Для всех точек выявлено превышение величин ПДК для вод хозяйственно-питьевого назначения при кратности от 8 ПДК до 72 ПДК. Максимальной концентрацией меди характеризуются воды, отобранные на точке №6, что может быть обусловлено деятельностью ЧГРЭС и ЧЭМК. Для всех точек, кроме точки №1, установлено превышение концентрации меди по сравнению с контрольным створом в 3–9 раз.

На рисунке 10 представлен градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от содержания цинка, полученный на основе фотометрических измерений по дитизонатному методу.

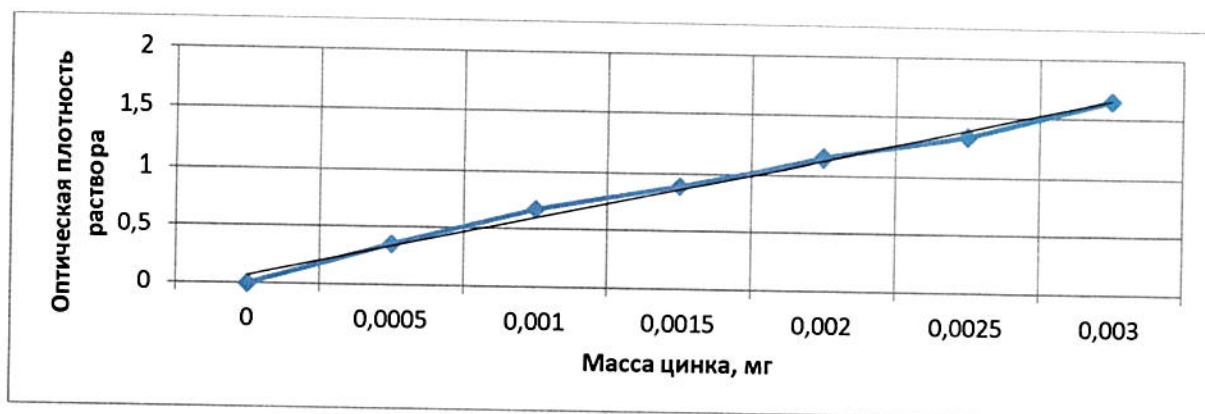


Рисунок 10 – График зависимости оптической плотности раствора от концентрации цинка

Анализ определенных концентраций цинка в отобранных пробах показал, что величина данного показателя изменяется в диапазоне 1,25–10,87 мг/л, что соответствует кратности от 1,3 ПДК до 11 ПДК. Максимальным содержанием характеризуются пробы, отобранные на точках №4–6, расположенных в зоне воздействия ЧЦЗ. Для всех исследованных точек характерно превышение значений концентраций цинка по сравнению с контрольной точкой в 1,8–8,7 раз.

В таблице 1 представлены сводные результаты анализа содержания тяжелых металлов (железа, кобальта, меди, цинка) в отобранных пробах воды р. Миасс в сравнении с показателями величин ПДК для вод хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [40].

Таблица 1 – Соответствие определенных показателей содержания тяжелых металлов в воде реки Миасс с величинами ПДК

Определяемый элемент	Содержание в исследуемой точке, мг/л							ПДК, мг/л	
	1	2	3	4	5	6	7	хозяйственно-питьевого	культурно-бытового
Fe (общ)	1,40	0,86	0,90	0,88	0,84	1,06	0,87	0,3	
Co	1,17	0,59	0,52	0,77	1,35	0,39	0,34	0,10	
Cu	0,80	4,80	2,40	3,20	2,80	7,20	0,80	0,10	1,00
Zn	5,68	3,81	2,27	8,89	9,83	10,87	1,25	1,00	

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что по всем исследуемым показателям для всех исследуемых точек наблюдается превышение значений ПДК для вод как хозяйственно-питьевого, так и культурно-бытового назначения. Превышение концентраций поллютантов на отобранных точках по сравнению с контрольной точкой (Шершневское водохранилище) может свидетельствовать о вкладе антропогенного воздействия на городской территории. При этом максимальными концентрациями характеризуются воды точек №4-6, расположенные в зоне действия АО «ЧЦЗ», а также ветрового переноса от металлургических предприятий ОАО «ЧМК» и «ЧЭМК». В качестве одного из приоритетных загрязнителей может быть выделен цинк, концентрации которого во всех точках превышают ПДК, а также концентрации поллютанта в контрольной точке.

Выводы по третьей главе

На этапе аналитической обработки проб воды р. Миасс, отобранной на территории Металлургического района и в контрольной точке, показано, что тяжелые металлы железо, кобальт, медь, цинк выступают в качестве загрязнителей водной системы реки. Для всех поллютантов на территории города обнаружено превышение величин ПДК для вод как хозяйственно-питьевого, так и культурно-бытового назначения, а также по сравнению с их содержанием в контрольной точке.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что антропогенная деятельность на территории г. Челябинск вносит негативный вклад в загрязнение воды реки Миасс, приводя к повышению в ней содержания тяжелых металлов. В качестве приоритетного металла - загрязнителя выступает цинк, концентрация которого во всех точках превышает аналогичные значения для контрольной точки в 2–9 раз. Вода р. Миасс на территории Металлургического района не может быть

использована без применения специальной очистки как для хозяйственно-питьевого, так и для культурно-бытового водопользования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения работы осуществлен анализ информационных источников, связанных с вопросами формирования и изменения гидрологического и гидрохимического режима р. Миасс, проанализированы источники и пути поступления в нее загрязнителей, в том числе, тяжелых металлов, в результате естественных процессов и антропогенной деятельности. В процессе информационного поиска рассмотрены вопросы миграции тяжелых металлов в водных объектах, их влияние на живые системы, а также изменение степени загрязнения вод р. Миасс, в том числе, тяжелыми металлами, за последние 5 лет.

В апреле 2022 г. произведен отбор проб воды р. Миасс в шести точках обора на территории Metallургического района г. Челябинска и в контрольной точке Шершневого водохранилища. На базе кафедры химии экологии и МОХ вуза выполнен химический анализ содержания в отобранных пробах тяжелых металлов (железо, кобальт, цинк, медь) и проведено сравнение полученных показателей со значениями ПДК для вод хозяйственно-питьевого культурно-бытового назначения.

На основе полученных результатов можно сделать ряд выводов.

1. Анализ информационных источников о пятилетних мониторинговых исследованиях загрязнения вод р. Миасс в черте Челябинска и за его пределами свидетельствует о негативном влиянии на гидрологический и гидрохимический режим реки антропогенного фактора. На выходе из города наблюдается увеличение содержания в воде поллютанов по сравнению с точками до входа в город. Среди приоритетных поллютантов можно отметить цинк, медь, марганец, для которых в водной массе реки наблюдается ежегодное превышение величин ПДК в 1,5–4 раза.

2. Результаты анализа содержания тяжелых металлов (железо, кобальт, медь и цинк) показал, что во всех исследуемых точках наблюдается превышение концентрации металлов по сравнению с контрольной точкой. В качестве приоритетного загрязнителя выступает

цинк, концентрация которого превышает концентрацию в контрольной точке в 1,8–8,7 раз. Максимальными концентрациями характеризуются воды точек №4–6, расположенные в зоне действия ЧЦЗ, а также ветрового переноса от металлургических предприятий ЧМК и ЧЭМК.

3. Сравнение полученных результатов со значениями ПДК демонстрирует превышение данных значений во всех точках для всех исследуемых показателей. Вода р. Миасс в черте Металлургического района г. Челябинска не рекомендуется для использования в качестве источника питьевой воды, орошения, места купания и отдыха, а также в качестве технического водопользования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Артамонов В. И. Растения-индикаторы / В. И. Артамонов. – Москва: Изд-во Знание, 1986. – 172 с.
2. Бабко А. К. Фотометрический анализ / А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко. – Москва : Химия, 1998. – 158 с.
3. Беззапонная О. В. Прогноз содержания тяжелых металлов в поверхностных водных объектах: автореф. дис. ... на соиск. уч. степ. канд. техн. наук: 25.00.36 / Беззапонная Оксана Владимировна; Рос. науч.-исслед. ин-т комплексного использ. и охр. водн. ресурсов. – Екатеринбург, 2004. – 21 с.
4. Беспмятнов Т. П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Т. П. Беспмятнов, Ю. А. Кротов. – Ленинград : Химия, 1985. – 528 с.
5. Богословский Б. Б. Общая гидрология (гидрология суши). / Б. Б. Богословский, А. А. Самохин, К. Е. Иванов, Л. А. Соколов. – Гидрометеиздат, 1984. – 422 с.
6. Бочкарев К. Н. Челябинская область: энциклопедия / К. Н. Бочкарев. – Челябинск : Каменный пояс, 2006. – Т.5. – П–Се. – 880 с.
7. Брень Н. В. Использование беспозвоночных для мониторинга загрязнения водных экосистем тяжелыми металлами / Н. В. Брень / Гидробиологический журнал, 1999. – Т. 35, № 4. – С. 75–88.
8. Брера-Левенсон Т. Л. Очистка и использование природных и сточных вод / Т. Л. Брера-Левенсон. – Москва : Наука, 2003. – 250 с.
9. Галатова Е. А. Особенности накопления и распределения тяжелых металлов в системе вода – донные отложения – гидробионты (на примере реки Уй): автореф. дис. ... на соиск. уч. степ. канд. било. наук: 03.00.16 / Галатова Елена Александровна; Уральск. гос. академ. ветеринарной мед-ны. – Екатеринбург, 2007. – 19 с.

10. ГОСТ 4388–72. Колориметрическое определение массовой концентрации меди с диэтилдитиокарбаматом натрия. / Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов [сайт]. – URL : <https://docs.cntd.ru/document/1200012572?ysclid=l4v820nijj962515510> (дата обращения 10.04.2022).
11. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. / Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов [сайт]. – URL : <https://docs.cntd.ru/document/901862249?ysclid=l4v873il4v493820468> (дата обращения 10.04.2022).
12. ГОСТ 31861-2012. Вода. Общие требования к отбору проб / Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов [сайт]. – URL : <https://docs.cntd.ru/document/1200097520?ysclid=l4v89bclru794084705> (дата обращения 10.04.2022).
13. Гугл Планета Земля [сайт]. – URL: <https://earth.google.com/web/> (дата обращения 18.04.2022).
14. Давыдова О. А. Физико-химические аспекты миграционных процессов тяжелых металлов в природных водных системах / О. А. Давыдова, Е. В. Коровина, Е. С. Ваганова [и др.] – Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т.8. – №2. – С. 40–50.
15. Евтушенко Н. Ю. Проблемы комплексной оценки качества природных вод / Н. Ю. Евтушенко. – Москва : Наука, 2015. – 144 с.
16. Комаровский Ф. Я. Ртуть и другие тяжелые металлы в водной среде: миграция, накопление, токсичность для гидробионтов / Ф. Я. Комаровский, Л. Р. Полищук – Гидробиологический журнал. –1981. – Т. 17. – № 5. – С. 71–83.

17. Комплексный доклад о состоянии окружающей среды Челябинской области в 2014 году / Министерство экологии Челябинской области [сайт]. – URL: <https://mineco.gov74.ru/mineco/other/protectingthepublic/2014.htm> (дата обращения 01.04.2022).
18. Линник П. Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П. Н. Линник, Б. И. Набиванец. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
19. Линник П. Н. Комплексообразование ионов металлов в природных водах / П. Н. Линник, Б. И. Набиванец // Гидробиологический журнал. – 2013. – Т. 19. – № 3. – С. 82–95.
20. Левит А. И. Южный Урал: География, экология, природопользование : учебное пособие / А. И. Левит – Челябинск : ЮУКИ, 2001. – 246 с.
21. Мартин Р. Бионеорганическая химия токсических ионов металлов / Р. Мартин // Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. – Москва : Мир, 2003. – С. 25–61.
22. Метелев В. В. Водная токсикология / В. В. Метелев, А. И. Канаев, Н. Г. Дзасохова. – Москва : Пищевая промышленность, 2001. – 248 с.
23. Комплексный доклад о состоянии окружающей среды Челябинской области в 2015 году / Министерство экологии Челябинской области [сайт]. – URL: <https://mineco.gov74.ru/mineco/other/protectingthepublic/2015.htm> (дата обращения 03.04.2022).
24. Комплексный доклад о состоянии окружающей среды Челябинской области в 2017 году / Министерство экологии Челябинской области [сайт]. – URL: <https://mineco.gov74.ru/mineco/other/protectingthepublic/2017.htm> (дата обращения 03.04.2022).

25. Комплексный доклад о состоянии окружающей среды Челябинской области в 2018 году / Министерство экологии Челябинской области [сайт]. – URL: <https://minesco.gov74.ru/files/upload/minesco/Дополнительно/Доклад ЭС 2018> (дата обращения 03.04.2022).
26. Комплексный доклад о состоянии окружающей среды Челябинской области в 2019 году / Министерство экологии Челябинской области [сайт]. – URL: <https://minesco.gov74.ru/files/upload/minesco/Дополнительно/Доклад ЭС 2019> (дата обращения 03.04.2022).
27. Комплексный доклад о состоянии окружающей среды Челябинской области в 2020 году / Министерство экологии Челябинской области [сайт]. – URL: <https://minesco.gov74.ru/files/upload/minesco/Дополнительно/Доклад ЭС 2020> (дата обращения 03.04.2022).
28. Михайлов В. Н. Общая гидрология / В. Н. Михайлов, А. Д. Добровольский. – Москва : Высш. шк., 1991. – 368 с.
29. Моисеенко Т. И. Оценка экологической опасности в условиях загрязнения вод металлами / Т. И. Моисеенко // Водные ресурсы. – 2009. – Т. 26. – № 2. – С. 186–197.
30. Мур Дж. В. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния / Дж. В. Мур, С. П. Рамамурти. – Москва : Мир, 2007. – 285 с.
31. Артеменко Б. А. Экологическая оценка качества воды реки Миасс в пределах Челябинской области: автореф. дис. кандидата биол. наук: 03.02.08 / Артеменко Борис Александрович; ОмГПУ. – Омск, 2012. – 18 с.
32. Никаноров А. М. Гидрохимия / А. М. Никаноров. – Санкт-Петербург : Гидрометеиздат, 2011. – 444 с.
33. Персикова Т. Ф. Тяжелые металлы и окружающая среда : лекция для студентов сельхозвузов / Т. Ф. Персикова, Н. П. Решецкий. – Бел. с/х академия. – Горки : [б.и.], 2015. – 40 с.

34. ПНД Ф 14.1:2:4.50-96. Методика измерения общего железа в поверхностных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой / Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов [сайт]. – URL : <https://docs.cntd.ru/document/898902517?ysclid=l4v8gl4ckd43471045> (дата обращения 10.04.2022)
35. ПНД Ф 14.1:2.44–96. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов кобальта в природных и сточных водах фотометрическим методом с нитрозо-R-солью / Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов [сайт]. – URL : <https://docs.cntd.ru/document/437170636?ysclid=l4v8l5l0v3505228754> (дата обращения 10.04.2022).
36. ПНД Ф 14.1:2:4.60-96. Методика измерений массовой концентрации ионов цинка в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с дитизоном / Библиотека нормативной документации [сайт]. – URL: <https://files.stroyinf.ru/Data2/1/4293808/4293808597.htm?ysclid=l4v8nwmb50710779768> (дата обращения 10.04.2022).
37. Поляк Л. Я. Фотометрический анализ / Л. Я. Поляк // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 5(8). – С. 198–208.
38. Портал Челябинской области: Река Миасс / Портал Челябинской области [сайт]. – URL: http://chel-portal.ru/enc/Миасс_река/ (дата обращения 17.03.2022).
39. Природа Челябинской области / под ред. М. А. Андреевой. – Челябинск : Изд-во ЧГПУ, 2000. – 269 с.
40. СанПиН 2.1.5.980-00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод / Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов [сайт]. – URL : <https://docs.cntd.ru/document/1200006938?ysclid=l4v8r2fnd283470339> (дата обращения 10.04.2022).

41. Сорбционная способность и факторы формирования химического состава донных отложений / Н. Ю. Степанова, В. З. Латыпова, О. К. Анохина, Р. Г. Таиров // Экологическая химия. – 2003. – № 12(2). – С. 105–116.
42. Сухарев Ю. И. Исследование трофического состояния системы водохранилищ / Ю. И. Сухарев, Н. И. Ходоровская, С. Г. Ницкая [и др.] // Известия Челябинского научного центра. – 2002. – Вып. 4 (17). – С. 99–103.
43. Турикешев Г. Т. Южное Предуралье: география, геология, тектоника и геоморфология: монография / Г. Т. Турикешев, Г. А. Данукалова, Ш. Б. Кутушев. – Москва : ИНФРА-М, 2016. – 260с.
44. Физико-химические аспекты загрязнения и очистки поверхностных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов природными сорбентами / О.А. Давыдова, А.А. Лукьянов, Е.С. Ваганова [и др.] // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2014. – Т. 16, № 4(3). – С. 523–525.
45. Чалов Р. С. Русловые процессы (русловедение): учебное пособие. / Р. С. Чалов. – Москва : ИНФРА-М, 2016. – 565 с.
46. Шикломанов И. А. Влияние хозяйственной деятельности на речной сток / И. А. Шикломанов. – Ленинград : Гидрометеиздат, 1989. – 334 с.
47. Шевцов М. Н. Водно-экологические проблемы и использование водных ресурсов / М. Н. Шевцов. – Хабаровск : Изд-во Тихоокеан. гос. ун-та, 2015. – 197 с.
48. Экологический мониторинг : учебно-методическое пособие / Под ред. Т. Я. Ашихминой. – Изд. 3-е, испр. и доп – Москва : Академический Проект, 2016. – 416 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Колориметрическое определение железа сульфосалициловым методом

Реактивы: 1) 10 % раствор сульфосалициловой кислоты; 2) Аммиачный буферный раствор ($\text{pH} = 9,5-10$); 3) стандартный раствор соли железа с содержанием железа 2,8 мг/мл; 4) рабочий стандартный раствор соли железа с содержанием железа 11,2 мкг/мл – готовят в день анализа разбавлением стандартного раствора в 250 раз.

Для построения градуировочного графика по моносальфосалицилату железа для определения Fe^{3+} в ряд мерных колб объемом 25 мл вводят последовательно: 0; 0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 мл рабочего раствора железа (III). Добавляют 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 0,5 мл аммиачного буферного раствора и доводят до метки дистиллированной водой. Растворы фотометрируют через 10 минут при $\lambda = 490$ нм и толщине поглощающего слоя 3 см.

Для построения градуировочного графика по трисульфосалицилату железа для определения общего железа в ряд мерных колб объемом 25 мл вводят последовательно те же объемы рабочего раствора соли железа (III), 5 мл раствора сульфосалициловой кислоты, 5 мл аммиачного буферного раствора и дистиллированную воду до 25 мл. Фотометрирование ведут через 10 мин. при $\lambda = 400$ нм и толщине слоя 3 см.

Для количественного определения железа в исследуемом образце отбирают аликвоты исследуемой воды и проводят через все операции образования моносальфосалицилата. Вторую пробу проводят через операции образования трисульфосалицилата железа. Первый результат соответствует концентрации Fe^{3+} , второй результат соответствует общему содержанию Fe^{2+} и Fe^{3+} . Содержание Fe^{2+} находят по разности первого и второго результатов.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Определение концентрации кобальта в воде фотометрическим методом с нитрозо-R-солью

Реактивы: 1) нитрозо-R-соль, 0,1 % водный раствор; 2) ацетат натрия, 40 % раствор; 3) стандартный раствор с содержанием кобальта 0,1 мг/мл; 4) рабочий стандартный раствор с содержанием кобальта 10 мкг/мл – готовят в день анализа разбавлением стандартного раствора в 10 раз; 5) соляная кислота (1:1); 6) азотная кислота (1:1).

Для построения калибровочного графика в мерные колбы объемом 25 мл вводят 0; 0,10; 0,20; 0,30; 0,50; 0,60; 0,90; 1,5; 2,0; 3,0; 4,5 мл рабочего раствора. Прибавляют 2 мл раствора нитрозо-R-соли, 1,5 мл раствора ацетата натрия 0,3 мл соляной кислоты, 1-2 капли азотной кислоты. Раствор кипятят 1 мин., прибавляют 1 мл азотной кислоты и продолжают кипячение еще 1 мин. Колбу с раствором охлаждают под краном, доводят объем раствора до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность при $\lambda = 500-530$ нм и толщине слоя 3 см.

Испытуемый раствор обрабатывают аналогично растворам сравнения. По графику определяют концентрацию кобальта в растворе.

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Определение меди в воде с диэтилдитиокарбаматом натрия

Реактивы: 1) аммиак, водный раствор (1:4); 2) тартрат калия-натрия (сегнетова соль), 50 % раствор; 3) соляная кислота (1:1); 4) серная кислота (1:5); 5) крахмал растворимый, 0.25 % раствор; 6) N,N-диэтилдитиокарбамат натрия, 0.1 % раствор; 7) основной стандартный раствор с содержанием меди 100 мкг/мл; 8) рабочий раствор с содержанием меди 1 мкг/мл – готовят разбавлением основного в 10 раз.

Для построения калибровочного графика в мерные колбы объемом 50 мл вводят 0; 1; 2; 5; 10; 20; 30 мл рабочего стандартного раствора, доводят дистиллированной водой до метки, переносят в колбы объемом 100 мл, подкисляют пробу 1–2 каплями соляной кислоты, прибавляют 1 мл сегнетовой соли, 5 мл аммиака, 1 мл крахмала и 5 мл диэтилдитиокарбамата натрия. После добавления каждого реактива растворы перемешивают. Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 430$ нм и толщине оптического слоя 3 см.

50 мл исследуемой воды обрабатывают аналогично растворам сравнения. По графику определяют концентрацию кобальта в растворе.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Определение концентрации цинка в воде фотометрическим методом с дитизоном

Реактивы: 1) аммиак водный, 25 % раствор; 2) дитизон, 0,002 % раствор; 3) ацетатный буферный раствор; 4) тиосульфат натрия, 20 % раствор; 5) соляная кислота (1:1); 6) четыреххлористый углерод; 7) рабочий стандартный раствор с содержанием цинка 1 мкг/мл.

Для построения градуировочного графика в ряд мерных колб объемом 100 мл вносят 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 см рабочего стандартного раствора, доводят объем дистиллированной водой до риски. Добавляют 2–3 капли соляной кислоты, 5 мл буферного раствора, перемешивают. Приливают 1 мл раствора тиосульфата натрия, перемешивают. Добавляют 4 мл раствора дитизона в четыреххлористом углероде и энергично встряхивают в течение 2 мин. Растворы переносят в делительные воронки, сливают экстракт дитизоната. К водному раствору в делительной воронке вновь приливают 2 мл раствора дитизона, энергично встряхивают в течение 2 мин и после разделения жидкостей сливают слой дитизоната цинка к первому экстракту. Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 520$ нм и толщине оптического слоя 3 см.

100 мл исследуемой воды обрабатывают аналогично растворам сравнения. По графику определяют концентрацию кобальта в растворе.