

УДК 550.4 + 556.536.8

Е. П. ЯНИН

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ КАДМИЯ В ТЕХНОГЕННЫХ ИЛАХ РЕКИ ПАХРЫ И ОЦЕНКА ЕГО МИГРАЦИОННЫХ СПОСОБНОСТЕЙ

Представлены результаты изучения форм нахождения кадмия в техногенных илах р. Пахры (Московская область). Высокая миграционная способность и биодоступность кадмия обусловлены концентрацией его в илах в подвижных (сорбционно-карбонатных) формах.

Ключевые слова: загрязнение, кадмий, река, техногенный ил, формы нахождения, миграционная подвижность.

Results from studying the forms of occurrence of cadmium in technogenic silts of the Pakhra river (Moscow region) are presented. The high migration capacity and bioavailability of cadmium are due to its concentration in silts in mobile (carbonate-sorption) forms.

Keywords: contamination, cadmium, river, technogenic silt, forms of occurrence, migrational mobility.

ВВЕДЕНИЕ

В техногенных ландшафтах со сточными водами и поверхностным стоком с освоенных территорий в водотоки поступают значительные массы специфического осадочного материала, что обуславливает формирование в речных руслах техногенных илов, отличающихся от природного (фонового) руслового аллювия морфологическим обликом и вещественным составом [1]. Одним из типичных поллютантов, накапливающихся в значительных количествах в илах, является кадмий, который в результате разнообразных процессов способен высвобождаться из них в водные слои и поглощаться гидробионтами.

Интенсивность миграции кадмия из илов в поверхностные воды, существенно увеличивающая эколого-токсикологическую опасность техногенного загрязнения, зависит не только от валового содержания металла в отложениях, но и от его форм нахождения в них и величины концентрации в иловых водах. Задача настоящего исследования — установить особенности распределения, формы нахождения и миграционную подвижность кадмия в техногенных речных илах в зоне влияния промышленного города.

РАЙОН И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования выполнены на р. Пахре, правом притоке р. Москвы, в зоне влияния г. Подольска — крупного промышленного центра Московской области. Режим и водность Пахры типичны для малых рек Центральной России, которые относятся к восточно-европейскому типу рек с преимущественно снеговым питанием. Средний многолетний годовой расход воды в р. Пахре (в створе ниже г. Подольска) составляет $9,9 \text{ м}^3/\text{с}$, наименьший — $5,4 \text{ м}^3/\text{с}$, наибольший — $19,0 \text{ м}^3/\text{с}$. 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.

Пробы русловых отложений (слой 0–30 см) отбирались на следующих участках реки: 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 (см. рисунок). Отбор проб осуществлялся с помощью бура ТБГ-1 в белые полотняные мешочки; пробы высушивались на воздухе, просеивались через сито с диаметром отверстий в миллиметр и помещались в бумажные пакеты. Для установления форм нахождения кадмия в отложениях использовался фазовый анализ, основанный на последовательной обработке их образцов селективными экстрагентами (табл. 1) [2]. 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 $0,45 \text{ мкм}$. Определение кадмия в отложениях, в экстрактах из них и водных пробах (фильтратах) осуществлялось атомной абсорбцией, а компонентов петрохимического состава отложений — по стандартным методикам.

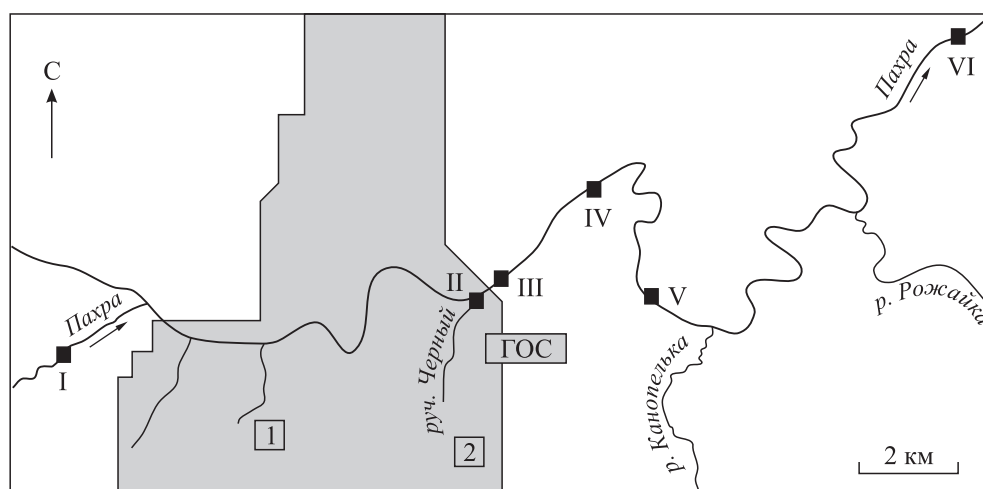


Схема исследованных участков на р. Пахре.

1 и 2 — основные промышленные зоны; ГОС — очистные сооружения; I–VI — участки отбора проб русловых отложений; тоном выделена промышленно-урбанизированная территория.

Таблица 1

Схема последовательной обработки проб донных отложений для извлечения разных форм нахождения кадмия

Экстрагент	Преобладающие формы и их подвижность
Ацетатно-буферная смесь, pH = 4,2	Сорбционно-карбонатные; высокая миграционная подвижность
Раствор пиродифосфата натрия, pH ~ 13	Органические (кадмий, связанный с гумусовыми веществами); повышенная подвижность
Раствор 0,15 н HCl	Гидроксидные (кадмий, связанный с аморфными оксидами Mn, оксидами и гидроксидами Fe); повышенная подвижность
Раствор 6 н HCl	Кристаллические (кадмий, связанный с кристаллическими оксидами); относительно устойчивые формы
Остаток *	Силикатные (кадмий, входящий в состав решеток обломочных и глинистых минералов); устойчивые формы

* Определялся путем вычитания содержания суммы предыдущих форм из валовой концентрации кадмия в конкретном образце.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выше г. Подольска (уч. I) русло Пахры выстлано в основном разнородными песками. Их химический состав близок составу фонового аллювия (табл. 2), что закономерно, поскольку данный участок реки испытывает слабое техногенное воздействие. Основные формы нахождения кадмия в отложениях — органические (37 % от вала) и силикатные (24,1 %). Суммарная доля устойчивых (кристаллических и силикатных) форм кадмия в русловом аллювии достигает 39 % (табл. 3).

Техногенные илы, формирующиеся в русле Пахры ниже места сброса сточных вод, характеризуются специфическим петрохимическим составом и высокими валовыми содержаниями кадмия, существенно превышающими как региональный (в 6–56 раз), так и местный (в 3–31 раз) фон (см. табл. 2 и 3). В илах резко доминируют подвижные (сорбционно-карбонатные) формы кадмия (58–68 % от вала), при этом наиболее устойчивые его формы — силикатные и особенно кристаллические — имеют подчиненное значение (14–36 и 4,4–9 % соответственно). Количество органических форм, 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), существенно изменяется и соотношение его основных форм нахождения. Так, в краевой части зоны техногенного осадконакопления (уч. VI) в илах отмечается заметное снижение доли сорбционно-карбонатных и увеличение органических и силикатных форм кадмия.

Таблица 2

Химический состав донных отложений р. Пахры, %

Компоненты	Участки реки			Фон в реках Московской области, по [3, 4]
	I	III	V	
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 _{общ}	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
Cd, мг/кг	0,54	17,00	1,80	0,30

Примечание. Участки III и V — техногенные илы. Ппп — потери при прокаливании.

Таблица 3

Формы нахождения кадмия в донных отложениях р. Пахры в зоне влияния г. Подольска

Участки реки	Валовое содержание, мг/кг	Формы нахождения									
		сорбционно-карбонатные		органические		гидроксидные		кристаллические		силикатные	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%
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

Примечание. мг/кг — абс. концентрация, % — доля от валового содержания.

Таблица 4

Содержание кадмия
в воде р. Пахры, мкг/л

Участки реки	Вода	
	иловая	придонная
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 в речных водах [5]	0,133	

Важной особенностью распределения кадмия в техногенных илах являются его высокие концентрации в иловых водах, значительно превышающие уровни в придонных и фоновых речных водах (табл. 4). Безусловно, кадмий, присутствующий в растворе иловых вод, представляет наиболее подвижную форму, способную активно включаться в миграционные потоки и участвовать в биогеохимических процессах.

Отмеченные 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 [6]. 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 снижается до 33–46 % [7].

Карбонатные соединения кадмия, судя по всему, в заметных количествах образуются непосредственно в ходе очистки сточных вод (для дезинфекции стоков и обеззараживания осадков применяются негашеная и хлорная известь, гипохлорит кальция и т. д.) и затем в составе взвеси 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) [8]. 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 валовом содержании 22,3 мг/кг) составляла 61 %, органических — 10 % [9].

Известно также [10], что в ходе гипергенной миграции кадмий способен активно сорбироваться тонкими частицами речных наносов. Установлено [2, 11], что техногенные илы, развитые в р. Пахре ниже г. Подольска, отличаются от фонового аллювия высокими содержаниями тонких (алевритоглинистых) частиц, а также карбонатных и глинистых минералов, являющихся активными коллекторами многих тяжелых металлов. Наблюдаемые пространственные изменения в распределении кадмия и баланса его форм нахождения обусловлены в первую очередь разубоживанием техногенного осадочного материала природными наносами и трансформацией вещества илов гипергенными процессами.

Данные по распределению и формам нахождения кадмия в техногенных илах позволяют наметить основные группы геохимических процессов, способствующих переводу этого элемента в водную фазу и его 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 кадмия из раствора иловых вод и тонких частиц).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Техногенные речные илы, формирующиеся в зонах загрязнения, отличаются от фонового аллювия не только высокими концентрациями кадмия, но и принципиально иным соотношением его форм нахождения. Кадмий в илах накапливается преимущественно в подвижных, геохимически активных сорбционно-карбонатных формах и интенсивно концентрируется в иловых водах. Это свидетельствует о его высокой миграционной способности и определяет роль техногенных илов как вторичного источника загрязнения водной массы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Янин Е. П. Геохимические особенности и экологическое значение техногенных илов // Разведка и охрана недр. — 1994. — № 5. — С. 35–37.
2. Саэт Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П. и др. Геохимия окружающей среды. — М.: Недра, 1990. — 335 с.
3. Янин Е. П. Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). — М.: Изд-во ИМГРЭ, 2004. — 95 с.

4. Янин Е. П. Химический состав и минералогические особенности техногенных речных илов // Прикладная геохимия. Вып. 6: Экологическая геохимия Москвы и Подмосковья. — М.: Изд-во ИМГРЭ, 2004. — С. 195–221.
5. Янин Е. П. Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. — М.: Изд-во ИМГРЭ, 2003. — 89 с.
6. Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. — М.: Мир, 1987. — 288 с.
7. Янин Е. П. Особенности состава органического вещества русловых отложений малых рек в зонах техногенного загрязнения // Экологические системы и приборы. — 2008. — № 2. — С. 18–20.
8. Янин Е. П. Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города. — М.: Изд-во ИМГРЭ, 1996. — 41 с.
9. Лукашев В. К., Окунь Л. В. Загрязнение тяжелыми металлами окружающей среды г. Минска. — Минск: Изд-во ИГН АНБ, 1996. — 80 с.
10. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеоиздат, 1986. — 270 с.
11. Янин Е. П. Особенности минерального состава русловых отложений реки Пахры (Московская обл.) в зонах техногенного воздействия // Бюл. МОИП. Отд. геол. — 2007. — Т. 82, вып. 5. — С. 48–55.

Поступила в редакцию 19 марта 2010 г.
