

**Янин Е.П. Особенности накопления никеля в техногенных речных илах // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2010, № 5, с. 71–76.**

В техногенных ландшафтах со сточными водами и поверхностным стоком с городских территорий в водотоки поступают значительные массы специфического осадочного материала, что обуславливает формирование в речных руслах нового типа отложений – техногенных илов, отличающихся строением и вещественным составом от природного руслового аллювия [6, 7]. Типичным поллютантом, накапливающимся в илах, является никель [9]. В результате разнообразных процессов он способен высвободиться из илов в водную фазу и поглощаться гидробионтами. Интенсивность миграции никеля в поверхностные воды, существенно увеличивающая эколого-токсикологическую опасность и значимость илов как вторичного источника загрязнения, зависит не только от валового содержания металла в донных отложениях, но и от его форм нахождения в них.

Исследования были выполнены на р. Пахре, правом притоке р. Москвы, в зоне влияния г. Подольска – крупного промышленного центра Московской области. В природных условиях режим и водность Пахры, которая относится к восточно-европейскому типу рек с преимущественно снеговым питанием, типичны для малых рек Центральной России. 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 –  $19,0 \text{ м}^3/\text{с}$ . 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 ручью Черному.

Пробы русловых отложений (слой 0–30 см) отбирались на следующих 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. Для установления форм нахождения никеля в отложениях использовался фазовый анализ, основанный на последовательной обработке их образцов селективными экстрагентами по следующей схеме (табл. 1) [5]. Определение никеля в отложениях и в экстрактах из них осуществлялось атомной абсорбцией, компонентов петрохимического состава отложений – по стандартным методикам.

Выше г. Подольска русло Пахры выстлано в основном разнозернистыми песками, химический состав которых близок составу фонового аллювия (табл. 2), что вполне закономерно, поскольку данный участок реки испытывает слабое техногенное воздействие. Здесь 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 концентрируется в основном в относительно подвижных формах, однако его валовые содержания невелики, что свидетельствует о незначительной потенциальной роли донных отложений в поставке этого металла в водную фазу.

Таблица 1

Схема последовательной обработки проб донных отложений для извлечения форм нахождения никеля

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

Таблица 2

Химический состав донных отложений р. Пахры, %

Компонент	Участки реки			Фон в реках Московской области [9, 12]
	I	III *	V *	
SiO <sub>2</sub>	77,03	61,70	69,70	78,50
TiO <sub>2</sub>	0,43	0,38	0,22	0,48
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,74	8,63	7,43	4,52
FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O	0,77	0,68	0,57	0,72
K <sub>2</sub> O	1,73	1,62	1,12	1,60
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25	0,58	0,39	0,26
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,65	0,96	0,44	0,83
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,58	3,72	2,62	2,88
S <sub>общая</sub>	0,01	0,18	0,06	<0,01
ППП **	1,88	10,88	9,20	2,16
CO <sub>2</sub>	3,37	3,18	1,82	2,05
Ni, мг/кг	24	157	35	18

\* Техногенные илы.

\*\* Потери при прокаливании.

Таблица 3

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

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	%
Выше города (местный фон)											
I	24	9,29	38,7	4,63	19,3	2,76	11,5	4,94	20,6	2,38	9,9
Ближняя часть зоны техногенного осадконакопления											
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
Средняя часть зоны техногенного осадконакопления											
V	35	13,30	38,0	0,49	1,4	5,32	15,2	5,21	14,9	10,68	30,5
Краевая часть зоны техногенного осадконакопления											
VI	32	14,30	44,7	4,2	13,1	5,6	17,5	6,18	19,3	1,72	5,4

\* Абсолютная концентрация, мг/кг.

\*\* Доля от валового содержания, %.

Техногенные илы, формирующиеся в русле р. Пахры в ближней зоне техногенного осадконакопления (участки II–IV), отличаются от фонового аллювия своеобразным петрохимическим составом и повышенными валовыми содержаниями никеля, заметно превышающими как региональный (в 1,8–8,7 раз), так и местный (в 1,3–6,5 раз) фон (табл. 2, 3). Наиболее интенсивно аномалии никеля проявлены в силикатных, гидроксидных и сорбционно-карбонатных формах (табл. 4). Это отражается в увеличении относительного содержания указанных форм в илах и, соответственно, в уменьшении доли органических и кристаллических форм нахождения в них этого металла (табл. 3). В общем случае баланс форм нахождения данного металла в техногенных илах отличается от такового в фоновом аллювии. Обращает на себя внимание пространственная неоднородность распределения (на сравнительно незначительном по протяженности отрезка русла) как абсолютных концентраций, так и относительной доли (в общем балансе) сорбционно-карбонатных и силикатных форм никеля. Тем не менее в илах практически в пределах всей прослеженной зоны техногенного осадкообразования заметно доминируют сорбционно-карбонатные (до 35,1-52,7%) формы нахождения никеля.

Таблица 4

Интенсивность концентрирования никеля в техногенных илах р. Пахры \*

Уча- сток	Вал	Формы нахождения				
		Сорбционно- карбонатные	Органиче- ские	Гидроксид- ные	Кристалличе- ские	Силикат- ные
II	2,8	3,8	1,2	4,5	1,6	2,3
III	6,5	5,9	2,9	9,0	3,7	19,1
IV	1,9	2,4	0,9	2,5	1,3	2,2
V	1,5	1,4	0,1	1,9	1,1	4,5
VI	1,3	1,5	0,9	2,1	1,3	0,7

\* В коэффициентах концентрации относительно фоновых содержаний.

Таким образом, в техногенных илах также преобладают геохимически активные формы нахождения никеля, однако, что принципиально, их абсолютное содержание намного выше, нежели в фоновых отложениях (нередко абсолютные концентрации никеля, связанного с сорбционно-карбонатными, органическими или гидроксидными формами, превышают его валовое фоновое содержание). Это указывает на повышенную эколого-токсикологическую значимость техногенных илов и их потенциальную роль как вторичного источника загрязнения водной массы.

Ведущая роль сорбционно-карбонатных форм закрепления никеля в отложениях, усиливающаяся в условиях загрязнения, вполне закономерна. Так, собственно карбонатные соединения этого металла, очевидно, формируются и в ходе очистки сточных вод на городских очистных сооружениях (для дезинфекции стоков и обеззараживания осадков сточных вод широко применяются негашеная и хлорная известь, гипохлорит кальция) 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%, органи-

ческих – 24,3% [8]. 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, 4]. Установлено [13], что техногенные илы, формирующиеся в р. Пахре в зоне влияния г. Подольска, отличаются высокими содержаниями карбонатных минералов и аморфных гидроксидов железа. Во взвеси двух канадских рек Сент-Франсис и Ямаска, протекающих через южные районы провинции Квебек, доля никеля, связанного с оксидами железа и марганца, составляла 14 и 24% соответственно [17].

Более высокое относительное содержание в фоновом аллювии органических форм никеля вполне объяснимо известной ролью комплексообразования его с веществами гумусовой природы [3]. Показано [1], 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). 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% [14]. Согласно [1], 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 [13], что предопределяет формирование сорбционных форм металла. Пространственные изменения в распределении концентраций и форм нахождения никеля обусловлены трансформацией вещества илов гипергенными процессами и поступлением природных наносов.

Данные по распределению и формам нахождения никеля в техногенных илах р. Пахры позволяют наметить основные группы процессов, которые могут способствовать переводу этого элемента в водную фазу и его более интенсивному усвоению гидробионтами: 1) понижение рН (растворение карбонатов и сорбированных соединений); 2) развитие глеевой обстановки в местах интенсивного накопления илов (разложение железо-марганцевых оксидов); 3) деятельность микроорганизмов (разложение органических соединений и железо-марганцевых оксидов); 4) увеличение минерализации речных вод, особенно за счет хлоридов, и поступление в реки различных, особенно синтетических, комплексообразователей (процессы десорбции и ионного обмена); 5) взмучивание донных отложений (выделение никеля из иловых вод); 6) деятельность бентосных организмов и макрофитов (поглощение никеля из иловых вод и илов). Указанные процессы и явления типичны для водных экосистем и наиболее 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, повышенное содержание различных синтетических комплексообразователей и др.) [3, 10, 16].

В целом полученные результаты свидетельствуют о важной роли сорбционных процессов в осаждении переносимых водным потоком никеля, особенно при удалении от источника загрязнения. Вблизи города значение имеет гидравлическое осаждение техногенной взвеси, в

которой металл присутствует в «первичных» (например, в карбонатных) формах, образовавшихся в ходе очистки сточных вод на городских очистных сооружениях. Выявленная пространственная дифференциация баланса форм нахождения металла указывает на их трансформацию непосредственно в илах. Важным является тот факт, что в техногенных илах существенная доля никеля накапливается в формах, способных к взаимодействию с водной фазой и живым веществом. Это определяет роль илов как вторичного источника загрязнения водной массы и возможность их прямого токсического воздействия на живые организмы.

#### Литература

1. *Александрова Л.И.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.
2. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
3. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
4. *Мур Дж., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 288 с.
5. *Саэт Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. – М.: Недра, 1990. – 335 с.
6. *Янин Е.П.* Техногенные потоки рассеяния химических элементов в донных отложениях поверхностных водотоков // Советская геология, 1988. – № 10. – С. 101-109.
7. *Янин Е.П.* Геохимические особенности и экологическое значение техногенных илов // Разведка и охрана недр, 1994. – № 5. – С. 35-37.
8. *Янин Е.П.* Геохимические особенности осадков сточных вод промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1996. – 41 с.
9. *Янин Е.П.* Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 52 с.
10. *Янин Е.П.* Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 2003. – 89 с.
11. *Янин Е.П.* Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2004. – 95 с.
12. *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.
13. *Янин Е.П.* Особенности минерального состава русловых отложений реки Пахры (Московская обл.) в зонах техногенного воздействия // Бюлл. МОИП. Отдел геологический, 2007. – Т. 82, № 5. – С. 48-55.
14. *Янин Е.П.* Особенности состава органического вещества русловых отложений малых рек в зонах техногенного загрязнения // Экологические системы и приборы, 2008. – № 2. – С. 18-20.

15. 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.

16. Förstner U., Wittmann G.T.W. Metal pollution in the aquatic environment. – Berlin, Heidelberg, New York, 1979. – 486 p.

17. 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.