

*С.В. Темерев, В.П. Галахов, Ю.Е. Плотникова***Формирование и распределение химического стока реки Барнаулки***

Металлы, имеющие удельный вес более 5 г/см³, относят к тяжелым [1, с. 52–53]. На организм человека и животных физиологическое действие металлов различно и зависит от природы тяжелого металла, типа химического соединения (формы нахождения), в виде которого тот или иной металл присутствует в природном объекте, его биодоступности [2], а также его общей и удельной концентраций.

Форма нахождения металла и его концентрация в природных объектах определяются различными внешними физико-химическими факторами вмещающей фазы: температурой, давлением, окислительно-восстановительным E_h и химическим m потенциалом, а также внутренней природой тяжелого металла (ТМ) – физическими и химическими свойствами. Водные экосистемы как сложные природные комплексы включают в себя собственно воду, а также взвешенное в ней вещество (ВВ), донные отложения (ДО) и гидробионты. ТМ присутствуют в природных поверхностных водах в следующих формах [3, 4]:

- 1) в растворенных формах;
- 2) в адсорбированном виде на частицах взвеси;
- 3) в донных отложениях, накопившихся в результате седиментации и хемосорбции;
- 4) связанных с биологическими объектами (зоо-, фитопланктоном, гидробионтами, бентосными организмами, рыбами).

Качество природных вод водоемов и водотоков формируется как результат их взаимодействия с водосборной площадью и расположенными на ней различными источниками минеральных и химических веществ, поступающими в русловую сеть от различного рода антропогенных источников [5]. Изучение таких особенностей физико-химической миграции и процессов распределения ТМ в компоненты экосистемы имеет как научное, так и природоохранное значение. Современные методы аналитической химии позволяют достоверно определять ТМ на уровне фоновых концентраций, решать как глобальные, так и локальные проблемы идентификации основных источников антропогенного загрязнения водных

экосистем, изучать динамику формирования и перераспределения химического стока с площади водосбора в русловую сеть.

Цель настоящего исследования – количественно оценить распределение ТМ в абиотических компонентах водной экосистемы малой реки Барнаулки в зависимости от наиболее влияющих на водоток внешних факторов: антропогенной нагрузки и водного режима (межень, паводок).

Основанием выбора малой реки в качестве объекта исследования послужили, во-первых, финансовые возможности, ограниченные рамками проекта РФФИ, во-вторых, небольшой район экспедиционных исследований, позволяющий организовать отбор проб и натурных данных в течение одного дня, в-третьих, наличие практически единственного притока – Пивоварки, а также одновременное сосуществование урбанизированного и естественно-го ландшафтов.

Описание объекта и района исследований.

Барнаулка является левым притоком Оби и впадает в нее на 3390-м километре от устья. Длина Барнаулки составляет 207 км, средний уклон – 0,4%. Водосбор реки вытянут с юго-запада на северо-восток на 240 км, его ширина – около 20–25 км, полная площадь – 5720 км², в том числе 4560 км² – действующая [6]. Питание Барнаулки осуществляется за счет грунтовых вод и атмосферных осадков. Значительные запасы воды скапливаются в мелких озерах (217 км²) и болотах, прилегающих к пойме реки [7]. Барнаулка протекает по долине древнего стока, вдоль ленточного реликтового бора (1767 км²). Леса занимают значительную часть (30%) ее долины (108 км²). В верхнем и среднем течении Барнаулка практически не подвержена антропогенной нагрузке. Пойменная часть, залесенная кустарником и лиственным деревьями, сильно заболочена, русло выражено слабо. В среднем течении представлена открытая степная часть (3539 км²) с лесополосами и колками (37 км²). В нижнем течении долина реки сужается, появляются городские застройки (53 км², около 1%). Часть водосбора в нижнем течении активно используется для рекреационных це-

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, инициативный проект №99–05–64600.

лей. Здесь располагаются загородные детские лагеря и базы отдыха. На этой же части водосбора размещены промышленные (заводы «Ротор», АЗА) и сельскохозяйственные предприятия (госплемпредприятие «Барнаульское», совхозы «Барнаульский», «Спутник», «Декоративные культуры»). В нижнем течении сток реки зарегулирован плотиной Лесного пруда, ниже которой впадает левый городской приток Пивоварка, служащий естественным коллектором бытовых стоков частного сектора города.

Гидрохимические исследования были выполнены в 2000–2001 гг. с целью экологического мониторинга водной экосистемы Барнаулки, грунтовые воды которой широко используются для питьевых и хозяйственно-бытовых целей. Створы гидрохимического мониторинга были выбраны в среднем и нижнем течении реки:

1) с. Зимино, мост, 91,05 км от устья, определена как фоновая, так как удалена от города, сосновый лес;

2) с. Черемное, водозабор выше села, 49,18 км от устья, сток зарегулирован деревянной запрудой;

3) левый берег, ниже с. Борзовая заимка, 9,96 км от устья, антропогенное влияние завода «Ротор»;

4) 80 м ниже плотины Лесного пруда, 6,34 км от устья;

5) 150 м ниже устья Пивоварки, 4,260 км от устья Барнаулки, металлический пешеходный мост;

6) левый берег, 2,36 км от устья, антропогенное влияние завода агрегатов;

7) левый берег, 0,66 км от устья, мост на ВДНХ, контроль суммарных загрязнений города, поступающих в Барнаулку.

В створах 1, 2, 5 проводились гидрометрические измерения скорости течения реки с помощью гидрометрической вертушки ГР 21, закрепленной на гидрологической штанге, позволяющей проводить измерения с моста. При определении скоростей течения проводили в основном одноточечные измерения на 0,6 рабочей глубины по 3–5 скоростным вертикалям. Для определения действующего сечения реки измеряли глубины. Расчет мгновенных расходов реки проводили стандартным способом [8]. Для определения химического снегового стока 14 марта 2000 г. организовали снегомерную съемку (5–15 промеров для каждого контрольного створа) в долине реки, площадь которой составляет 108 км². Согласно работам [9–14] коэффициенты паводкового стока зависят от раз-

личных типов подстилающей поверхности и имеют следующие величины: ленточный бор – 0,22, городские территории – 0,65, залесенная кустарником и лиственным лесом пойма – 0,4, степная открытая поверхность – 0,1, лесополосы и колки – 0,1. Поверхность долины на исследуемой территории залесена лиственным кустарником, поэтому при оценках паводкового талого стока взята только данная часть водосборной площади. Коэффициент паводкового снегового стока принят 0,4. Образцы снежного покрова отбирали специальным пластиковым отборником с площадью захвата 0,0314 м² на всю глубину снегозалегания. Для химического анализа брали по 2–3 керны на расстоянии 3–4 метра друг от друга. Отобранные керны помещали в двойные полиэтиленовые мешки и тщательно перемешивали в запечатанном виде для приготовления однородной снежной массы и доставляли в лабораторию. В лабораторных условиях определяли массу образцов снега гравиметрически. Далее из каждого контейнера отбирали по 3–4 порции снега и помещали в отдельные двухлитровые колбы, закрывали чашками Петри и выдерживали при комнатной температуре до получения талой воды. Затем из каждой колбы отбирали по 50 мл для потенциометрических измерений pH, Eh. Снеговую воду аликвотами по 1 л фильтровали под давлением аргона 1–2 кг/см² через мембранные ядерные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм. Фильтрат и твердые частицы снега (ЧС) анализировали на содержание ТМ отдельно. Железо, марганец, медь, цинк, кадмий анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии с различными вариантами атомизации в графитовой кювете (AAS 30 ETA) и пламени (AAS 1N). Твердые частицы снега с фильтров смывали 1 н азотной кислотой, затем смесью кислот: азотной, серной, соляной в объемном соотношении 2:1:1, озоляли мокрым способом, не затрагивая минеральную основу ЧС.

Образцы воды отбирали со стрежневой вертикали и аналогично фильтровали через мембранные фильтры 0,45 мкм для отделения взвешенного вещества (ВВ) и анализировали отдельно фильтрат и кислотную вытяжку ВВ тем же методом. Почвенные образцы, также приуроченные к местам отбора снежного покрова, доставляли в лабораторию в охлажденном виде, вскрывались также мокрым озолением и анализировались автором работы, научным сотрудником А.Н. Эйрих и студенткой АГУ Ю.Е. Плотниковой в лицензированной

ной лаборатории гидрохимических исследований ИВЭП СО РАН.

В таблице 1 представлены результаты снегомерной съемки.

Из данных таблицы 1 видно, что снегозапас в долине реки располагается неравномерно и зависит от ландшафта, залесенности, степени застройки урбанизированных территорий. Формирование снегового стока также определяется этими факторами. Первые две точки расположены в ленточном бору, где процесс снеготаяния развивается медленнее. Места отбора 1 и 2 отличаются по влажности подстилающей поверхности: 1 – залесенная кустарником пойма реки на границе леса, 2 – долина реки на лужайке ленточного бора (песок, который не заливается речной водой в паводок). Точки 4, 5, 6, 7 находятся на городской территории, и снег здесь подтаял больше.

Так, под снегом, на границе с почвой, был слой воды около 2–3 см, но на почве во время отбора образцов снежного покрова 14 марта 2000 г. была ледяная корка. Образовавшаяся корка увеличивает коэффициент стока талой воды, поэтому представленные оценочные количества талой воды, поступающей в русло реки, по-видимому, занижены, особенно в точках 6 и 7, где часть подстилающей поверхности асфальтирована (коэффициент стока – 0,65). По гидрологическим наблюдениям снеготаяние на таких местах происходит на 5–10 дней раньше, чем на лесных или степных участках водосбора.

Это явление отмечается с 70–80-х гг. в связи с интенсивной городской застройкой. Причем эти количества снеговой воды поступали в русло реки в течение 16 суток с 5 по 20 апреля 2000 г. Данная продолжительность установлена по вос-

становленным кривым связи расходов гидропоста реки Касмала (Рогозиха). Повышенные величины расходов отмечены до 30 мая 2000 г. (сток с лесных массивов бассейна-аналога).

Для исследуемой части бассейна на период снегового паводка (16 дней) можно оценить модуль снегового стока: 33–47 кг/(с*км²) для городских и 26–120 кг/(с*км²) – негородских территорий долины Барнаулки. При этом химический сток ТМ различен на различных участках реки (табл. 2, площади стока даны в таблице 1). В почвенных и других геохимических объектах железо и марганец, как правило, образуют железомарганцевые конкреции [15]. Медь, кадмий, цинк относятся к халькофильным металлам и обычно коррелируют по содержанию в объектах окружающей среды [15]. Поэтому первые металлы можно выделить в одну, а другие три – в другую группы. Общее содержание (суммарное количество растворенной и сорбированной форм) черных металлов, обнаруженное в 1 км² снежного покрова (рис. 1), более чем в 100 больше, чем для цветных (рис. 2). Содержание ТМ в снеге больше для городских территорий, а для негородских территорий оно с увеличением расстояния до устья уменьшается, как показано на рисунках 1, 2.

Концентрации растворимых форм металлов значительно меньше, чем сорбированных, и составляли менее 1,0 мкг/л Cu, 0,1–0,4 мкг/л Cd, 0,5–37 мкг/л Zn, 5–40 мкг/л Mn, 8–95 мкг/л Fe. Удельные концентрации ТМ, связанных с ЧС, также значительно превышают растворенные. Для черных металлов это превышение составляет 30–900 раз, для железа (0,3–10 мг/л) и 2–28 раз для марганца (6,3–140 мкг/л).

Для цветных металлов соотношение объемных концентраций между растворенными и сор-

Таблица 1
Результаты снегомерной съемки в долине Барнаулки

Показатели	Номер створа						
	1	2	3	4	5	6	7
Расстояние до устья, км	91,05	49,18	9,96	6,34	4,26	2,36	0,66
Средняя глубина	63 см	45 см	63 см	57 см	47 см	34 см	52 см
Кол-во	27	13	10	8	10	9	6
Наблюдения	Под-таял на 10 см	Под-таял на 10 см	Вода, ледяная корка	Вода, ледяная корка	Вода, ледяная корка	Вода, ледяная корка	Вода, ледяная корка
Средняя масса на км ²	416146 тонн 166458*	90939 тонн 36376*	166975 тонн 66790*	159650 тонн 63860*	150167 тонн 60067*	128105 тонн 64053*	114650 тонн 45860*
Поверхность стока, км ²	50,4	34,2	18,0	1,17	1,0	2,25	1,0
Влажность почв, %	41,9	10,4	20,0	21,0	34,3	36,5	37,5

Примечание: *величины с учетом коэффициента паводкового стока.

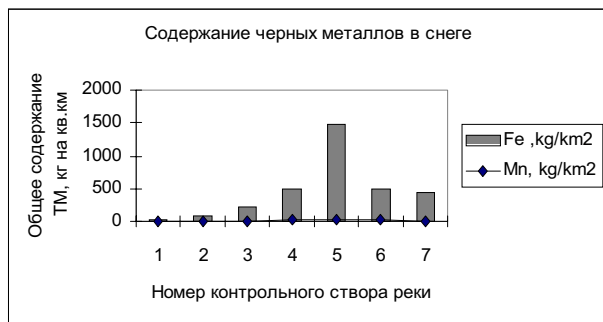


Рис. 1. Общее содержание ТМ в снежном покрове в долине Барнаулки



Рис. 2. Содержание ТМ, связанных с твердыми частицами снега

бированными на ЧС формами точно посчитать сложно из-за низких концентраций меди (во всех точках – менее 1,0 мкг/л), кадмия (в точках 3, 4 – менее 0,1 мкг/л) и цинка (в точках 4, 5, 6 – менее 0,5 мкг/л). Причем для цинка отмечен значительный интервал варьирования концентраций его растворенных в снеговой воде форм. Поэтому для цветных металлов рассматривали сорбированные на ЧС формы металлов. Средняя масса ЧС в снежном покрове уменьшается с увеличением расстояния от устья Барнаулки, как представлено в таблице 2. Увеличение массы ЧС в литре талой воды на городских территориях (точки 4, 5, 6, 7) связано с антропогенным влиянием пылевидных выпадений, приводящих к разбросу результатов определения растворенных форм цветных металлов. Это также относится к формам свинца, но данные о распределении этого токсиканта находятся на стадии доработки и сравнительного анализа. Удельные концент-

рации кадмия, меди и цинка, сорбированные на ЧС и пересчитанные на литр снеговой воды, увеличивались в ряду $Cd < Cu < Zn$ и составили 0,5–4,5, 3–13 и 16–82 мкг/л соответственно.

Чтобы оценить динамику перераспределения паводкового снегового стока, проведены в выбранных контрольных створах 1, 2, 5 следующие гидрологические измерения: ширина реки, живое сечение, глубины, скорости течения, а затем рассчитаны расходы. В таблице 3 представлены экспериментальные и восстановленные по водотоку-аналогу данные.

Сравнение полученных нами данных и многолетних [16] показало, что по водности 2000 г. соответствует маловодным годам 1952, 1956, 1959. Средне многолетние (1942–1959 гг.) расходы для паводков Барнаулки равны 18,60 м³/с для апреля и 8,49 м³/с – для мая. Из таблицы 3 видно, что измеренные нами величины в среднем в два раза меньше средне многолетних. Восстановление расходов Барна-

Таблица 2

Химический снеговой сток ТМ долины Барнаулки с учетом коэффициента стока в русло реки на различных ее участках, кг

Показатели	Номер створа						
	1	2	3	4	5	6	7
Масса ЧС, мг/л	14	54	96	207	531	301	271
Fe	821,1	1068,9	1639,4	226,3	589,4	449	178,6
Mn	58,7	27,7	72,6	6,5	8,7	13,8	4,1
Cd	1,12	0,567	1,11	0,037	0,077	0,003	0,022
Cu	9,44	5,45	5,22	0,41	0,77	0,35	0,26
Zn	43,61	23,33	24,05	2,96	4,95	1,87	2,87

Таблица 3

Расходы воды Барнаулки в 2000 г.

Дата	Vcp., м/с	Q, м³/с	Дата	Vcp., м/с	Q, м³/с	Дата	Vcp., м/с	Q, м³/с	Дата	Q, м³/с
створ 5, Барнаул			створ 2, Черное			створ 1, Зимно			восстан. по р. Касмала	
14.03	0,65	0,39	14.03	–	–	14.03	–	–	14.03	0,39
12.04	0,91	7,35	12.04	1,03	0,99	12.04	0,03	0,38	12.04	7,65
14.05	0,67	4,28	15.05	2,64	2,22	15.05	0,08	1,12	15.05	4,26
27.07	0,40	1,30	27.07	2,69	0,86	27.07	0,006	0,027	27.07	1,66
5.10	0,34	0,71	5.10	0,31	0,22	5.10	0,00	0,00	5.10	–

улки по кривым связи гидрологических характеристик реки – аналога Касмалы (гидропост с. Рогозиха) позволило установить продолжительность снегового паводка (16 суток) и длительность весеннего паводка с 5 апреля по 30 мая 2000 г. (56 суток). Из таблицы 3 видно, что восстановленные расходы и экспериментальные величины практически совпали в пределах ошибки гидрометрических измерений. Чтобы оценить вклад городского притока Пивоварки в общий сток ТМ Барнаулки, были использованы данные таблицы 3 для контрольных створов 5 и 2, расстояние между которыми – 45 км по реке. Общие концентрации ТМ рассчитаны следующим образом:

$$m(TM) = Q \cdot C \cdot t,$$

где Q – мгновенный расход, м³/с; C – общая концентрация металла, мкг/л; t – продолжительность паводка, суток.

Из данных таблицы 4 видно, что водный режим реки оказывает основное влияние на массовое распределение стока ТМ по Барнаулке, особенно в снеговой паводковый период с городских территорий, имеющих больший коэффициент снегового стока. Сток меньше с участков, не подверженных антропогенному влиянию. Наиболее существенный массовый вклад в формирование речного стока ТМ в урбанизированной части водотока оказывает левый городской приток – Пивоварка. Массовый вклад Пивоварки сильно в (13–34) раз отличается в меженный и паводковый периоды, увеличиваясь в ряду: Zn < Cd < Mn < Cu. Массовый вклад по железу в речной сток в половодье отличается от меженного стока на 4,1 т (табл. 4).

Эта величина близка к оценке снегового стока – 2,5 т железа (табл. 2). Очевидно, увеличение стока железа в Барнаулке происходит вследствие таяния снега. Мольное распреде-

ление металлов по компонентам водной экосистемы, представленное в таблице 5, показывает, что концентрации Cu и Zn, связанных с твердыми частицами снега, донных отложений и почвы имели одинаковые порядки величин. Причем совпадение концентрации цинка в снеге и почве, близкое к кларковому (№5 в табл. 5), указывает на атмосферный путь поступления цинка в почву и компоненты водной экосистемы через пылевидные атмосферные выпадения. Следует отметить, что мольная концентрация железа (№5 в табл. 5), сорбированного на частицах снега, в три раза выше, чем его взвешенных форм, что наглядно подтверждает определяющую роль снегового стока в формировании паводкового речного стока в устье Пивоварки. Вероятно, нельзя исключать наличие диффузных источников поступления железа в русло Барнаулки в этой части водосбора.

Таблица 4
Вклад Пивоварки в общий сток ТМ
в снеговой паводок и соответствующий период
летней межени

№ створа	Cd, кг	Cu, кг	Zn, кг	Fe, кг	Mn, кг
Снеговой паводок					
5	8,43 (1,15)	56,9 (5,6)	408,5 (27)	42116 (2454)	3838 (79)
2	1,11	1,66	12,15	3435	122,8
Вклад	7,32	55,2	396,4	38681	3715
Летняя межень					
5	1,26	2,01	40,79	35421	217,3
2	0,83	0,37	10,34	842	55,2
Вклад	0,43	1,64	30,45	34579	162

Примечание: в круглых скобках представлен объем химического снегового стока с площади (3+4+5 в таблице 2).

Результаты снегомерной съемки в комплексе с анализом содержаний ТМ в компонентах водной экосистемы Барнаулки показали неравномерное распределение металлов в долине реки и существенное различие по загрязнен-

Таблица 5
Мольное распределение ТМ по компонентам водной экосистемы Барнаулки

	Номер створа									
	2	5	2	5	2	5	2	5	2	5
ТМ	Cd×1000		Cu		Zn		Fe		Mn	
Объект	Концентрация металла , микромоль ТМ/л									
Сн. вода	3	1	<0,02	<0,02	0,3	<0,01	0,18	0,22	0,14	0,09
Вода	5	6	<0,02	<0,02	0,02	0,31	5,2	12,1	0,94	0,74
ЧС,снег	4	11	0,07	0,2	0,30	1,30	15,2	175,5	0,30	2,5
ВВ, вода	2	1	0,02	0,09	0,12	0,30	39,8	62,2	0,70	6,1
	Концентрация металла, миллимоль ТМ/кг									
ДО	0,2	2,4	0,04	0,2	0,24	0,36	187,6	270,6	0,4	4,5
Почва	30	100	0,04	0,14	0,34	1,1	6,9	95,9	5,3	9,4
Кларк	0,27		89,7		1,2		596		12,1	

Примечания: ЧС – твердые частицы снега; ВВ – взвешенное вещество реки; ДО – донные отложения. Кларковые содержания представлены для осадочных пород по А.П. Виноградову [15].

ности снежного покрова городской и негородской территорий водосбора. Рассчитанные модули химического стока позволили установить, что содержание ТМ в снежном покрове негородских территорий уменьшается с увеличением расстояния от устья Барнаулки, вероятно, за счет уменьшения доли антропогенных атмосферных выпадений.

Гидрологический мониторинг Барнаулки позволил установить: паводковые расходы воды, которые оказались в два раза меньше, чем среднееголетние (1942–1959 гг.) меженные расходы воды, а также определить 2000 г. как маловодный с продолжительностью снегового паводка в 16 суток.

Гидрохимические исследования в комплексе с гидрометрией позволили выявить опреде-

ляющее влияние водного режима Барнаулки на химический сток ТМ, количественно оценить его массовое распределение и динамику формирования стока разных форм ТМ на различных участках реки.

Путем сравнительного метода мольных отношений установлена существенная роль диффузных источников железа и цинка во взаимодействии водотока с урбанизированной частью водосборного бассейна, особенно в период весеннего снегового паводка.

Авторы выражают глубокую признательность Т.Г. Серых, А.Н. Эйрих за активную помощь в выполнении экспедиционных и гидрохимических работ, Т.С. Папиной – за проявленный интерес к работе, а также А.А. Пахно – за оперативную водительскую и другую работу.

Литература

1. Химическая энциклопедия: В 5-ти т. Т. 3. М., 1992.
2. Samuel N. Luoma Bioavailability of trace metals to aquatic organisms – a review // *The Science of the Environment*. 28, 1983.
3. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л., 1986.
4. Будников Г. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем // *Соросовский образовательный журнал*. 1998. №5.
5. Soliman M.M., LaMoreaux P.E. et al *Environmental hydrogeology*. N.W., Boca Raton. Florida, 2000.
6. Ресурсы поверхностных вод районов освоения целинных и залежных земель. Вып. 6: Равнинные районы Алтайского края и южная часть Новосибирской области / Под общ. ред. В.А. Урываева. Л., 1962.
7. Река Барнаулка: экология, флора и фауна бассейна / Под ред. М.М. Силантьевой. Барнаул, 2000.
8. Карасев И.Ф., Шумков И.Г. Гидрометрия. Л., 1985.
9. Бабкина И.В. Местный сток юга Средней Сибири: Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. Иркутск, 1997.
10. Бураков Д.А. Кривые добегания и расчет гидрографа весеннего половодья. Томск, 1978.
11. Грани гидрологии / Под ред. К. Родда. Т. 2. Л., 1987.
12. Никитин С.П., Земцов В.А. Изменчивость полей гидрологических характеристик в Западной Сибири. Новосибирск, 1986.
13. Плиткин Г.А. Водный баланс Западной Сибири // *Труды ГГИ*. Вып. 228. Л., 1976.
14. Галахов В.П., Темерев С.В. Антропогенное загрязнение снега в бассейне р. Томи // *Известия РГО*. Т. 125. Вып. 5. 1993.
15. Перельман А.И. Геохимия. М., 1989.
16. Основные гидрологические характеристики. Т. 6. Вып. 1. Л., 1967.