

гих предприятий; ужесточением контроля за вредными выбросами со стороны природоохранных организаций; возросшими объемами работ по санации почв на территории города при благоустройстве территорий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буренков, Э.К. Эколого-геохимические исследования в ИМГРЭ — прошлое, настоящее, будущее / Э.К. Буренков, Е.П. Янин // Прикладная геохимия. — Вып. 2. Экологическая геохимия. — М.: ИМГРЭ, 2001. — С. 5–24.
2. Головин, А.А. Опыт мониторинга техногенного загрязнения почв города Москвы / А.А. Головин, С.Б. Самаев, Л.С. Соколов // Международный симпозиум по прикладной геохимии стран СНГ. Тез. докл. — М.: ИМГРЭ, 1997, С. 155–158.
3. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами / Б.А. Ревич, Ю.Е. Саев, Р.С. Смирнова, Е.П. Сорокина. — М.: ИМГРЭ, 1982. — 112 с.
4. Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почв химическими веществами. — М.: Минздрав СССР, 1987. — 24 с.
5. Соколов Л.С., Астрахан Е.Д. Загрязнение территории Москвы металлами / Л.С. Соколов, Е.Д. Астрахан // Природа. — 1993. — № 7. — С. 64–67.

© Ачкасов А.И., Варава К.В., Самаев С.Б., 2016

Ачкасов Анатолий Иванович // anivach@yandex.ru
Варава Константин Владимирович // kvarava@yandex.ru
Самаев Сергей Борисович // kvarava@yandex.ru

УДК 550.424

Янин Е.П. (Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН)

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТЕХНОГЕННЫХ РЕЧНЫХ ИЛАХ

*Изучены уровни концентрирования и формы нахождения тяжелых металлов (Cd, Cu, Ni и Pb) в фоновом аллювии и техногенных речных илах. Установлено, что концентрации металлов в илах многократно превышают их содержания в фоновом аллювии. Показано, что в илах резко преобладают подвижные формы нахождения металлов, особенно сорбционно-карбонатные. Это определяет роль техногенных илов как вторичного источника загрязнения водной массы и указывает на возможность их прямого токсического воздействия на живые организмы. **Ключевые слова:** аллювий, техногенные илы, тяжелые металлы, формы нахождения, миграция, подвижность.*

Yanin E.P. (Institute of Geochemistry and analytical chemistry im. V.I. Vernadskiy RAS)

THE DEPARTMENT OF HEAVY METALS IN TECHNOGENIC SILTS OF THE RIVER

*Studied the levels of concentration and chemical states of heavy metals (Cd, Cu, Ni, Pb) in the background alluvium and in the technogenic river silts. It is established that metal concentrations in the silts by many times exceed their contents in the background alluvium. It is shown that in the technogenic silts sharply predominate the mobile forms of metals, especially sorption-carbonate forms. This defines the role of technogenic silts as the second source of the pollution of water mass and he indicates the possibility of their direct toxic action on the living organisms. **Keywords:** alluvium, technogenic silts, heavy metals, speciation of metals, migration, mobility.*

В техногенных ландшафтах со сточными водами и поверхностным стоком с освоенных территорий в реки поступает специфический осадочный материал, что обуславливает формирование в речных руслах техногенных илов, отличающихся морфологическим обликом, веществным составом и геохимическими особенностями от природного (фонового) руслового аллювия. Типичными поллютантами, в значительных количествах накапливающимися в илах, являются тяжелые металлы, особенно Cd, Cu, Ni и Pb, которые в результате разнообразных процессов, свойственных техногенной аллювиальной обстановке осадконакопления, способны высвобождаться из отложений в водную фазу и поглощаться гидробионтами. Интенсивность миграции указанных металлов из илов в речные воды и их вероятность поглощения гидробионтами зависят не только от валового содержания химических элементов, но и от их форм нахождения в отложениях. В ходе выполнения работ по оценке степени опасности техногенного загрязнения рек возникает необходимость определения миграционной подвижности тяжелых металлов, концентрирующихся в илах, и значимости последних как источников вторичного загрязнения речных вод и гидробионтов. В статье излагаются результаты исследований, выполненных на р. Пахра в зоне влияния г. Подольск — крупного промышленного центра Московской области, и направленных на установление особенностей распределения, форм нахождения и миграционной подвижности Cd, Cu, Ni и Pb, накапливающихся в техногенных илах.

Река Пахра — правый приток р. Москва — относится к восточно-европейскому типу рек с преимущественно снеговым питанием; ее режим и водность типичны для малых рек Центральной России [1]. В последние десятилетия важную роль в водном питании р. Пахра играют промышленно-бытовые сточные воды, существенная

Таблица 1
Схема последовательной обработки проб донных отложений для извлечения различных форм нахождения тяжелых металлов

№ п/п	Экстрагент	Преобладающие формы и их подвижность
1	Ацетатно-буферная смесь, pH = 4,2	Сорбционно-карбонатные; высокая миграционная подвижность
2	Раствор пиродифосфата натрия, pH ~ 13	Органические (металлы, связанные с гумусовыми веществами); повышенная подвижность
3	Раствор 0,15 н HCl	Гидроксидные (металлы, связанные с аморфными оксидами Mn, оксидами и гидроксидами Fe); повышенная подвижность
4	Раствор 6 н HCl	Кристаллические (металлы, связанные с кристаллическими оксидами); относительно устойчивые формы
5	Остаток *	Силикатные (металлы, входящие в состав решеток обломочных и глинистых минералов); устойчивые формы.

* Концентрация металлов в остатке рассчитывалась путем вычитания содержания суммы предыдущих форм из валовой концентрации металла в конкретном образце

Таблица 2
Химический состав донных отложений р. Пахра

Компоненты	Участки реки			Фоновое содержание в реках Московской области [9]
	I *	III **	V **	
<i>Основные, %</i>				
SiO ₂	77,03	61,70	69,70	78,50
TiO ₂	0,43	0,38	0,22	0,48
Al ₂ O ₃	5,74	8,63	7,43	4,52
FeO+Fe ₂ O ₃	2,43	4,90	2,94	2,62
MnO	0,06	0,02	0,03	0,07
MgO	1,12	0,66	0,50	1,26
CaO	4,30	6,08	5,73	3,17
Na ₂ O	0,77	0,68	0,57	0,72
K ₂ O	1,73	1,62	1,12	1,60
P ₂ O ₅	0,25	0,58	0,39	0,26
H ₂ O ⁻	0,65	0,96	0,44	0,83
H ₂ O ⁺	2,58	3,72	2,62	2,88
S _{общая}	< 0,01	0,18	0,06	< 0,01
ППП ***	1,88	10,88	9,20	2,16
CO ₂	3,37	3,18	1,82	2,05
<i>Тяжелые металлы, мг/кг</i>				
Cd	0,54	17,0	1,8	0,3
Cu	40	530	90	30
Ni	24	157	35	18
Pb	35	357	140	29

* Типичный русловой аллювий (местный фон). ** Техногенные илы. *** Потери при прокаливании.

часть которых поступает в реку с очистных сооружений Подольска по руч. Черный, а также поверхностный сток с освоенных территорий [8]. Пробы русловых отложений (слой 0–30 см) отбирались на следующих опорных участках русла р. Пахра: I — выше Подольска (местный фон); II — устье руч. Черный; III, IV, V и VI — соответственно 0,5; 5; 9 и 20 км ниже устья руч. Черный. Отбор проб осуществлялся с помощью бура ТБГ-1 в белые полотняные мешочки; пробы высушивались на воздухе (в тени), просеивались через сито с диаметром отверстий 1 мм и помещались в бумажные пакеты. Для установления форм нахождения металлов в отложениях использовался фазовый анализ, основанный на последовательной обработке образцов селективными экстрагентами [6] (табл. 1). Определение металлов в отложениях и в экстрактах из них осуществлялось атомной абсорбцией, компонентов петрохимического состава отложений — по стандартным методикам.

Выше Подольска (участок I) русло р. Пахра выстлано в основном среднезернистыми песками, химический состав которых близок составу фонового аллювия (табл. 2), что закономерно, поскольку данный участок речного русла испытывает слабое техногенное воздействие. Ниже впадения руч. Черный (основного места сброса сточных вод) в структуре изученного отрезка р. Пахра (зоны техногенного осадконакопления) можно выделить три части: ближнюю (участки II–IV), сред-

нюю (участок V) и краевую (участок VI). Здесь, в русле р. Пахра с разной степенью интенсивности развиты техногенные илы, которые характеризуются специфическим морфологическим обликом и своеобразным петрохимическим составом, отличающих их от типичного (фонового) руслового аллювия. Уровни содержания тяжелых металлов в техногенных илах существенно превышают фоновые значения.

В пределах местного фонового участка основными формами нахождения *кадмия* в русловом аллювии являются органические (37 % от вала) и силикатные (24,1 %); суммарная доля кристаллических и силикатных форм кадмия достигает 39 % (табл. 3). В техногенных илах уже доминируют сорбционно-карбонатные (наиболее подвижные) его формы (до 58–68 % от вала), устойчивые формы (силикатные и особенно кристаллические) имеют подчиненное значение (14–36 % и 4,4–9 % соответственно), количество органических соединений, несмотря на высокое содержание органики в илах, невелико (1,5–4 %). По мере удаления от источника загрязнения в илах наблюдается резкое снижение общего содержания кадмия (с 17 мг/кг вблизи города до 1,8–0,5 мг/кг в 9–20 км от него) и существенно изменяется соотношение его основных форм нахождения. Так, в краевой части прослеженной зоны техногенного осадконакопления в илах отмечается заметное снижение доли сорбционно-карбонатных и увеличение органических и силикатных форм данного металла. Наиболее интенсивно техногенные аномалии кадмия в зоне влияния города проявлены для его сорбционно-карбонатных форм нахождения (табл. 4).

Отмеченные выше особенности распределения и закрепления кадмия в фоновом русловом аллювии и техногенных илах вполне закономерны. Так, в природных водоемах обычно наблюдается корреляция содержания кадмия (при очень низких его валовых концентрациях) с органическим (гумусовым) веществом [5]. Это, очевидно, и находит отражение в значимой доле органических форм данного металла в фоновом аллювии р. Пахра, в органическом веществе которых относительное содержание гумусовых веществ превышает 83 %, тогда как в техногенных илах оно составляет 33–46 % [9]. Карбонатные соединения кадмия в заметных количествах образуются непосредственно в ходе очистки сточных вод (для дезинфекции стоков и обеззараживания осадков сточных вод применяются негашеная и хлорная известь, гипохлорит кальция и т.д.) и затем в составе взвеси сточных вод поступают в реку. Например, в осадках сточных вод промышленного города доля форм кадмия, извлекаемых ацетатно-буферной вытяжкой, достигала 52,7 % (при его валовом содержании 37,2 мг/кг) [7]. В отложениях устьевой зоны сбросного канала очистных сооружений г. Минск, по которому сточные воды поступают в р. Свислочь, доля поверхностно-сорбируемых форм кадмия (при его общем содержании 22,3 мг/кг) составляла 61 %, органических — 10 % [4]. Известно [3], что в ходе миграции кадмий активно сорбируется тонкими частицами наносов. Установлено [9], что илы, развитые в р. Пахра ниже г. Подольск, отличаются от фонового аллювия высокими содержаниями алевритовых и глинистых частиц, а

Таблица 3
Формы нахождения металлов в донных отложениях р. Пахра

Уча- сток реки	Вал, мг/кг	Формы нахождения									
		Сорбционно- карбонатные		Органические		Гидроксидные		Кристалличе- ские		Силикатные	
		мг/кг *	% **	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
Кадмий											
I	0,54	0,07	13,0	0,20	37,0	0,06	11,1	0,08	14,8	0,13	24,1
II	3,71	2,51	67,7	0,29	7,8	0,10	2,7	0,29	7,8	0,52	14,0
III	17,00	10,0	58,8	0,26	1,5	0,29	1,7	0,75	4,4	5,70	33,6
IV	6,47	4,20	64,9	0,10	1,5	0,11	1,7	0,33	5,1	1,73	26,8
V	1,80	1,08	59,8	0,07	4,0	0,03	2,1	0,11	6,0	0,51	28,1
VI	0,50	0,19	37,8	0,06	13,0	0,02	4,0	0,05	9,0	0,18	36,2
Медь											
I	40	11,56	28,9	18,56	46,4	3,76	9,4	5,56	13,9	0,56	1,4
II	190	42,94	22,6	64,41	33,9	52,63	27,7	15,01	7,9	15,01	7,9
III	530	55,12	10,4	182,85	34,5	157,94	29,8	44,52	8,4	89,57	16,9
IV	120	25,44	21,2	46,68	38,9	33,12	27,6	10,68	8,9	4,08	3,4
V	90	36,09	40,1	22,14	24,6	12,33	13,7	5,85	6,5	13,59	15,1
VI	48	31,77	66,2	9,45	19,7	3,84	8,0	2,37	4,9	0,57	1,2
Никель											
I	24	9,29	38,7	4,63	19,3	2,76	11,5	4,94	20,6	2,38	9,9
II	67	35,31	52,7	5,70	8,5	12,39	18,5	8,17	12,2	5,43	8,1
III	157	55,11	35,1	13,34	8,5	24,65	15,7	18,37	11,7	45,53	29
IV	45	22,23	49,4	4,32	9,6	6,93	15,4	6,35	14,1	5,17	11,5
V	35	13,30	38,0	0,49	1,4	5,32	15,2	5,21	14,9	10,68	30,5
VI	32	14,30	44,7	4,2	13,1	5,6	17,5	6,18	19,3	1,72	5,4
Свинец											
I	35	4,24	12,1	1,05	3,0	8,50	24,3	14,81	42,3	6,40	18,3
III	357	99,96	28,0	6,43	1,8	138,87	38,9	69,62	19,5	42,12	11,8
IV	210	73,50	35,0	6,72	3,2	65,10	31,0	44,10	21,0	20,58	9,8
V	140	55,86	39,9	4,34	3,1	40,74	29,1	28,00	20,0	11,06	7,9
VI	70	35,70	51,0	1,40	2,0	16,10	23,0	10,85	15,5	5,95	8,5

* Удельная концентрация, мг/кг. ** Относительная доля от валового содержания, %.

также карбонатных и глинистых минералов, являющихся коллекторами тяжелых металлов. Наблюдаемые пространственные изменения в распределении кадмия и баланса его форм нахождения в русловых отложениях ниже города обусловлены разубоживанием техногенного материала природными наносами и трансформацией вещества илов гипергенными процессами.

В пределах фонового участка доминирующими формами нахождения *меди* в донных отложениях являются органические (46,4 % от вала) и сорбционно-карбонатные (28,9 %). Суммарная доля ее устойчивых (кристаллических и силикатных) форм составляет 15,3 %, количество гидроксидных форм невелико и достигает 9,4 % (табл. 3). Таким образом, в фоновых условиях медь концентрируется в аллювии главным образом в относительно подвижных формах, однако ее валовые содержания невелики, что свидетельствует о незначительной роли донных отложений в поставке данного металла в водную фазу. В техногенных илах, накапливающихся в ближней зоне воздействия, существенно увеличиваются удельные концентрации и относительная доля ги-

дроксидных и силикатных форм меди (до 27,6–29,8 % и 3,4–16,9 % соответственно) и снижается доля сорбционно-карбонатных (до 10,4–22,6 %) и кристаллических (до 7,9–8,9 %) форм (при заметном увеличении их удельных концентраций) (табл. 3, 4). Обращает на себя внимание пространственная неоднородность распределения (на сравнительно незначительном по протяженности отрезка русла) как удельных концентраций, так и относительной (в общем балансе) доли сорбционно-карбонатных и силикатных форм меди. В целом в илах преобладают органические (33,9–38,9 % от вала) и гидроксидные (27,6–29,8 %) формы, достаточно велико содержание сорбционно-карбонатных форм (10,4–22,6 %) меди. В илах, накапливающихся в средней части зоны техногенного осадконакопления (участок V), доминирующими формами меди уже являются сорбционно-карбонатные (40,1 %) и в меньшей степени — органические (24,6 %). Наиболее интенсивно техногенные аномалии меди проявлены для ее силикатных форм нахождения (табл. 4). По мере удале-

ния от источника загрязнения в илах происходит не только снижение валовых концентраций меди, но и еще большее (по сравнению с фоном) изменение баланса ее форм нахождения. Так, в краевой части прослеженной зоны техногенного осадконакопления (участок VI) наблюдается значительное увеличение доли сорбционно-карбонатных форм (с 10,4–22,6 % вблизи города до 66,2 %), снижение органических (с 34–35 % до 19,7 %) и гидроксидных (с 27,6–29,8 % до 8 %) форм нахождения меди. Техногенные аномалии меди проявились здесь только в ее сорбционно-карбонатных формах нахождения. Как следует из приводимого материала в техногенных илах, как и в фоновом аллювии, также преобладают подвижные, геохимически активные формы нахождения меди, однако, что принципиально, удельное содержание подвижных форм в илах намного выше, нежели в фоновом аллювии. Так, в большинстве случаев удельные концентрации меди, связанной с сорбционно-карбонатными, органическими или гидроксидными формами, превышают ее валовое фоновое содержание. Это указывает на повышен-

ную эколого-токсикологическую значимость илов и на их роль как вторичного источника загрязнения водной массы медью.

Судя по всему, отмеченные выше особенности распределения и закрепления меди в фоновом аллювии и техногенных илах, вполне закономерны. Так, по данным [11] с гуминовыми веществами пресных вод связано более 90 % находящейся в них меди. Установлено, что в составе органического вещества дерново-подзолистых почв, развитых в бассейне р. Пахра и являющихся одним из основных источников питания ее осадочным материалом в фоновых условиях, преобладают гумусовые кислоты (до 68–69 % от суммы органического вещества) [2], а в почвах для меди, как правило, велико значение органических форм. Все это, очевидно, находит отражение в более высоком относительном содержании органических форм данного металла в фоновом аллювии р. Пахра, в органическом веществе которых доля гумусовых веществ превышает 83 %, тогда как в техногенных илах она снижается до 33–46 % [9]. Значимость карбонатных и гидроксидных форм меди в техногенных илах подтверждается очень высокими содержаниями в последних карбонатных минералов и аморфных гидроксидов железа [10]. Как отмечалось выше, собственно карбонатные соединения металлов

(в т.ч. меди) могут формироваться в ходе очистки сточных вод на городских очистных сооружениях и в составе взвеси сточных вод поступать в реку. Характерной особенностью поведения меди в поверхностных пресных водах является также ее способность сорбироваться тонкими частицами и глинистыми минералами [3, 5], в повышенных количествах, содержащихся в илах Пахры, формирующихся ниже Подольска [9]. Установленные пространственные изменения в распределении удельных концентраций и баланса форм нахождения меди обусловлены трансформацией техногенных илов гипергенными процессами и разубоживанием природными наносами.

В пределах фонового участка основными формами нахождения **никеля** в отложениях являются сорбционно-карбонатные (38,7 %), кристаллические (20,6 %) и органические (19,3 %). Доля гидроксидных и силикатных форм данного металла составляет 11,5 и 9,9 % соответственно (табл. 3). Таким образом, в фоновом аллювии никель (как и медь) концентрируется в основном в относительно подвижных формах, однако его валовые содержания в аллювии невелики, что указывает на незначительную роль донных отложений в поставке этого металла в водную фазу. В илах, формирующихся в ближней зоне осадконакопления, техногенные аномалии никеля наиболее интенсивно проявлены в силикатных, гидроксидных и сорбционно-карбонатных формах (табл. 4). Это отражается в увеличении доли указанных форм в илах и, соответственно, в уменьшении доли органических и кристаллических форм нахождения этого металла (табл. 3). В общем случае баланс форм нахождения никеля в илах отличается от такового в фоновом аллювии. Обращает на себя внимание пространственная неоднородность распределения (на сравнительно незначительном по протяженности отрезка русла) как удельных концентраций никеля, так и относительной доли (в общем балансе) его сорбционно-карбонатных и силикатных форм нахождения. Тем не менее, в илах, практически в пределах всей прослеженной зоны техногенного осадкообразования, преобладают сорбционно-карбонатные формы нахождения никеля, составляющие 35,1–52,7 % от вала. Таким образом, в илах также доминируют подвижные формы никеля, однако их удельные концентрации намного выше, нежели в фоновом аллювии (нередко удельные концентрации никеля, связанного с сорбционно-карбонатными, органическими или гидроксидными формами, превышают его валовое фоновое содержание). Это свидетельствует о эколого-токсикологической значимости техногенных илов и их потенциальной роли как вторичного источника загрязнения водной массы.

Ведущая роль сорбционно-карбонатных форм закрепления никеля в русловых отложениях, усиливающаяся в условиях загряз-

Таблица 4
Интенсивность концентрирования тяжелых металлов в техногенных илах р. Пахра*

Участок реки	Формы нахождения				
	Сорбционно-карбонатные	Органические	Гидроксидные	Кристаллические	Силикатные
Кадмий					
II	35,8	1,5	1,7	3,6	4,0
III	142,8	1,3	4,8	9,4	43,8
IV	60,0	0,5	1,8	4,1	13,3
V	15,4	0,35	0,5	1,4	3,9
VI	2,7	0,3	0,3	0,6	1,4
Медь					
II	3,7	3,5	14,0	2,7	26,8
III	4,8	9,9	42,0	8,0	159,9
IV	2,2	2,5	8,8	1,9	7,3
V	3,1	1,2	3,3	1,1	24,3
VI	2,7	0,5	1,0	0,4	1,0
Никель					
II	3,8	1,2	4,5	1,6	2,3
III	5,9	2,9	9,0	3,7	19,1
IV	2,4	0,9	2,5	1,3	2,2
V	1,4	0,1	1,9	1,1	4,5
VI	1,5	0,9	2,1	1,3	0,7
Свинец					
III	23,6	6,1	16,3	4,7	6,6
IV	17,3	6,4	7,7	2,9	3,2
V	13,2	4,1	4,8	1,9	1,7
VI	8,4	1,3	1,9	0,7	0,9

* В коэффициентах концентрации относительно фонового содержания соответствующей формы нахождения.

нения, вполне закономерна. Так, собственно карбонатные соединения этого металла, очевидно, формируются в ходе очистки сточных вод на городских очистных сооружениях и в составе взвеси сточных вод поступают в реку. В частности, в осадках сточных вод, образующихся на городских очистных сооружениях в ходе совместной очистки промышленных и бытовых сточных вод, доля форм никеля, извлекаемых ацетатно-аммонийной вытяжкой, достигала 55,6 % (при его валовом содержании 320 мг/кг), доля прочносвязанных форм составляла 20,1 %, органических форм — 24,3 % [7]. Известно также, что связь никеля с оксидами железа и марганца, которые являются его активными сорбентами, играет важную роль в поведении этого металла в водных системах [3, 5]. Установлено [10], что техногенные илы, формирующиеся в р. Пахра в зоне влияния г. Подольск, отличаются высокими содержаниями карбонатных минералов и аморфных гидроксидов железа. Более высокое относительное содержание в фоновом аллювии органических форм никеля объясняется ролью его комплексообразования с веществами гумусовой природы [3]. Как отмечалось выше, в составе органического вещества дерново-подзолистых почв, развитых в бассейне р. Пахра и являющихся одним из основных источников питания ее осадочным материалом в фоновых условиях, преобладают гумусовые кислоты (до 68–69 % от суммы органического вещества) [2]. Это находит отражение в более высоком относительном содержании органических форм данного металла в фоновом аллювии р. Пахра, в органическом веществе которых доля гумусовых веществ превышает 83 %, тогда как в техногенных илах она снижается до 33–46 % [9]. Как уже отмечалось, техногенные илы, формирующиеся в р. Пахра ниже г. Подольск, отличаются также повышенными содержаниями тонких частиц и глинистых минералов, что предопределяет формирование сорбционных форм металла. Пространственные изменения в распределении удельных концентраций никеля и его форм нахождения в илах ниже города обусловлены гипергенными процессами и поступлением природных наносов.

В пределах местного фона существенная доля **свинца** в русловых отложениях представлена его устойчивыми (кристаллическими и силикатными) формами нахождения, в сумме составляющих более 60 % от валового содержания, а относительная доля наиболее подвижных (сорбционно-карбонатных) форм невелика (~ 12 % от валового содержания) (табл. 3). В техногенных илах, формирующихся в р. Пахра ниже Подольска, свинец накапливается преимущественно (до 70–76 % от вала) в подвижных и относительно подвижных (главным образом в сорбционно-карбонатных и гидроксидных) формах. Наиболее устойчивые формы нахождения свинца — кристаллические и особенно силикатные в зоне влияния города имеют подчиненное значение (в сумме они составляют не более 24–31 % от валового содержания). Важно отметить, что, во-первых, в техногенных илах удельные концентрации сорбционно-карбонатных и гидроксидных форм свинца многократно превышают содержания аналогичных форм в фоновом аллювии; во-вторых, в зоне загрязнения удельные кон-

центрации указанных форм металла нередко превышают его валовое фоновое содержание. Все это, вкупе с высоким общим содержанием свинца свидетельствует о повышенной экотоксикологической опасности илов и их роли в поставке данного металла в водную массу и его усвоении гидробионтами.

В ходе русловой миграции в техногенных илах р. Пахра происходит не только закономерное снижение валовых концентраций свинца, но и изменение баланса его форм нахождения, что, очевидно, в первую очередь связано с преобразованием илов гипергенными (диагенетическими) процессами, в меньшей степени — с влиянием дополнительных источников поставки в русло реки осадочного материала (как природного, так и техногенного). Так, вниз по течению (от г. Подольск) в русловых отложениях р. Пахра отмечается заметное уменьшение относительной доли гидроксидных (с 39 до 23 %) и существенное возрастание содержания сорбционно-карбонатных (с 28 до 51 %) форм свинца. Это может быть связано с разрушением аморфных («свежих») оксидов и гидроксидов железа и марганца, а также с возрастанием роли сорбционных процессов в осаждении транспортируемого водным потоком металла. Относительное содержание органических соединений свинца изменяется в пределах 1,8–3,2 %, что может быть обусловлено варьированием концентрации и состава органического вещества, присутствующего в техногенных илах. Показателен факт заметного снижения (вниз по течению) относительного содержания в техногенных илах кристаллических (с 19–21 до 15 %) и силикатных (с 11,8 до 8–8,5 %) форм свинца, свидетельствующий о дальнем переносе техногенного осадочного материала, поступающего в реку со сточными водами.

Обращает на себя внимание относительно слабая связь свинца с органическим (гумусовым) веществом, что вполне закономерно. Так, например, даже в озерных отложениях, богатых органикой, лишь около 5–10 % свинца связано с органическим веществом, главным образом с гуминовыми кислотами [12]. Формированию сорбционных форм свинца способствует своеобразный гранулометрический состав техногенных илов, в которых доля физической глины (фракция размером менее 0,01 мм) составляет 12–16 %, а фракция размером менее 0,005 мм — до 5–8 % [9]. Указанные частицы являются не только основными фракциями-концентраторами, но и фракциями-носителями свинца в техногенных илах. Известно, что свинец особенно интенсивно аккумулируется в наиболее тонких фракциях осадочных образований. Значимость карбонатных, сорбционных и гидроксидных форм свинца в техногенных илах р. Пахра подтверждается очень высокими содержаниями в последних карбонатных минералов и аморфных гидроксидов железа [10]. Показательно, что относительная доля форм железа, извлекаемых ацетатно-буферной, пирофосфатной и кислотной (раствор 0,15 н HCl) вытяжками, в отложениях р. Пахра выше города составляет 78,0; 8,1 и 1,9 %, а ниже — 53,8; 22,7 и 5,8 % соответственно. Собственно карбонатные соединения свинца формируются также в ходе очистки сточных вод на городских очистных сооружениях и в составе взвеси сточных вод поступают в реку.

Таким образом, техногенные илы, накапливающиеся в зоне загрязнения, отличаются от фонового аллювия не только высокими концентрациями изученных тяжелых металлов, но и принципиально иным соотношением их основных форм нахождения, что проявляется, прежде всего, в заметном увеличении относительной доли подвижных соединений указанных металлов, способных при определенных условиях переходить в водную фазу и поглощаться гидробионтами. В частности, для кадмия фиксируется резкое увеличение доли сорбционно-карбонатных форм (при существенном снижении доли органических форм). Для меди отмечается рост относительного содержания гидроксидных и (особенно при удалении от города) сорбционно-карбонатных форм нахождения. Для никеля наблюдается определенное увеличение доли сорбционно-карбонатных и гидроксидных форм (при заметном снижении доли органических и кристаллических форм). Для свинца характерен заметный рост относительного содержания сорбционно-карбонатных и небольшое увеличение доли гидроксидных форм (при снижении количества кристаллических и силикатных форм). Полученные результаты свидетельствуют о важной роли сорбционных процессов в осаждении переносимых водным потоком тяжелых металлов, особенно при удалении от источника загрязнения. Судя по всему, вблизи города значение имеет гидравлическое осаждение техногенной взвеси, в которой металлы присутствуют в «первичных» (например, в карбонатных) формах, образовавшихся в ходе очистки сточных вод на городских очистных сооружениях. Выявленная пространственная дифференциация баланса форм нахождения металлов указывает на их трансформацию непосредственно в илах.

Данные по распределению и формам нахождения кадмия, меди, никеля и свинца в техногенных илах позволяют наметить основные группы геохимических процессов, которые могут способствовать их поступлению в водную фазу и усвоению гидробионтами:

1) понижение pH (растворение карбонатов и сорбированных соединений);

2) развитие глеевой обстановки в местах интенсивного накопления илов (разложение Fe-Mn оксидов);

3) деятельность микроорганизмов (разложение органических соединений и Fe-Mn оксидов);

4) увеличение минерализации речных вод, особенно за счет хлоридов, и поступление в реки различных комплексобразователей, прежде всего, поверхностно-активных веществ (процессы десорбции и ионного обмена);

5) взмучивание донных отложений (выделение металлов из раствора иловых вод и тонких частиц);

6) деятельность бентосных организмов и макрофитов (поглощение металлов из иловых вод и илов).

Все указанные процессы и явления достаточно типичны для рек и особенно ярко проявляются в техногенных условиях (резкие изменения кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий, существование участков русла с интенсивным накоплением илов, поступление более минерализованных сточных вод с высокими содержаниями хлоридов, высокие содержания различных комплексобразователей, например СПАВ и др.). Это определяет роль техногенных речных илов как вторичного источника загрязнения водной массы, указывает на возможность их прямого токсического воздействия на живые организмы и свидетельствует о необходимости изучения форм нахождения металлов при проведении оценочных работ и осуществлении экологического мониторинга водных систем в промышленно-урбанизированных районах.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Абрамович, Д.И.* Река Пахра как пример малых рек / Д.И. Абрамович. — М.: Изд-во АН СССР, 1946. — 52 с.
2. *Александрова, Л.И.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации / Л.И. Александрова. — Л.: Наука, 1980. — 288 с.
3. *Линник, П.Н.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. — Л.: Гидрометеоздат, 1986. — 270 с.
4. *Лукашев, В.К.* Загрязнение тяжелыми металлами окружающей среды г. Минска / В.К. Лукашев, Л.В. Окунь. — Минск: ИГН АНБ, 1996. — 80 с.
5. *Мур, Дж.* Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния: пер. с англ. / Дж. Мур, С. Рамамурти. — М.: Мир, 1987. — 288 с.
6. *Саэт, Ю.Е.* Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Саэт, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. — М.: Недра, 1990. — 335 с.
7. *Янин, Е.П.* Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города / Е.П. Янин. — М.: ИМГРЭ, 1996. — 41 с.
8. *Янин, Е.П.* Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города / Е.П. Янин. — М.: ИМГРЭ, 2003. 89 с.
9. *Янин, Е.П.* Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка) / Е.П. Янин. — М.: ИМГРЭ, 2004. — 95 с.
10. *Янин, Е.П.* Особенности минерального состава русловых отложений реки Пахры (Московская обл.) в зонах техногенного воздействия / Е.П. Янин // Бюллетень МОИП. Отдел геологический. — 2007. — Т. 82. — Вып. 5. — С. 48–55.
11. *Mantoura, F.R.C.* The complexation of metals with humic materials in natural waters / F.R.C. Mantoura, A. Dickson, J.P. Riley // Estuarine and Coastal Marine Science. — 1978. — V. 6. — P. 1573–1583.
12. *Nriagu, J.O.* Trace metals in humic and fulvic acids from Lake Ontario sediments / J.O. Nriagu, R.D. Coker // Environ. Sci. Technol. — 1980. — V. 11. — P. 429–435.

© Янин Е.П., 2016

Янин Евгений Петрович // yanin@geokhi.ru