

ОСОБЕННОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ФОРМ СУЩЕСТВОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ в системе р. Волга – Северный Каспий (по материалам натурных исследований)

При поступлении тяжелых металлов в поверхностные воды суши процессы гидролиза, коагуляции, комплексообразования, сорбции, коллоидообразования приводят к появлению ряда сосуществующих форм элементов, которые различаются по миграционной и реакционной способности и токсичности. Изучение форм существования тяжелых металлов в водах от истоков р. Волга до зоны смешения речных вод с водами Каспийского моря позволило выявить закономерности их трансформации и степень изменения токсичности.

Введение

Из числа наиболее опасных веществ, поступающих в природные воды при их техногенном загрязнении, особое место занимают тяжелые металлы (ТМ). Даже в малых концентрациях эти элементы оказывают токсическое воздействие на водные экосистемы и человека. Металлы не поддаются биодegradации и обладают опасной способностью накапливаться в водных организмах и донных отложениях. Природные воды представляют собой сложную многокомпонентную гетерофазную систему. При поступлении ТМ в эту систему происходят такие процессы их взаимодействия с содержащимися в ней элементами, как гидролиз, коагуляция, образование комплексов с органическими и минеральными лигандами, соосаждение с гидроксидами, сорбция, коллоидообразование. Эти процессы обуславливают присутствие в водах ряда сосуществующих химических форм ТМ, которые различаются по миграционной и реакционной способности и токсичности. Современные исследования и сделанные на их основе

А.Г. Кочарян*,
кандидат геолого-минералогических наук, доцент, заведующий группой гидрогеохимических и медико-экологических исследований, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

обобщения показали, что процессы миграции ТМ, их аккумуляция в гидробионтах и донных отложениях, реакционная способность и токсичность не могут быть изучены только на основании сведений об их валовых содержаниях в водах. Понимание этих процессов и достоверность интерпретации экспериментальных данных должно базироваться, прежде всего, на информации о формах существования ТМ в природных водах. Особенно важна проблема токсичности ТМ по отношению к гидробионтам. Установлено, что для Cd, Cu, Zn, Ni, Pb токсическими свойствами обладает ионная (гидратированная) форма $M(H_2O)^{2+n}$ и ее хлор- и гидрокомплексы [1-4]. Поверхностные воды суши обладают способностью уменьшать токсические свойства ТМ, поступающих в водную среду, за счет образования комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами. Определяющая роль в комплексообразовании принадлежит гумусовым веществам – наиболее распространенным природным органическим соединениям вод, почв, торфов, донных отложений. Благодаря образованию водорастворимых комплексов с гумусовыми кислотами миграционная способность ТМ существенно увеличивается в природных водах, а их токсичность практически не проявляется, т.к. гидробионты не способны накапливать ТМ, находящиеся в подобных комплексах. Биотестирование различных форм меди с использованием *Daphna Magna Straus* показало, что токсичность ионов Cu^{2+} при наличии гумусовых веществ снижается по мере их связывания в комплексы с этими органическими лиганда-

* Адрес для корреспонденции: kochar@aqualaser.ru

ми. Основную роль при этом играли фульвокислоты (**ФК**) с молекулярной массой ≤ 1 кДа. После полного связывания ионов меди в комплексы вода становилась нетоксичной для подопытных организмов даже при содержании меди, равном 250 мкг/дм^3 [5].

Гумусовые вещества – сложная смесь органических соединений разного состава, свойств и строения, непостоянство которой не позволяет дать точное описание состава и структуры этих соединений. Их наиболее характерной чертой является наличие многочисленных функциональных групп – карбоксильных, карбонильных, аминных, фенолгидроксильных, кетехольных, хенонных. Наличие ароматического каркаса с замещенными функциональными группами определяет способность гумусовых веществ образовывать хелатные комплексные соединения с ТМ [6].

В настоящее время принято, что ТМ в поверхностных водах находятся в растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии. Распределение ТМ между этими основными физико-химическими формами определяется химическим составом воды, концентрацией ТМ, геохимическими, гидробиологическими факторами. Безусловно, такое деление содержит ряд упрощений. К примеру, границы между растворенным и коллоидным веществом определены нечетко, в природных водах возможно существование комбинированных форм, таких, как органические и минеральные взвеси, органо-минеральные коллоиды. Однако уже такое подразделение на формы существования ТМ в природных водах позволяет повысить информативность натурных исследований и получить результаты, необходимые для прогноза поведения и проявления токсических

свойств ТМ в конкретных водных объектах. В поверхностных водах ТМ мигрируют, в основном, в составе взвесей. Формы элементов, переносимых взвешенным веществом в водах, могут быть различными. Выделяются сорбированные, подвижные соединения и элементы, находящиеся в кристаллических решетках минералов [7].

В поверхностных водах коллоидные частицы преимущественно существуют как смешанные коллоиды, например, гидроксиды марганца и железа с адсорбированными на их поверхности гуминовыми кислотами. Коллоиды такого типа устойчивы к изменению рН и концентрации минеральных компонентов. Коллоиды, образованные только гидроксидами марганца и железа, весьма неустойчивы при даже незначительных изменениях внешних условий и легко коагулируют. Доля коллоидных форм для Cu, Zn и Pb может составлять, соответственно, 17-65; 32-44; 20-40 % от общего содержания в растворе [8].

Существование ТМ в природных водах в растворенном состоянии контролируется двумя конкурирующими процессами – гидролизом и комплексобразованием. Гидролиз ведет к образованию малорастворимых в нейтральной среде гидроксидов. Однако за счет способности вступать в реакции комплексобразования миграционная способность ТМ сохраняется. Выше было сказано об образовании комплексных соединений ТМ с гумусовым веществом.

В России при нормировании допустимых уровней содержания ТМ в речных и морских водах рассматриваются только их валовые содержания, хотя совершенно очевидно, что биологическая активность и химическая реакционная активность ТМ, а в результате



и токсичность, определяются всей совокупностью сосуществующих физических и химических форм их существования.

Все выше сказанное делает весьма актуальной проблему изучения форм миграции ТМ в р. Волга. В то же время хорошо известно, что основной причиной роста уровня загрязнения прибрежных вод Каспийского моря является поступление загрязняющих веществ с речными водами. В связи с этим актуальным является и изучение трансформации форм существования ТМ на геохимическом барьере р. Волга – Северный Каспий. Поэтому целью наших исследований является изучение особенностей формирования и трансформации форм существования ТМ в системе р. Волга – Северный Каспий, что приведет к более точной оценке токсикологической нагрузки ТМ на водную экосистему этого обширного региона.

Материалы и методы исследования

Волжских водохранилищах отборы интегральных образцов воды на анализ форм существования ТМ проводился во время летних рейсов, проводимых экспедицией Института водных проблем РАН. Образцы, отобранные в каждом водохранилище (порядка 15-20 образцов), объединялись в одну интегральную пробу. В районе Северного Каспия образцы отбирались на 16 станциях с разным уровнем солености морских вод.

Таблица 1

Соотношение среднегодовых значений ТМ (Сс.г.) к их ПДК и вклад этих элементов в ИЗВ в %

Пункт наблюдения (водохранилище)	Сс.г./ПДК			Вклад в ИЗВ, %		
	медь	железо	цинк	медь	железо	цинк
Угличское, г. Углич	5,0	1,4	1,1	40,0	11,2	8,7
Рыбинское, п. Мышкино	5,3	1,0	1,39	44,4	8,4	11,6
Горьковское, г. Ярославль	5,0	1,3	0,92	41,1	10,7	7,6
Горьковское, г. Чкаловск	4,5	1,6	0,28	41,1	14,6	2,6
Чебоксарское, г. Н. Новгород	5,8	5,8	4,2	0,87	34,1	7,1
Чебоксарское, г. Чебоксары	1,9	1,1	1,04	25,2	14,6	13,8
Куйбышевское, г. Казань	3,7	1,5	1,0	38,5	15,6	–
Куйбышевское, г. Набережные Челны	6,1	3,6	0,5	26,2	15,5	2,4
Куйбышевское, г. Ульяновск	3,4	0,5	1,31	26,0	–	10,0
Куйбышевское, г. Тольятти	1,9	0,5	0,93	32,6	–	16,0
Саратовское, г. Самара	3,8	0,4	1,7	43,3	–	19,4
Саратовское, г. Сызрань	2,5	0,5	1,39	25,7	–	14,3
Саратовское, г. Балаково	4,3	0,6	3,55	32,6	–	26,9
Волгоградское, приплотинный участок	3,8	0,5	1,2	29,6	–	19,2
р. Волга, г. Астрахань	6,1	1,3	1,5	30,2	–	–

Из разработанных в настоящее время методов исследования химических форм элементов в водах была выбрана сорбционная схема разделения растворенных форм ТМ, предложенная в [8-10]. Проба воды фильтруется через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм для отделения взвешенных веществ, которые разделяют на органическую и минеральную составляющие. Для разделения растворенных в воде фракций элементов по знаку заряда проводилась последовательная фильтрация через сорбенты анионит ДЕАЕ и катионит КМЦ. При этом ДЕАЕ – целлюлоза извлекает из раствора отрицательно заряженные высокомолекулярные комплексные соединения ионов металлов с гуминовыми кислотами (ГК) и ФК, соединения металлов с ГК в составе органоминеральных коллоидов, комплексы металлов с низкомолекулярными органическими кислотами. КМЦ – целлюлоза извлекает из раствора положительно заряженные ионные и неорганические соединения металлов, а также комплексы ТМ с органическими коллоидами. После обработки воды сорбентами в растворе остаются нейтральные комплексы соединений металлов с органическими основаниями – белками, полипептидами, аминокислотами, полисахаридами и т.п. Воды Северного Каспия анализировались по той же схеме.

Содержание ТМ в водах определялось методом электрометрической атомной абсорбционной спектроскопии (ЭТ – ААС) на атомно-абсорбционном спектрофотометре 3030 «Zeeman».

Результаты и их обсуждение

Природные процессы и хозяйственная деятельность в бассейне р. Волга привели к загрязнению ее вод ТМ, отчетливо выраженном в ряде створов, расположенных ниже выпусков сточных вод городов. Приоритетными загрязняющими веществами из этой группы элементов являются Cu, Zn и Fe, превышение концентраций которых над принятыми рыбохозяйственными нормативами наблюдается практически во всех створах наблюдения. Существенный вклад в индекс загрязненности вод (ИЗВ) дают содержания Cu и Zn: доля их вклада составила для Cu – от 25,2 % до 47 %, а Zn – от 2,4 % до 27 % (табл. 1). Неравномерность загрязнения вод р. Волга ТМ по ее длине и во времени зависит от степени неравномерности сбросов загрязняющих веществ [11, 12].

Изучение соотношения взвешенных и растворимых форм ТМ на незарегулированном участке Верхней Волги показало, что Cr и Ni мигрируют преимущественно в виде взвеси; для Pb, Cd, Zn, Mn преобладающей формой миграции также является взвесь, а в случае Co и Fe преобладает растворенная форма. При этом в створах ниже городских водовы-

Ключевые слова:

формы
существования
тяжелых металлов,
токсичность,
фульвокислоты,
гуминовые кислоты,
флокуляция

пусков возрастает роль растворенных форм. В Ивановском водохранилище в результате процессов седиментации равновесие резко сдвигается в сторону растворенных форм. Это характерно для таких элементов, как Pb, Cu, Cr, Cd, Ni. Однако Mn и Fe составляющая взвешенных форм, напротив, возрастает по сравнению с незарегулированным участком (табл. 2).

На Ивановском водохранилище в весенний период доля взвешенной фракции для Cu, Pb, Cr, Mn и Fe несколько уменьшается по сравнению с летним периодом, а для Cd и Co роль взвешенных форм, наоборот, несколько увеличивается. В летнюю межень удельные концентрации ТМ во взвесах возрастают практически для всех элементов. При этом удельные концентрации ТМ для взвесей в водохранилищах существенно выше, чем в водах речных участков, что объясняется обогащением детрита органическим веществом.

Во всех остальных водохранилищах Волжского каскада роль растворенных форм ТМ существенно выше по сравнению с Ивановским (табл. 2). Ниже Волгоградского гидроузла, на речном участке Нижней Волги вновь резко усиливается роль взвешенных

Таблица 2

Соотношение взвешенной и растворенных форм ТМ в водах на речных участках Верхней и Нижней Волги, в водохранилищах Волжского каскада и в Северном Каспии (в летний период)

Пункты наблюдения	Соотношение взвешенных и растворенных форм ТМ								
	Mo	Cu	Pb	Cr	Cd	Mn	Fe	Ni	Zn
Верхняя Волга	1,60	0,50	2,40	11,0	3,40	1,30	0,26	33,0	1,25
Водохранилища									
Иваньковское*	0,90	0,20	0,53	1,40	2,40	6,10	1,30	1,06	1,02
Иваньковское**	1,00	0,40	1,25	2,30	0,90	8,90	1,60	1,06	1,05
Угличское	0,34	0,06	0,06	0,04	0,20	1,30	0,20	0,02	0,02
Рыбинское	0,10	0,06	0,09	0,07	0,20	1,30	0,36	0,04	0,12
Горьковское	0,49	0,07	0,10	0,05	0,15	0,90	0,30	0,03	0,06
Куйбышевское	0,34	0,06	0,06	0,04	0,24	0,30	0,22	0,02	0,04
Саратовское	0,47	0,07	0,05	0,13	0,30	0,12	0,10	0,02	0,05
Волгоградское	0,31	0,06	0,06	0,12	0,20	0,90	0,25	0,02	0,04
Дельта р. Волга, рукав Бахтемир	1,38	0,68	1,06	0,975	1,24	2,66	1,5	0,85	0,33
Каспийское море									
станция 1	2,0	0,17	0,3	0,22	0,5	2,0	0,8	0,22	0,75
станция 2	4,85	0,62	0,75	0,15	0,15	4,85	1,0	0,6	0,6
станция 3	4,5	0,34	1,35	0,62	0,65	1,5	0,33	0,63	0,39
станция 6	7,4	0,38	0,37	0,54	-	7,4	0,55	0,22	0,30
станция 7	2,1	0,30	0,82	0,31	-	2,1	1,0	0,32	0,25
станция 12	1,56	0,28	0,28	0,30	0,5	1,6	0,62	0,48	1,2
станция 16	2,7	0,23	0,04	0,52	0,9	2,7	0,4	0,21	1,9

Примечание: * – весна, ** – лето.

Таблица 3

Формы нахождения растворенных фракций ТМ в водах водохранилищ Волжского каскада в летний период (%)

Водохранилище. Фракции ТМ	Процентное содержание ТМ во фракциях							
	Cu	Pb	Cr	Cd	Mn	Fe	Ni	Zn
Иваньковское 1	10,4	21,2	20,4	10,1	10,1	7,7	17,4	22,8
2	26,6	26,2	41,9	31,7	31,7	26,8	16,2	35,4
3	23,1	31,1	23,1	24,0	9,6	16,4	31,1	12,4
4	24,6	11,4	5,7	15,5	35,0	21,8	17,0	13,2
5	15,9	10,1	8,9	14,0	13,6	27,3	18,3	16,2
Угличское 1	27,5	23,4	19,2	19,3	12,9	10,0	27,4	31,8
2	18,4	27,9	21,3	21,7	7,2	7,0	28,4	38,0
3	21,7	34,0	24,1	25,6	9,2	18,3	34,1	8,8
4	7,1	11,7	27,2	21,2	44,0	29,4	3,2	7,7
5	25,3	3,0	12,3	12,3	26,7	35,3	6,9	13,7
Горьковское 1	24,1	14,5	23,6	15,8	10,8	15,0	17,3	25,6
2	5,0	4,0	6,8	4,9	2,5	2,6	4,3	2,9
3	37,2	52,5	38,0	37,2	12,1	29,9	43,2	13,6
4	29,5	4,8	15,7	12,4	24,7	20,2	2,0	4,5
5	3,9	24,2	15,9	29,7	49,9	32,3	33,2	53,4
Куйбышевское								
1	22,5	14,0	21,4	16,3	12,5	23,4	26,4	17,7
2	9,5	10,4	15,0	10,8	6,3	9,2	12,5	6,6
3	29,8	37,4	38,8	31,3	13,1	35,5	39,8	11,6
4	4,2	5,7	8,0	13,2	6,3	14,9	1,6	19,4
5	34,0	9,8	16,8	28,4	61,8	17,0	19,7	60,9
Саратовское 1	15,7	15,7	16,0	16,0	15,0	15,0	20,1	16,8
2	5,0	4,5	8,5	3,8	5,0	3,8	5,2	1,9
3	42,3	66,3	56,7	51,4	22,7	47,8	62,0	12,6
4	2,8	2,6	6,7	9,0	21,3	13,4	1,1	2,9
5	34,2	10,9	12,1	19,8	36,0	20,0	11,6	65,8
Волгоградское								
1	10,8	3,5	8,3	5,8	9,4	13,6	8,1	10,5
2	4,4	5,1	7,8	5,4	4,3	4,1	5,3	2,1
3	47,0	78,4	64,1	61,5	27,7	49,8	71,0	19,4
4	2,7	2,9	6,1	8,7	19,4	14,4	2,1	3,2
5	35,1	10,1	16,9	18,6	39,2	18,7	13,5	64,8

- Примечание: 1. Отрицательно заряженные комплексные соединения ТМ с ФК.
 2. Отрицательно заряженные комплексные соединения ТМ с ГК.
 3. Соединения ТМ с ГК в составе органоминеральных коллоидов.
 4. Положительно заряженные ионные, неорганические и нейтральные органические комплексные соединения ТМ.
 5. Нейтральные комплексные соединения ТМ с органическими основаниями.

форм. При впадении р. Волга в Каспийское море, в зоне смешения речных и морских вод, доминирующими вновь становятся растворенные формы ТМ.

Как и следовало ожидать, для металлов, находящихся в истинно растворенном состоянии в водохранилищах Волжского каскада, характерна миграция с гумусовыми веществами (табл. 3). Несмотря на падение концентрации гумусовых соединений в водах от Иваньковского до Волгоградского водохра-

нилища основной формой миграции Cu, Pb, Cz, Cd, Mn, Fe, Ni и Zn является комплексная с гумусовыми веществами. При этом в Иваньковском водохранилище, на водосборе которого развиты дерново-подзолистые и болотные почвы, преобладают формы ТМ с ГК, а уже в Угличском водохранилище содержание комплексов Cu, Mn, Fe с ФК начинает преобладать над содержанием комплексов этих элементов с ГК. Во всех остальных волжских водохранилищах комплекс ТМ с ФК является доминирующим. Весьма значительна во всех водохранилищах доля ТМ, мигрирующих с ГК в составе органоминеральных коллоидов.

По мере продвижения вод по каскаду с севера на юг заметно понижается вклад положительно заряженных комплексных соединений и ионных форм ТМ, извлекаемых из воды катионитом КМ-целлюлоза, что свидетельствует об уменьшении токсичности элементов в Куйбышевском, Саратовском и Волгоградском водохранилищах. Такой вывод можно сделать на основании ряда исследований токсического влияния различных форм существования ТМ на гидробионты.

При этом возрастает роль нейтральных комплексных соединений, что свидетельствует о закономерном уменьшении и практическом исчезновении в южных водохранилищах ионных форм металлов и переходе их в нейтральные комплексы неорганическими и органическими лигандами. Кроме того, данный факт может свидетельствовать о более активной биодegradации в южных водохранилищах комплексов ТМ с аминокислотами, полипептидами и белками, т.е. комплексов с органическими основаниями, в сравнении с деградацией нейтральных комплексов.

Одной из задач наших исследований было изучение изменения форм существования ТМ на геохимическом барьере в системе дельта р. Волга – Северный Каспий, в зоне смешения речных и морских вод. Из р. Волга в Северный Каспий поступает в среднем около 250 км³ пресной воды в год. Из Среднего Каспия в Северный поступает 2000 км³ морских вод. Смешение этих объемов формирует поле солёности, форма которого определяется квазипостоянными и закономерными течениями. По величине солёности выделяются 3 основные зоны: зона с солёностью 0,3–2‰, зона смешения с солёностью 2–12‰ и зона морских вод с солёностью более 12‰. Площади и границы этих зон изменяются и зависят от объемов речного стока и режима ветровых течений. Станции отбора проб на определение миграционных форм находились в зоне с солёностью 0,2–2,5‰. Изогалина 2‰ считается гидрохимической гра-

ницей между речными и морскими водами [7]. Хотя преобразование ионного состава продолжается до границы 5–6‰, самые резкие изменения наблюдаются в области мало-соленых вод до 2–2,5‰. Именно в этой зоне наиболее интенсивно происходят все изменения химического состава вод, солёности, рН, Eh, содержания ГК и миграционных форм ТМ.

Сравнение основных гидрохимических показателей в водах дельты р. Волга, рукава Бахтемир и станции № 7 Северного Каспия показало, что солёность изменялась от 0,26‰ до 2,5‰; Eh от 376 мВ до 188 мВ; рН от 7,7 до 8,7; Са от 29,1 до 88,1 мг/л; Mg от 7,1 до 78,4 мг/л; ГК от 0,17 до 0,03 мг/л; ФК от 1,8 до 0,26 мг/л.

Важная роль в миграции ТМ в дельте р. Волга принадлежит взвешенным формам, которые по данным [13] являются для Mn, Fe, Ni и Co доминирующими. По нашим данным по рукаву Бахтемир для Mo, Mn, Fe, Cd взвешенные формы являются характерными. В зоне смешения речных и морских вод взвешенные формы миграции сохраняются для Mo, Mn, Fe и на двух станциях для Zn (табл. 3).

Материалы, полученные в летнем рейсе по Северному Каспию, приведены в табл. 4, 5. Обращает на себя внимание резкое падение концентраций практически всех изучаемых форм ТМ – взвешенной и растворенной. Была сделана попытка оценить потери этих форм в зоне перемешивания в пределах площади, ограниченной изоголиной 2,5–3,0 ‰

Таблица 4

Содержание ТМ в взвесах в мкг/л в водах дельты р. Волга и Северного Каспия (летняя съёмка)

Станции отбора	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
р. Волга, рукав Бахтемир	620,0	2,1	15,6	4,3	288,0	27,7	2,9	5,3	9,9	5,9
Северный Каспий										
ст. 1	34,38	0,6	1,55	1,26	37,2	7,9	0,0	0,55	1,74	4,56
ст. 2	37,61	0,06	1,7	3,49	54,1	5,82	0,4	1,67	4,73	4,70
ст. 3	33,86	0,13	3,26	0,92	27,6	3,79	0,14	0,83	3,1	3,48
ст. 6	24,73	0,0	2,61	1,22	21,48	5,9	0,11	0,41	1,28	0,69
ст. 7	41,5	0,0	1,70	0,94	28,53	2,5	0,01	0,52	1,97	2,52
ст. 12	15,3	0,13	1,07	0,8	23,5	1,72	0,35	0,62	1,64	5,18
ст. 16	49,7	0,18	4,08	1,18	30,46	3,79	0,7	0,88	2,98	2,9
Среднее содержание по станциям	26,8	0,157	2,29	1,4	31,8	5,9	1,71	2,78	3,0	3,4
Средний Каспий	20,1	0,1	2,0	3,8	12,0	2,5	1,4	2,6	2,3	1,4
Потери, %	82,6	79,5	73,2	65,8	76,3	66,1	34,5	74,0	59,6	32,2

Таблица 5

Содержание растворенных форм ТМ в мкг/л в водах дельты р. Волга и Северного Каспия (летняя съёмка)

Станции отбора	Al	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Zn
р. Волга, рукав Бахтемир	20,8	1,7	16,0	6,3	191,3	10,4	2,1	6,2	9,3	18,1
Северный Каспий										
ст. 1	16,4	1,2	7,0	46,4	46,4	4,0	1,0	2,5	5,7	6,1
ст. 2	16,5	0,4	11,1	55,0	55,0	1,2	1,0	2,8	6,3	7,9
ст. 3	13,6	0,2	5,2	33,9	33,9	2,5	0,3	1,3	2,3	2,5
ст. 6	14,0	0,3	4,8	38,9	38,9	0,8	0,5	1,5	3,4	1,9
ст. 7	15,7	0,1	5,5	28,9	28,9	0,8	0,5	1,6	2,7	10,0
ст. 12	15,1	0,3	3,5	37,4	37,4	1,1	0,5	1,3	5,9	5,1
ст. 16	32,1	0,2	5,1	80,0	80,0	1,4	0,9	4,1	7,3	6,3
Среднее содержание по станциям	17,63	0,386	6,4	4,4	45,8	1,62	0,67	2,16	3,9	5,69
Средний Каспий	4,0	0,2	3,1	3,8	28,9	5,2	0,2	5,2	2,1	3,0
Потери, %	4,6	65,9	49,4	25,4	64,7	44,23	56,2	62,9	47,8	57,5

с помощью модели смешения речной и морской воды. Используя имеющиеся концентрации ионов Cl в речной и морской воде и в воде зоны смешения и учитывая консервативное поведение хлора, не подверженного процессам химической трансформации, можно применить формулу

$$a_m = [Cl]/[Cl]_m,$$

где a_m – доля морской воды в зоне смешения, $[Cl]$ – концентрация хлора в этой зоне и $[Cl]_m$ – концентрация хлора в морской воде, получим долю морской воды 0,132 и долю речной 0,868 в зоне солёности 2,5–3,0 ‰.

Концентрация ТМ в зоне смешения зависит от степени разбавления речной воды морской и процессов трансформаций. Расчеты показывают, что реальные суммарные поте-

ри как взвешенных, так и растворимых форм весьма велики (табл. 4, 5). Например, потери растворенных форм Cu составляют:

$$6,3 \text{ мг/л} \cdot 0,868 + 3,8 \text{ мг/л} \cdot 0,132 = \\ = 6,0 - 4,4 = 1,6,$$

что равняется 25,4 % от концентрации Cu в речной воде.

Подобная оценка потерь, основанная на данных одного экспедиционного летнего рейса, не может служить однозначным доказательством масштаба процессов потерь, но она свидетельствует о том, что такой процесс действительно имеет место. Учитывая изменчивый характер как процессов перемешивания, так и концентрации элементов, активно вступающих во взаимодействие со средой с иными геохимическими чертами, более обоснован-

Таблица 6

Формы нахождения растворенных фракций ТМ в водах зоны перемешивания пресных и морских водных масс в летний период

№ станций наблюдения на Каспии. Фракции	Содержание ТМ во фракциях (%)								
	Cu	Pb	Cr	Cd	Mn	Fe	Ni	Zn	Mo
Станция I									
1	0,0	1,8	0,0	0,0	4,8	4,8	0,0	0,0	0,0
2	25,0	51,8	3,0	53,0	54,5	54,5	29,8	0,0	20,0
3	75,0	46,4	97,0	47,0	45,0	45,0	70,2	100,0	80,0
Станция II									
1	0,0	0,0	0,0	0,0	8,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	19,6	51,0	0,0	49,0	60,5	24,7	21,4	0,0	22,4
3	80,4	49,0	100,0	51,0	31,5	75,3	78,6	100,0	77,6
Станция III									
1	0,0	0,0	0,0	0,0	6,1	0,0	0,0	0,0	0,0
2	26,0	47,5	0,0	50,0	62,0	30,2	19,7	0,0	21,8
3	74,0	52,5	100,0	50,0	31,9	69,8	80,3	100,0	78,2
Станция VI									
1	0,0	2,6	0,0	0,0	0,0	0,0	5,1	0,0	4,0
2	18,9	41,2	0,0	47,5	75,0	40,0	16,8	0,0	20,5
3	81,1	56,2	100,0	52,5	25,0	60,0	78,1	100,0	75,5
Станция VII									
1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0
2	20,0	44,3	0,0	50,2	62,0	39,8	18,9	0,0	22,3
3	80,0	55,7	100,0	49,8	38,0	59,6	81,1	100,0	77,7
Станция X									
1	5,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	19,4	44,9	0,0	54,4	54,3	33,0	20,4	0,0	20,6
3	74,9	55,1	100,0	45,6	45,7	67,0	79,6	100,0	79,4
Станция XVI									
1	4,0	0,0	3,8	0,0	0,0	1,5	0,0	0,0	3,0
2	21,7	51,6	0,0	49,1	64,0	34,1	19,5	0,0	22,4
3	74,3	48,4	96,2	50,9	36,6	64,4	80,5	100,0	74,6

Примечание: 1 – отрицательно заряженные комплексные соединения ТМ с ГК и ФК в растворе и в виде коллоидов; 2 – положительно заряженные ионные и комплексные соединения ТМ; 3 – нейтральные комплексные соединения ТМ с органическими основаниями.

Таблица 7

Содержание растворенных токсических форм ТМ в устье р. Волга и в водах зоны перемешивания пресных и морских вод (мкг/л)

Места отбора проб	Элементы							
	Cu	Pb	Cr	Cd	Mn	Fe	Ni	Zn
Устье Волги	0,17	0,27	1,0	0,15	2,0	27,5	0,13	0,58
Зона перемешивания	1,14	2,0	0,0	0,21	0,97	18,32	0,6	0,0

ные ответы на потери элементов в зоне перемешивания должны базироваться на систематических наблюдениях по специально разработанным программам.

Рассмотрим теперь те процессы трансформации соединений ТМ, которые привели к потерям и основательному изменению форм их существования в зоне перемешивания (табл. 6).

Благодаря падению скорости речного потока в зоне смешения происходит седиментация более крупных глинистых частиц размерами 0,5-0,05 мм, а более мелкие (менее 0,05 мм) образуют достаточно устойчивую дисперсную систему. Под влиянием повышающейся солености мелкие глинистые частицы меняют отрицательный знак своего заряда на положительный. Это приводит к адсорбции на глинистых частицах растворенных высокомолекулярных гумусовых веществ, имеющих отрицательный заряд и образующих комплексы с ТМ. Наши материалы показывают, что взвешенные вещества в зоне перемешивания обогащены органическим веществом гумусовой природы. Процент органического вещества составил: для Мо 38,8-82 %, Al 3,4-11,2 %, Zn 0,4-3,8 %, Cu 1,7-2,9 %, Pb 1,6-3,8 %, Ni 1,13-2,2 %, Cr 0,75-2,8 %, Fe 0,3-0,38 %; Mn, Cd мигрируют во взвесах только в минеральных формах. Седиментация мелких фракций взвеси происходит значительно медленней. Этот процесс ускоряется коагуляцией мелких частиц, которая также происходит в результате перезарядки глинистых частиц в зоне с соленостью 2-2,5 ‰. По мнению авторов работы [14] коагуляция глинистых минералов происходит совместно с органическим веществом в виде агрегатов.

Соединения ТМ с ГК в составе органических коллоидов в зоне перемешивания в процессе флокуляции переходят во взвеси и подвергаются седиментации. Результатом такой же флокуляции является перевод растворенных комплексов ТМ с гумусовыми веществами во взвеси, т.е. процесс идет по схеме растворенные соединения гумусовых веществ – коллоиды – взвешенные вещества. По мнению исследователей [15], проводивших модель-

ные эксперименты перемешивания растворов с повышенными концентрациями ТМ с ГК с морскими водами, наличие Са и Mg в последних приводит к образованию малопрочных комплексов ГК с этими элементами. Выступая как конкуренты с прочными комплексами гумусовых веществ с ТМ, они вызывают смещение равновесия комплексообразования ГК с ТМ в сторону образования свободных форм ТМ. Действительно, с ростом содержания хлоридов линейно растет и содержание в водах Са [16].

Нам представляется, что Са и Mg могут выступить конкурентами ТМ как комплексообразователи с неорганическими лигандами при отсутствии органических веществ гумусовой природы. Этими процессами можно объяснить появление положительно заряженных форм ТМ.

Самые консервативные миграционные формы ТМ – это нейтральные комплексы с органическими основаниями, доминирующие как в речных, так и в водах зоны перемешивания речных и морских вод. Для некоторых элементов, таких, к примеру, как Zn и Cr, это единственная миграционная форма в этой зоне. Необходимо подчеркнуть, что геохимические процессы в зоне смешения изучены явно недостаточно и более углубленное их изучение требует организации



комплексных исследований с привлечением к натурным исследованиям методов лабораторного анализа и математического моделирования.

Наиболее опасной формой существования ТМ в зоне перемешивания являются появившиеся в этой зоне ионных и комплексных соединений ТМ положительно заряженные фракции, обладающие выраженным токсическим эффектом. Содержание только этих токсичных фракций приводится в *табл. 7*.

Более высокие концентрации валовых ТМ и низкий процент токсичных форм их миграции в устье р. Волга и низкие концентрации валовых соединений ТМ в зоне смешения, но значительный процент токсических соединений может привести к неоднозначным результатам: токсические формы Cu, Pb, Cd и Ni в зоне смешения выше, чем в речных водах, а токсические формы Fe, Mn – ниже, чем в речных; Zn и Cr вообще не образуют положительно заряженных форм в зоне смешения. Всё зависит от соотношения форм и валовых концентраций в сравниваемых средах, и оценка должна определяться в каждом конкретном случае. При аварийных ситуациях, сопровождающихся массированным поступлением ТМ в морскую воду, возможен существенный рост токсических соединений ТМ с негативными последствиями для морской экосистемы.

Заключение

Приоритетными показателями качества воды р. Волга являются такие ТМ, как медь, цинк и железо. Концентрации меди и цинка существенно превышают ПДК практически на всем протяжении реки. Доля вклада меди и цинка в ИЗВ достигает, соответственно, 40 % и 27 %. Повышенное содержание этих элементов объясняется как природными, так и антропогенными факторами. На незарегулированных участках р. Волга основной формой миграции ТМ является взвешенная, а в водохранилищах – растворенная. Доминируют комплексные соединения ТМ с ГК, органо-минеральные коллоиды и соединения ТМ с органическими основаниями.

От верховьев к устью реки токсические свойства соединений ТМ снижаются, т.к. уменьшается количество токсичных положительно заряженных комплексов с минеральными и органическими веществами.

В зоне смешения волжских и морских вод доля растворенных соединений ТМ существенно выше взвешенных форм. Исключение составили только Mo и Mn. Органическая

составляющая взвеси, представленная комплексными соединениями ТМ с гумусовыми веществами составляла 0,1-2,0 % от вала для речных взвесей. В зоне смешения доля органических составляющих существенно повышается.

В зоне смешения наблюдается резкое падение концентрации растворенных и взвешенных форм ТМ. Подсчитаны потери этих форм. В результате комплекса одновременно протекающих процессов сорбции, седиментации, флокуляции, коагуляции, диссоциации происходит существенное изменение растворенных соединений ТМ. Исчезновение соединений ТМ с ГК и появление положительно заряженных ионных и комплексных соединений ТМ дает основание считать процесс трансформации форм существования ТМ, повышающим уровень токсичности водной среды. Потери растворенных и взвешенных элементов в зоне смешения волжских вод с морскими снижают поставку элементов в море и значительно уменьшают уровень токсичности водной среды. Любые аварии, ведущие к повышению содержания ТМ в морской среде, могут негативно отразиться на водной экосистеме Северного Каспия.

Литература

1. Gachter R. Regulation copper availability to phytoplankton by macromolecules in lake waters / R. Gachter, J. Davis, A. Mares // Environ. Sci. Technol. 1978. V. 12. P. 1415-421.
2. Линник П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 270 с.
3. Мур Д. Тяжелые металлы в природных водах. Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. / Д. Мур, С. Рамамурти. М.: Мир, 1987. 288 с.
4. Doig M.T. The effect of naturally accruing organic substances on the growth of a red tide organism / M.T. Doig, D.F. Martin // Water Res., 1974. V. 8. P. 601-606.
5. Щербань Э.П. Биотестирование токсичности водной среды, содержащей ионы Cu^{2+} и гуминовые кислоты / Э.П. Щербань, П.Н. Линник, Т.А. Васильчук // Гидробиологический журн., 2002. Т. 38. № 4. С. 70- 86.
6. Vogl J. Determination of heavy metals complexes with humic substances by HPLC/ ICP – MS coupling using on-line isotope dilution technique / J. Vogl, K.G. Heumann // Fresenius J..Anal..Chem., 1997. V. 359. P. 438–441.
7. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983. 159 с.

8. Варшал С.М., Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов / С.М. Варшал, И.А. Кошечева, И.С. Сироткина // Геохимия, 1979. № 4. С. 598-607.
9. Варшал С.М., Изучение химических форм элементов в поверхностных водах // Аналитическая химия, 1983. Т. 38. № 12. С. 1590-1600.
10. Варшал С.М. Химические формы элементов в объектах окружающей среды и методы их определения / С.М. Варшал, Т.К. Велюханова, И.Я. Кошечева // Известия Тимирязевской сельскохозяйственной академии, 1992. Вып. 3. С. 157-178.
11. Кочарян А.Г. Тяжелые металлы в водах р. Волга / А.Г. Кочарян, В.Ф. Бреховских, Э.В. Волкова, Е.В. Островская // Инженерная экология, 2009. № 1. С. 4-13.
12. Болгов М.В. Качество природных вод в каскаде волжских водохранилищ / М.В. Болгов, А.Г. Кочарян, И.П. Лебедева, С.Н. Шашков // Аридные экосистемы, 2008. Т. 14. № 35-36. С. 68-81.
13. Островская Е.В. Закономерности переноса и накопления тяжелых металлов в устьевой области р. Волги. Автореф. дис ... канд. геогр. наук. М., 2000. 32 с.
14. Хрусталеv Ю.А. Закономерности современного осадконакопления в Северном Каспии. Ростов-на-Дону: РГУ, 1978. 208 с.
15. Лапин И.А. Влияние гуминовых кислот на поведение тяжелых металлов в эстуарных водах / И.А. Лапин, И. Красюков // Океанология, 1986. Т. XXVI, Вып. 4. С. 621-627.
16. Савенко А.В. Геохимия стронция, фтора и бора в зоне смешения речных и морских вод. М.: Геос, 2003. 169 с.



A.G. Kocharyan

PECULIARITIES OF TRANSFORMATION OF HEAVY-METAL EXISTENCE FORMS IN THE RIVER SYSTEM VOLGA – NORTH CASPIAN (FIELD OBSERVATION DATA)

After anthropogenic heavy metal inputs to land surface water processes of hydrolysis, coagulation, adsorption, complex and colloid formation cause occurring coexistent element forms which are differs in migration and reaction capacity and toxicity. Heavy-metal transformation principles and rate of toxicity changes were detected as part of the study of transformation of heavy-metal existence forms in the river Volga (from headwater to influx of the river into the Caspian Sea).

Key words: existence forms of heavy metals, toxicity, fulvic acid, humic acid, flocculation