

## МИГРАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ В СИСТЕМЕ «ПОЧВЕННЫЙ ПОКРОВ – ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ» НА УРБАНИЗИРОВАННОЙ ТЕРРИТОРИИ

*Е.В. Коровина<sup>1</sup>, Т.Ю. Дьячкова<sup>2</sup>, А.А. Лукьянов<sup>2</sup>, В.В. Мулюкова<sup>2</sup>,  
К.В. Фаизова<sup>2</sup>, Р.Р. Фаизов<sup>2</sup>, Е.С. Ваганова<sup>2</sup>, Е.С. Климов<sup>2</sup>, И.Т. Гусева<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> *Московский государственный университет экономики, статистики и информатики, г. Москва*

<sup>2</sup> *Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск*

<sup>3</sup> *Ульяновский государственный педагогический университет им. И.Н. Ульянова, г. Ульяновск*

Рассмотрена сезонная динамика содержания тяжелых металлов и нефтепродуктов в почвенных и водных экосистемах на урбанизированной территории г. Ульяновска. С применением статистических методов анализа исследовано влияние физико-химических факторов на миграционные процессы тяжелых металлов (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb) в экосистеме «почвенный покров – поверхностные воды».

*Ключевые слова: тяжелые металлы, нефтепродукты, миграционные процессы, экосистемы, почвенный покров, природные поверхностные воды.*

### Введение

В экологическом аспекте из обширного перечня вредных веществ, загрязняющих почвенные и водные экосистемы, распространенными являются тяжелые металлы (ТМ) и нефтепродукты (НП). Тяжелые металлы относятся к классу консервативных загрязняющих веществ, которые не разлагаются в воде, а только изменяют форму своего существования. Нефтепродукты в водоемах могут находиться в различных миграционных формах: растворенной, эмульгированной, сорбированной на взвешенных частицах и донных отложениях, в виде пленки на поверхности воды. В результате протекания в водоеме процессов испарения, сорбции, биохимического и химического окисления нефтепродукты претерпевают различные превращения. При трансформации нефтепродуктов в экосистемах могут образовываться стойкие к микробиологическому расщеплению более токсичные соединения, вызывающие вторичное загрязнение.

Почвенные экосистемы являются емким акцептором для тяжелых металлов и нефтепродуктов, что обуславливает их аккумуляцию в почвенном покрове. Под воздействием различных факторов в почве происходит постоянная миграция попадающих в нее веществ и перенос их на большие расстояния. В природных экосистемах интенсивность и направление миграций ТМ зависят как от особенностей ионов, формы, в которой присутствует элемент, его химических свойств (внутренние факторы), так и от физико-химических и биологических условий миграций (щелочно-кислотные, окислительно-восстановительные условия, водный режим, температура, давление, влияние жизнедеятельности растений и других организмов) [1–5].

Для проведения оценки экологического состояния почвы и водных экосистем Куйбышевского водохранилища на урбанизированной территории г. Ульяновска является актуальным исследование влияния различных факторов на процессы аккумуляции и миграции тяжелых металлов и нефтепродуктов в системе почвенный покров – поверхностные воды [6–11].

Цель настоящей работы – исследование сезонной динамики содержания и влияния физико-химических факторов на миграционную способность тяжелых металлов и нефтепродуктов в системе почвенный покров – поверхностные воды.

### Объекты и методы исследования

Исследования проводились в период 2009–2014 гг. на базе аккредитованной научно-исследовательской лаборатории физико-химического анализа ФГБОУ ВПО «Ульяновский государственный технический университет».

Опробование поверхностных вод и почвы (берегового грунта) проводили в районах автодорожных развязок и мостовых переходов через Куйбышевское водохранилище на территории г. Ульяновска. В объектах исследования определялся приоритетный ряд тяжелых металлов (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb). Сезонный отбор проб воды и почвы выполняли согласно нормативным документам ГОСТ Р 51592-2000, ГОСТ 17.1.5.01-80, ПНД Ф 12.1:2.2.2:2.3.2-03.

Определение валового содержания и подвижных форм ТМ в пробах воды и почвы проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Анализ выполнялся на атомно-абсорбционных спектрометрах «Спектр-5-3» и «Квант Z» согласно методикам ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-02, ГОСТ Р 51309-99. Общее содержание НП в объектах исследования определяли методом ИК-спектроскопии на анализаторе нефтепродуктов АН-2 по методикам ПНД Ф 16.1:2.2.22-98, ПНД Ф 14.1:2.5-95.

Определение физико-химических показателей (рН, Eh) проводили потенциометрическим методом на иономере ИПЛ 301 по методике ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. Карбонатную жесткость определяли титриметрическим методом согласно ГОСТ 52407-2005.

Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлена программами «Microsoft Excel», STATISTIKA 6.1.

### Результаты и их обсуждение

К числу приоритетных загрязняющих веществ почвенного покрова (берегового грунта) и поверхностных вод Куйбышевского водохранилища относятся тяжелые металлы (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb), отличающиеся максимальной аккумуляционной способностью и высокой токсичностью. При исследовании сезонной динамики установлено, что максимальное содержание ТМ в верхнем слое берегового грунта наблюдается в весенний период (после снеготаяния), где превышение предельно допустимых концентраций (ПДК) подвижных форм для цинка составило 3,5 ПДК; меди – 10 ПДК; никеля – 3 ПДК; свинца – 2,5 ПДК; кадмия – 1,1 ПДК.

В осенний период (октябрь – ноябрь) происходит снижение содержания ТМ в береговом грунте водохранилища до фоновых значений и возрастание их содержания в воде (относительно летнего периода), что можно объяснить миграционными процессами подвижных форм ТМ с дождевыми осадками и грунтовыми водами из почвенного покрова (берегового грунта) в поверхностные воды Куйбышевского водохранилища.

Возможность миграции ТМ в системе почвенный покров – поверхностные воды также подтверждаются данными исследований сезонной динамики содержания металлов и их форм в воде. Установлено, что максимальное содержание ТМ в пробах воды наблюдается в весенний период во время весеннего паводка, где происходит перенос подвижных форм ТМ с тальными водами из берегового грунта в водоем.

Весенний период (апрель – май) исследования характеризуется значениями рН=6,75 (слабокислые условия) для берегового грунта и рН=7,35 (близко к нейтральным условиям) для воды, преобладанием окислительных условий (Eh=+240 мВ) в водной экосистеме водохранилища, когда наблюдается повышенное содержание растворенного кислорода (9,95 мг/л), и высокими значениями минерализации воды.

Влияние данных факторов на миграцию ТМ из берегового грунта в воду можно отследить с помощью однофакторного дисперсионного анализа [12].

Выявлена высокая корреляционная зависимость значений рН и содержания подвижных форм исследуемых металлов (исключение составляет никель) в береговом грунте ( $r=0,80$ ). Для никеля эта зависимость носит весьма заметный характер ( $r=0,95$ ). Данные корреляционные зависимости представлены на рис. 1, 2.

В природной воде, являющейся сложным раствором, рН зависит не от диссоциации собственно воды, а главным образом от соотношения количества угольной кислоты и ионов  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и в меньшей степени – остальных ионов. Отсюда следует, что помимо влияния рН на аккумуляцию и миграцию ТМ в водных экосистемах, следует рассматривать влияние гидрокарбонат-ионов природной воды. Последние характеризуют карбонатную жесткость воды.

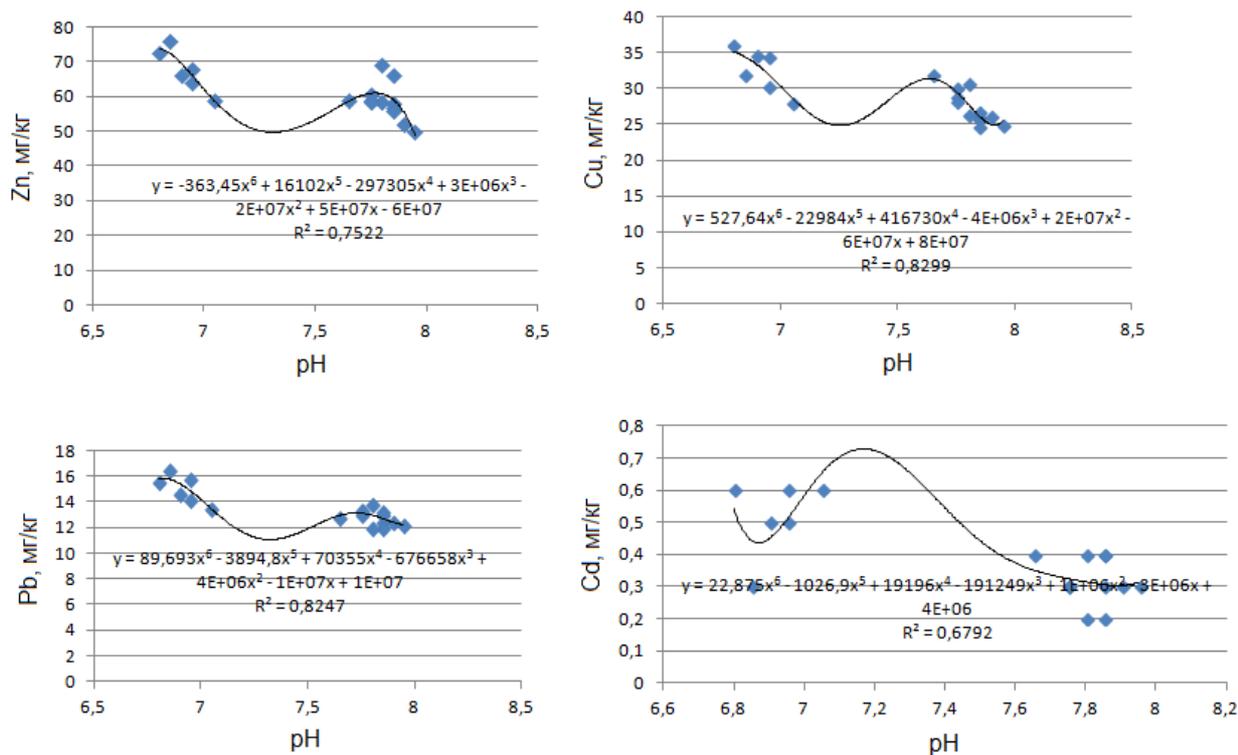


Рис. 1. Корреляционная зависимость содержания подвижных форм цинка, меди, свинца, кадмия от pH берегового грунта

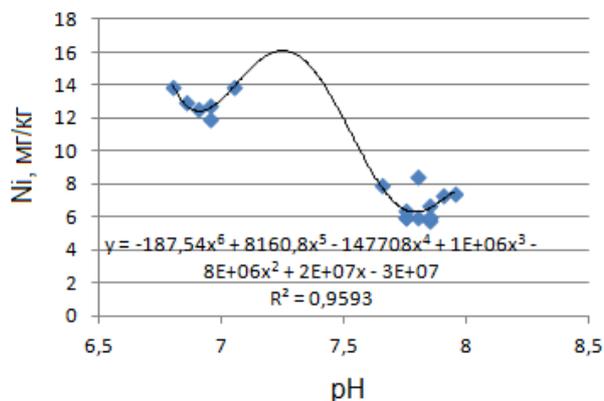


Рис. 2. Корреляционная зависимость содержания подвижных форм никеля от pH берегового грунта

Рассмотрены присутствующие в водохранилище доминирующие формы металлов, в которых основными лигандами могут выступать ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  и фульвокислотные остатки. Для всех исследуемых тяжелых металлов характерна низкая устойчивость гидрокарбонатных комплексов в сравнении комплексов с фульвокислотами и гидроксокомплексами [6, 13–14].

Содержание и миграционные процессы НП в водной экосистеме определяются сезонностью, содержанием взвешенных частиц в толще слоя воды и гидрологическим режимом водохранилища. Установлено, что максимальное содержание НП в воде (до 0,068 мг/л) наблюдается в весенний период. Накопление НП в донных отложениях (до 265 мг/кг) происходит в летне-осенний период. Таким образом, осенний период характеризуется низким значением индекса загрязненности воды (ИЗВ=3,45) и является наиболее благоприятным для протекания процессов самоочищения водных объектов от тяжелых металлов и нефтепродуктов при комплексном влиянии исследуемых факторов.

### Заключение

Впервые для региона проведено комплексное исследование пространственно-временного распределения тяжелых металлов и нефтепродуктов в почвенных и водных экосистемах (на примере Куйбышевского водохранилища Ульяновской области).

С применением статистических методов анализа установлено влияние физико-химических факторов на миграционные процессы тяжелых металлов (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb) в экосистеме почвенный покров – поверхностные воды.

### Литература

1. Трифонов, К.И. Физико-химические процессы в техносфере / К.И. Трифонов, В.А. Девислов. – М.: ИНФРА-М, 2010. – 240 с.
2. Никаноров, А.М. Гидрохимия / А.М. Никаноров. – СПб.: Гидрометеоиздат, 2001. – 444 с.
3. Линник, П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л.: Гидрометеоиздат, 1986. – 270 с.
4. Добровольский, Г.В. Экология почв. Учение об экологических функциях почв / Г.В. Добровольский, Е.Д. Никитин. – М.: МГУ, 2006. – 268 с.
5. Муравьев, А.Г. Оценка экологического состояния почвы / А.Г. Муравьев. – СПб.: Кримас, 2000. – 285 с.
6. Влияние физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов в водных экосистемах: монография / О.А. Давыдова, Е.С. Климов, Е.С. Ваганова, А.С. Ваганов; под ред. Е.С. Климова. – Ульяновск: УлГТУ, 2014. – 167 с.
7. Ваганова, Е.С. Физико-химические аспекты самоочищения малых рек от тяжелых металлов (на примере Ульяновской области) / Е.С. Ваганова, О.А. Давыдова // Вода: Химия и Экология. – 2012. – № 3. – С. 21–26.
8. 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.
9. Экологическое состояние водных объектов Ульяновской области / Е.С. Ваганова, А.С. Ваганов, О.А. Давыдова и др. // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 7. – С. 78–79.
10. Коровина, Е.В. Трансформация почвенного покрова в условиях городской среды / Е.В. Коровина // Вестник Казанского ГАУ. – 2009. – Т. 4, № 1(11). – С. 139–142.
11. Сатаров, Г.А. Оценка состояния почвенного покрова урбоэкосистемы / Г.А. Сатаров, Е.В. Коровина // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. – № 3(17). – С.157–161.
12. Применение статистического анализа для прогнозирования техногенного воздействия на водные объекты в аспекте сохранения и воспроизводства природных ресурсов / Е.В. Коровина, Е.С. Ваганова, М.А. Исаева и др. // Сборник научных трудов Всероссийской научно-технической конференции с междунар. участием «Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения». – Стерлитамак, 2015. – Т. 1. – С. 327–329.
13. Физико-химические и экологические аспекты сезонной динамики содержания тяжелых металлов в водных экосистемах на территории Ульяновской области / О.А. Давыдова, А.А. Лукьянов, Е.С. Ваганова, И.Т. Гусева // Сборник научных трудов VI Международной научно-практической конференции «Теоретические и прикладные аспекты современной науки». – Белгород, 2014. – Ч. 1. – С. 77–80.
14. Tessier, A. Trace Metal Speciation in the Yamaska and St. Francis Rivers (Quebec) / A. Tessier, H.G. Campbell, M. Bisson // Canadian Journal of Earth Sciences. – 1989. – Vol. 17. – P. 90–105.

**Коровина Елена Вадимовна** – кандидат биологических наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности, Московский государственный университет экономики, статистики и информатики. 119501, г. Москва, ул. Нежинская, 7. E-mail: korovina.e.v@yandex.ru

**Дьячкова Татьяна Юрьевна** – аспирант кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: tanya\_7393@mail.ru

**Лукьянов Антон Александрович** – ст. преподаватель кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: anton240786@mail.ru

**Мулюкова Виктория Ваитовна** – аспирант кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: vika.mulyukova.91@mail.ru

**Фаизова Ксения Владимировна** – аспирант кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: zberushka@ya.ru

**Фаизов Радик Растямович** – аспирант кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: radik.faizov.90@mail.ru

**Ваганова Екатерина Сергеевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: katrin\_sv@bk.ru

**Климов Евгений Семенович** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: eugen1947@mail.ru

**Гусева Ирина Тимуровна** – кандидат педагогических наук, доцент, заведующая кафедрой химии, Ульяновский государственный педагогический университет им. И.Н. Ульянова. 432000, г. Ульяновск, пл. 100-летия со дня рождения В.И. Ленина, 4. E-mail: chemistry73@yandex.ru

*Поступила в редакцию 29 ноября 2016 г.*

DOI: 10.14529/chem170104

## MIGRATORY PROCESSES OF HEAVY METALS AND PETROLEUM PRODUCTS IN THE SOIL COVER – SURFACE WATER SYSTEM WITHIN THE URBANIZED TERRITORY

*E.V. Korovina<sup>1</sup>, korovina.e.v@yandex.ru*

*T.Yu. Dyachkova<sup>2</sup>, tanya\_7393@mail.ru*

*A.A. Lukyanov<sup>2</sup>, anton240786@mail.ru*

*V.V. Mulyukova<sup>2</sup>, vika.mulyukova.91@mail.ru*

*K.V. Faizova<sup>2</sup>, zberushka@ya.ru*

*R.R. Faizov<sup>2</sup>, faizov.90@mail.ru*

*E.S. Vaganova<sup>2</sup>, katrin\_sv@bk.ru*

*E.S. Klimov<sup>2</sup>, eugen1947@mail.ru*

*I.T. Guseva<sup>3</sup>, chemistry73@yandex.ru*

<sup>1</sup> *Moscow State University of Economy, Statistics and Informatics, Moscow, Russian Federation*

<sup>2</sup> *Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation*

<sup>3</sup> *Ulyanovsk State Pedagogical University of I.N. Ulyanova, Ulyanovsk, Russian Federation*

The seasonal dynamics of the content of heavy metals and petroleum products in the soil and aqueous ecosystems within urbanized territory of Ulyanovsk has been examined. With the application of statistical methods of analysis the influence of physicochemical factors on migratory processes of heavy metals (Zn, Cu, Ni, Cd, Pb) has been investigated in the soil cover – surface water ecosystem.

*Keywords: heavy metals, petroleum products, migratory processes, ecosystems, soil cover, natural surface water.*

**References**

1. Trifonov K.I., Devisilov V.A. *Fiziko-khimicheskie protsessy v tekhnosfere* [Physical-Chemistry Processes in Technosphere]. Moscow, INFRA-M Publ., 2010. 240 p.
2. Nikanorov A.M. *Gidrokimiya* [Hydrochemistry]. St. Petersburg, Gidrometeoizdat Publ., 2001. 444 p.
3. Linnik P.N., Nabivanets B.I. *Formy migratsii metallov v presnykh poverkhnostnykh vodakh* [Forms of Migration of Metals in Fresh Surface Water]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1986. 270 p.
4. Dobrovolskij G.V., Nikitin E.D. *Ekologiya pochv. Uchenie ob ekologicheskikh funktsiyakh pochv* [Ecology of Soils. Study about Ecological Functions of Soils]. Moscow, MSU Publ., 2006. 268 p.
5. Muravjev A.G. *Otsenka ekologicheskogo sostoyaniya pochvy* [Estimation of Ecological State of Soil]. St. Petersburg, Krismas Publ., 2000. 285 p.
6. Davydova O.A., Klimov E.S., Vaganova E.S., Vaganov A.S. *Vliyanie fiziko-khimicheskikh faktorov na sodержание tyazhelykh metallov v vodnykh ekosistemakh: monografiya* [Influence of Physical-Chemistry Factors on Content of Heavy Metals in Aqueous Ecosystems: Monograph]. Ulyanovsk, UISTU Publ., 2014. 167 p.
7. Vaganova E.S., Davydova O.A. [Physical-Chemistry Aspects of Self-Purification of Small Rivers from Heavy Metals (Based on Example to Ulyanovsk Province)]. *Voda: Khimiya i Ekologiya* [Water: Chemistry and Ecology], 2012, no. 3, pp. 21–26. (in Russ.)
8. Davydova O.A., Lukyanov A.A., Vaganova E.S., Shushkova I.V., Kochetkova K.V., Faizov R.R., Guseva I.T. [Physical-Chemistry Aspects of Pollution and Removal of Heavy Metals and Petroleum Products from Surface Water by Natural Sorbents]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiyskoy akademii nauk* [Bulletin of Samara Scientific Center of Russian Academy of Sciences], 2014, vol. 16, no 4(3), pp. 523–525. (in Russ.)
9. Vaganova E.S., Vaganov A.S., Davydova O.A., Kuznethov P.N., Klimov E.S. [Ecological State of Aqueous Objects of Ulyanovsk Province]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii* [Contemporary Science-Intensive Technologies], 2010, no. 7, pp. 78–79. (in Russ.)
10. Korovina E.V. [Transformation of Soil Cover under Conditions of Urban Environment]. *Vestnik Kazanskogo GAU* [Bulletin of Kazan SAU], 2009, vol. 4, no 1(11), pp. 139–142. (in Russ.)
11. Satarov G.A., Korovina E.V. [Estimation of State of Soil Cover of Urboekosistemy]. *Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo* [Bulletin of University of V.I. Vernadskij], 2009, no. 3(17), pp. 157–161. (in Russ.)
12. Korovina E.V., Vaganova E.S., Isaeva M.A., Davydova O.A., Guseva I.T. [Application of Statistical Analysis for Predicting the Technogenic Action on Aqueous Objects in Aspect of Retention and Reproduction of Natural Resources]. *Sbornik nauchnykh trudov Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii s mezhdunar. uchastiem «Fundamental'nye i prikladnye issledovaniya v tekhnicheskikh naukakh v usloviyakh perekhoda predpriyatiy na importozameshchenie: problemy i puti resheniya»* [Proc. Russian Conference]. Sterlitamak, Russia, 2015, vol. 1, pp. 327–329.
13. Davydova O.A., Lukyanov A.A., Vaganova E.S., Guseva I.T. [Physical-Chemistry and Ecological Aspects of Seasonal Dynamics of Content of Heavy Metals in Aqueous Ecosystems in Territory of Ulyanovsk Province]. *Sbornik nauchnykh trudov VI Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Teoreticheskie i prikladnye aspekty sovremennoy nauki»* [Proc. VI International Scientific-Practical Conference]. Belgorod, Russia, 2014, vol. 1, pp. 77–80.
14. Tessier A., Campbell H.G., Bisson M. Trace Metal Speciation in the Yamaska and St. Francols Rivers (Quebec). *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1989, vol. 17, pp. 90–105.

**Received 29 November 2016**

**ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ**

Миграционные процессы тяжелых металлов и нефтепродуктов в системе «почвенный покров – поверхностные воды» на урбанизированной территории / Е.В. Коровина, Т.Ю. Дьячкова, А.А. Лукьянов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2017. – Т. 9, № 1. – С. 33–38. DOI: 10.14529/chem170104

**FOR CITATION**

Korovina E.V., Dyachkova T.Yu., Lukyanov A.A., Mulyukova V.V., Faizova K.V., Faizov R.R., Vaganova E.S., Klimov E.S., Guseva I.T. Migratory Processes of Heavy Metals and Petroleum Products in the Soil Cover – Surface Water System within the Urbanized Territory. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2017, vol. 9, no. 1, pp. 33–38. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem170104