

Янин Е.П. Техногенные илы как вторичный источник загрязнения речных вод // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2015, № 9, с. 17–25.

В техногенных ландшафтах со сточными водами и поверхностным стоком с освоенных территорий в водотоки поступает специфический осадочный материал, что обуславливает формирование в речных руслах техногенных илов, отличающихся морфологическим обликом, вещественным составом и геохимическими особенностями от природного (фонового) руслового аллювия. Типичными поллютантами, в значительных количествах накапливающимися в илах, являются тяжелые металлы, особенно кадмий, медь, никель и свинец, которые в результате разнообразных процессов, свойственных техногенной аллювиальной обстановке осадконакопления, способны высвободиться из отложений в водную фазу и поглощаться гидробионтами. Интенсивность миграции указанных металлов из илов в речные воды и их вероятность поглощения гидробионтами, существенно увеличивающие экотоксикологическую опасность техногенного загрязнения, зависит не только от валового содержания металлов, но и от их форм нахождения в отложениях и уровня содержания в иловых водах [8, 11, 25, 26, 28]. В ходе выполнения работ по оценке степени опасности техногенного загрязнения речных систем возникает необходимость определения миграционной подвижности тяжелых металлов, концентрирующихся в илах, и значимости последних как источников вторичного загрязнения речных вод и гидробионтов. В настоящем сообщении суммируется опыт исследований, выполненных на р. Пахре в зоне влияния г. Подольска – крупного промышленного центра Московской области, и направленных на установление особенностей распределения, форм нахождения и миграционной подвижности кадмия, меди, никеля и свинца, накапливающихся в техногенных речных илах [16, 20–24].

Река Пахра – правый приток р. Москвы – относится к восточно-европейскому типу рек с преимущественно снеговым питанием; ее режим и водность типичны для малых рек Центральной России [1, 9]. В последние десятилетия важную роль в водном питании Пахры играют промышленно-бытовые сточные воды, существенная часть которых поступает в реку с очистных сооружений г. Подольска по руч. Черному, а также поверхностный сток с освоенных территорий [3, 13]. Пробы русловых отложений (слой 0–30 см) отбирались на следующих опорных участках русла р. Пахры: I – выше г. Подольска (местный фон), II – устье руч. Черного, III, IV, V и VI – соответственно 0,5; 5; 9 и 20 км ниже устья руч. Черного. Отбор проб осуществлялся с помощью бура ТБГ-1 в белые полотняные мешочки; пробы высушивались на воздухе, просеивались через сито с диаметром отверстий 1 мм и помещались в бумажные пакеты. Иловые воды (из специально отобранных проб донных отложений) выделялись с помощью центрифуги. Отбор речных (придонных) вод производился батометром-бутылкой ГР-16 на штанге. Все водные пробы фильтровались через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм. Для установления форм нахождения металлов в отложениях использовался фазовый анализ, основанный на последовательной обработке образцов селективными экстрагентами (табл. 1) [10]. Определение металлов в отложениях, в экстрактах из них и в водных пробах (фильтратах) осуществлялось атомной абсорбцией, компонентов петрохимического состава отложений – по стандартным методикам.

Выше г. Подольска (опорный участок I) русло Пахры 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. Черного (основного места сброса сточных вод) в структуре изученного отрезка р. Пахры (зоны техногенного осадконакопления) можно выделить три части: ближнюю (участки II–IV), среднюю (участок V) и краевую (участок VI). Здесь в русле Пахры с

разной степенью интенсивности развиты техногенные илы, которые характеризуются специфическим морфологическим обликом и своеобразным петрохимическим составом, отличающих их от типичного руслового аллювия. Уровни содержания тяжелых металлов в илах существенно превышают как региональный, так и местный фон (табл. 2).

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, рН=4,2	Сорбционно-карбонатные; высокая миграционная подвижность
2	Раствор пиродифосфата натрия, рН ~ 13	Органические (металлы, связанные с гумусовыми веществами); повышенная подвижность
3	Раствор 0,15 н НСl	Гидроксидные (металлы, связанные с аморфными оксидами Mn, оксидами и гидроксидами Fe); повышенная подвижность
4	Раствор 6 н НСl	Кристаллические (металлы, связанные с кристаллическими оксидами); относительно устойчивые формы.
5	Остаток *	Силикатные (металлы, входящие в состав решеток обломочных и глинистых минералов); устойчивые формы.

* Рассчитывался путем вычитания содержания суммы предыдущих форм из валовой концентрации металла в конкретном образце.

Таблица 2

Химический состав донных отложений р. Пахры

Компоненты	Участки реки			Фон в реках Московской области [14, 15]
	I *	III **	V **	
	Основные, %			
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
	Тяжелые металлы, мг/кг			
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. ** Техногенные илы. *** Потери при прокаливании

В табл. 3 приведены данные по формам нахождения Cd, Cu, Ni, Pb в донных отложениях р. Пахры, в табл. 4 – интенсивность их концентрирования в техногенных илах в зоне влияния г. Подольска, в табл. 5 – содержания металлов в иловых и придонных водах.

Формы нахождения металлов в донных отложениях р. Пахры

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, %.

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) формы кадмия (до 58–68% от вала), устойчивые его 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 1,80–0,50 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 кадмия. Наиболее интенсивно техногенные аномалии кадмия в зоне влияния города проявлены для его сорбционно-карбонатных форм нахождения (табл. 4). Важной особенностью распределения кадмия в техногенных илах являются его высокие концентрации в иловых водах, существенно превышающие уровни в придонных и фоновых речных водах (табл. 5). Безусловно, кадмий, присутствующий в растворе иловых вод, представляет наиболее под-

вижную долю его запасов в илах, способную активно включаться в миграционные потоки и участвовать в биогеохимических процессах.

Таблица 4

Интенсивность концентрирования тяжелых металлов в техногенных илах р. Пахры *

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.

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 [8]. Это, очевидно, и находит отражение в значимой доле органических форм данного металла в фоновом аллювии р. Пахры, в органическом веществе которых относительное содержание гумусовых веществ превышает 83%, тогда как в техногенных илах оно составляет 33–46% [18]. Карбонатные соединения кадмия, судя по всему, 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) [12]. В отложениях устьевой зоны сбросного канала очистных сооружений г. Минска, по которому сточные воды поступают в р. Свислочь, доля поверхностно-сорбированных форм кадмия (при его общем содержании 22,3 мг/кг) составляла 61%, органических – 10% [7]. Известно [5], что в ходе миграции кадмий активно сорбируется тонкими частицами наносов. Установлено [17, 19], что илы, развитые в р. Пахре ниже г. Подольска, отличаются от фонового аллювия высокими содержаниями алевритовых и глинистых частиц, а 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.

Таблица 5

Тяжелые металлы в иловых и придонных водах р. Пахры, мкг/л		
Участок реки	Иловая вода	Придонная вода
	<i>Кадмий</i>	
I	0,5	0,2
II	1,4	0,9
III	3,6	1,0
IV	2,6	1,8
V	2,6	2,0
VI	1,8	0,5
Фон *		0,133
	<i>Медь</i>	
I	4	3
II	18	33
III	36	23
IV	60	19
V	32	13
VI	26	9
Фон *		7,62
	<i>Никель</i>	
I	4,2	3,8
II	17,5	85,8
III	83,0	54,0
V	59,7	18,6
VI	31,9	12,6
Фон *		2,5
	<i>Свинец</i>	
I	5,12	3,21
III	73,0	19,0
IV	60,0	16,6
V	32,0	12,0
VI	12,0	3,8
Фон *		2,17

* В водах рек Московской области [4].

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. Это подтверждается и невысокими содержаниями меди в иловых и придонных водах (табл. 5).

В техногенных илах, накапливающихся в ближней зоне воздействия, существенно увеличиваются удельные концентрации и относительная доля гидроксидных 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 рас-

пределения (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 же 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%). 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 удаления 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 повышенную эколого-токсикологическую значимость илов и на их роль как вторичного источника загрязнения водной массы медью, что, в частности, подтверждается интенсивным концентрированием ее в иловых водах (табл. 5). Безусловно, медь, присутствующая в растворе иловых вод в повышенных концентрациях, представляет наиболее подвижную долю ее запасов в илах, способную активно включаться в миграционные потоки и участвовать в биогеохимических процессах и оказывать непосредственное токсическое воздействие на гидробионты. В частности, минимальные концентрации меди, при которых возможны острые токсические эффекты для гидробионтов, оцениваются в 6–17 мкг/л [8]. Как видим (табл. 5), установленные в иловых водах содержания меди превышают (нередко существенно) указанные значения.

Судя по всему, отмеченные выше особенности распределения и закрепления меди в фоновом аллювии и техногенных илах вполне закономерны. Так, по данным [27], 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. Пахры 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 [4]. Все это, очевидно, находит отражение в более высоком относительном содержании органических форм данного металла в фоновом аллювии р. Пахры, в органическом веществе которых доля гумусовых веществ превышает 83%, тогда как в техногенных илах она снижается до 33–46% [18]. Показательно, что во взвеси двух канадских рек (Сент-Франсис и Ямаска, протекающих через южные районы провинции Квебек) значительная часть меди была представлена органическими формами (соответственно 31 и 52%) [30]. Значимость карбонатных и гидроксидных форм меди в техногенных илах р. Пахры подтверждается очень высокими содержаниями в последних карбонатных минералов и аморфных гидроксидов железа [17]. Как отмечалось выше, собственно карбонатные соединения металлов (в том числе, 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 [8, 5], в повышенных количествах содержащихся в илах Пахры, формирующихся ниже г. Подольска [17, 19]. Установленные пространственные изменения в распределении удельных концентраций и баланса форм на-

хождения 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 и концентрации в поровых водах невелики (табл. 3, 5), что указывает на незначительную роль донных отложений в поставке этого металла в водную фазу. В илах, формирующихся в ближней зоне осадко-накопления, 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 (в общем балансе) доли 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, наряду с высокими содержаниями металла в иловых водах, 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 загрязнения, 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 прочно-связанных форм составляла 20,1%, органических форм – 24,3% [12]. 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 [5, 8]. Установлено [17], что техногенные илы, формирующиеся в р. Пахре в зоне влияния г. Подольска, отличаются высокими содержаниями карбонатных минералов и аморфных гидроксидов железа. Во взвеси канадских рек Сент-Франсис и Ямаска доля никеля, связанного с оксидами железа и марганца, составляла 14 и 24% соответственно [30]. Более высокое относительное содержание в фоновом аллювии органических форм никеля вполне объяснимо известной ролью комплексообразования его с веществами гумусовой природы [5]. Как отмечалось выше, в составе органического вещества дерново-подзолистых почв, развитых в бассейне р. Пахры 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, безусловно, находит отражение в более высоком относительном содержании органических форм данного металла в фоновом аллювии р. Пахры, в органическом веществе которых доля гумусовых веществ превышает 83%, тогда как в техногенных илах она снижается до 33–46% [18]. Согласно [4], никель в верхних горизонтах почв присутствует главным образом в органических формах, часть из которых может быть представлена легкорастворимыми хелатами, что предопределяет их активный вынос и поступление в водные объекты. Техногенные илы, формирующиеся в р. Пахре ниже г.

Подольска, отличаются также повышенными содержаниями тонких частиц и глинистых минералов [19], что предопределяет формирование сорбционных форм металла. Пространственные изменения в распределении удельных концентраций никеля и его форм нахождения в техногенных 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. Пахре ниже г. 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 следующее (табл. 3–5). 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 концентрации указанных форм металла нередко превышают его валовое фоновое содержание. В-третьих, уровни свинца в иловых водах существенно выше его концентраций в придонных водах. Все это, вкупе с высоким общим содержанием свинца, априори 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. Пахры 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. Подольска) в русловых отложениях р. Пахры отмечается заметное уменьшение относительной доли гидроксидных (с 39 до 23%) и существенное возрастание содержания сорбционно-карбонатных (с 28% до 51%) форм свинца. Это, отчасти, 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, судя по всему, вполне закономерно. Так, например, даже в озерных отложениях, богатых органикой, лишь около 5–10% свинца связано с органическим веществом, главным образом с гуминовыми кислотами [29]. Известно также, что в почвах свинец преимущественно ассоциируется с оксидами марганца и железа, образует карбонаты, сорбируется глинистым веществом [4]. 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% [19]. 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 [6]. Значимость карбонатных, сорбционных и гидроксидных форм свинца в техногенных илах р. Пахры подтверждается очень высокими содержаниями в последних карбонатных минералов и аморфных гидро-

ксидов железа [17]. Показательно, что относительная доля форм железа, извлекаемых ацетатно-буферной, пирофосфатной и кислотной (раствор 0,15 н HCl) вытяжками, в отложениях Пахры выше города составляет 78%, 8,1% и 1,9%, а ниже – 53,8%, 22,7% и 5,8% соответственно. Собственно карбонатные соединения свинца, безусловно, формируются и в ходе очистки сточных вод на городских очистных сооружениях и в составе взвеси сточных вод поступают в реку.

Таким образом, техногенные речные илы, формирующиеся 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). В зоне техногенного загрязнения все изученные тяжелые металлы отличаются высокими концентрациями в иловых водах, существенно превышающими их уровни в придонных водах и фоновые содержания в поверхностных водах. 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 комплексообразователей, 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 содержание различных комплексообразователей, например СПАВ, и др.). Это определяет роль техногенных илов как вторичного источника загрязнения водной массы, указывает на возможность их прямого токсического воздействия на живые организмы и свидетельствует о необ-

ходимости изучения форм нахождения металлов при проведении оценочных работ и осуществлении экологического мониторинга в промышленно-урбанизированных районах.

Литература

1. *Абрамович Д.И.* Река Пахра как пример малых рек. – М.: Изд-во АН СССР, 1946. – 52 с.
2. *Александрова Л.И.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.
3. *Горелова Л.И., Кантор И.И.* Роль антропогенного фактора в формировании химического и гидробиологического состава воды бассейна р. Пахры // Тр. ИПГ, 1979, № 31, с. 38–41.
4. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
5. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеоздат, 1986. – 270 с.
6. *Лубченко И.Ю.* Геохимия свинца в осадках современных водоемов. – М.: Наука, 1977. – 78 с.
7. *Лукашев В.К., Окунь Л.В.* Загрязнение тяжелыми металлами окружающей среды г. Минска. Минск: ИГН АНБ, 1996. 80 с.
8. *Мур Дж., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 288 с.
9. Ресурсы поверхностных вод СССР. Верхне-Волжский район, т. 10, кн. 1. – М.: Гидрометеоздат, 1973. – 476 с.
10. *Саэт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
11. *Саэт Ю.Е., Янин Е.П.* Геохимические закономерности образования антропогенных потоков рассеяния химических элементов в малых реках // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. – М.: ИМГРЭ, 1984, с. 31–44.
12. *Янин Е.П.* Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1996. – 41 с.
13. *Янин Е.П.* Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 2003. 89 с.
14. *Янин Е.П.* Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2004. – 95 с.
15. *Янин Е.П.* Химический состав и минералогические особенности техногенных речных илов // Прикладная геохимия. Вып. 6. Экологическая геохимия Москвы и Подмосковья. – М.: ИМГРЭ, 2004, с. 195–221.
16. *Янин Е.П.* Формы нахождения тяжелых металлов в техногенных илах реки Пахры // Геохимия биосферы: Доклады Международной научной конференции. Москва, 15–18 ноября 2006 г. – Смоленск: Ойкумена, 2006, с. 395–396.
17. *Янин Е.П.* Особенности минерального состава русловых отложений реки Пахры (Московская обл.) в зонах техногенного воздействия // Бюлл. МОИП. Отдел геол., 2007, т. 82, вып. 5, с. 48–55.
18. *Янин Е.П.* Особенности состава органического вещества русловых отложений малых рек в зонах техногенного загрязнения // Экологические системы и приборы, 2008, № 2, с. 18–20.
19. *Янин Е.П.* Особенности гранулометрического состава русловых отложений малой реки в зоне влияния промышленного города // Известия вузов. Геология и разведка, 2009, № 3, с. 69–74.
20. *Янин Е.П.* Особенности накопления никеля в техногенных речных илах // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2010, № 5, с. 71–76.

21. Янин Е.П. Особенности распределения и оценка миграционной подвижности меди в техногенных речных илах (на примере р. Пахры, Московская область) // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2010, № 6, с. 90–96.

22. Янин Е.П. Формы нахождения кадмия в техногенных илах реки Пахры и оценка его миграционных способностей // География и природные ресурсы, 2011, № 1, с. 42–46.

23. Янин Е.П. Распределение и формы нахождения свинца в техногенных илах реки Пахры // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2012, № 7, с. 68–72.

24. Янин Е.П. Интенсивность накопления и особенности поведения кадмия в донных отложениях малой реки в зоне влияния промышленного города // Экологическая экспертиза, 2012, № 3, с. 97–100.

25. Янин Е.П., Разенкова Н.И., Журавлева М.Г. Техногенные илы - потенциальный источник вторичного загрязнения речных систем // Геоэкологические исследования и охрана недр. – М.: Геоинформмарк, 1992, вып. 1, с. 43–52.

26. Förstner U., Wittmann G.T.W. Metal pollution in the aquatic environment. – Berlin etc.: Springer-Verlag, 1979. – 486 p.

27. Mantoura F.R.C., Dickson A., Riley J.P. The complexation of metals with humic materials in natural waters // Estuarine and Coastal Marine Science, 1978, v. 6, p. 1573–1583.

28. McDuffie B., El-Barbary I., Hollod G.J., Tiberio R.D. Trace Metals in Rivers – Speciation, Transport and Role of Sediments // Trace Substances Environmental Health–X., 1976, p. 85–95.

29. Nriagu J.O., Coker R.D. Trace metals in humic and fulvic acids from Lake Ontario sediments // Environ. Sci. Technol., 1980, v. 11, p. 429–435.

30. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Trace metal speciation in the Yamaska and St. Francois River (Quebec) // Canadian J. of Earth Sciences, 1980, v. 17, p. 90–105.