

Государственная публичная научно-техническая библиотека
Институт водных и экологических проблем
Сибирского отделения Российской академии наук

Серия "Экология"

Издается с 1989 г.

Выпуск 62

Т.С. Папина

**ТРАНСПОРТ И ОСОБЕННОСТИ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РЯДУ:
ВОДА - ВЗВЕШЕННОЕ ВЕЩЕСТВО - ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ
РЕЧНЫХ ЭКОСИСТЕМ**

Аналитический обзор

Новосибирск, 2001

ББК 26.22

Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода - взвешенное вещество - донные отложения речных экосистем = Transport and Peculiarities of Heavy Metals Distribution in the Row: Water - Suspended Substance - River Ecosystems Sludge: Аналит. обзор / ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН. - Новосибирск, 2001. - 58 с. - (Сер. Экология. Вып. 62).

ISBN 5-94560-019-9

Настоящий обзор посвящен анализу методов и подходов по исследованию особенностей распределения тяжелых металлов между водой, взвешенным веществом и донными отложениями, а также изучению влияния химического состава природных вод на распределение, аккумуляцию и формы нахождения тяжелых металлов в компонентах речных экосистем. Проведен также критический анализ существующих в этой области понятий и терминов, вызывающих разночтения при сопоставлении экспериментальных данных об уровне загрязненности речных экосистем. В обзоре использована литература за 1980 – 1999 годы. Рассчитан на специалистов в области гидрохимии и экологии.

Ответственный редактор к.х.н. Е.И. Третьякова
д.геогр.наук В.И. Булатов

Обзор подготовлен к печати к.п.н. О.Л. Лаврик
Н.И. Коноваловой
Т.А. Калужной

ISBN 5-94560-019-9

© Государственная публичная
научно-техническая библиотека
Сибирского отделения
Российской академии наук
(ГПНТБ СО РАН), 2001

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени накоплен большой объем данных по содержанию тяжелых металлов (ТМ) в воде, взвешенном веществе (ВВ) и донных отложениях (ДО) рек [Apodaca et al., 2000; Contaminants, 1996; Осинцев, 1995; Muller, Furrer, 1995; Kluge et al., 1995; Wilken, Fanger, 1994; Белоконь, Баас, 1993; Эколого-геохимическая оценка..., 1993; Линник и др., 1993; Осадчий и др., 1993; Moore, 1991; Гордеев, Орешкин, 1990; Мур, Рамамурти, 1987; Линник и др., 1986; Steell, Wagner, 1975] и водоемов [Wilken, Fanger, 1994; Орешкин и др., 1993; Мур, Рамамурти, 1987; Линник, и др., 1987; Морозов и др., 1976, Bryan, 1976]. Однако в подавляющем большинстве случаев, так как приводится общая концентрация металла (C_{tot}), можно судить только об уровне содержания ТМ в компонентах водных экосистем. Для предсказания поведения ТМ в водных экосистемах, их подвижности и доступности для живых организмов, процессов захоронения или эмиссии из ДО необходимы знания о сосуществующих формах ТМ (так называемые metal species) и физико-химических процессах, происходящих на границе раздела вода - ВВ (или вода - ДО).

Настоящий обзор посвящен анализу существующих методов и подходов по изучению особенностей распределения тяжелых металлов между водой, взвешенным веществом и донными отложениями, а также изучению влияния химического состава природных вод на распределение, аккумуляцию и формы нахождения тяжелых металлов в абиотических компонентах речных экосистем.

Считаю своим долгом выразить искреннюю благодарность коллеге по институту кандидату химических наук Е.И. Третьяковой за научное редактирование и помощь при оформлении рукописи. Особую благодарность выражаю сотрудникам Государственной публичной научно-технической библиотеки Сибирского отделения РАН кандидату педагогических наук О.Л. Лаврик и Н.И. Коноваловой за литературный поиск и помощь при подготовке рукописи к печати.

Т. Папина

Глава 1. ОСНОВНЫЕ ПРИНЯТЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ПОНЯТИЯ

Число публикаций, посвященных изучению поведения тяжелых металлов в водных экосистемах, к настоящему времени уже превышает 3000 и продолжает стремительно расти. Такой огромный объем информации, большое количество исследователей из различных научных школ и стран, использование различных методов и подходов зачастую приводят к несопоставимости получаемых результатов и очевидным разногласиям. Поэтому, приступая к анализу уровня исследований поведения тяжелых металлов в речных экосистемах, для предотвращения разночтений, на наш взгляд, очень важно в первую очередь сделать критический обзор существующих в этой области понятий, терминов и классификаций.

1.1. Классификации металлов

Все встречающиеся в природе металлы можно разделить на две группы - тяжелые металлы (ТМ) и легкие металлы (ЛМ). К тяжелым относятся те металлы, удельный вес которых больше 5 г/см^3 ; к легким - меньше 5 г/см^3 [Contaminants, 1996]. Широко известные тяжелые металлы - железо, свинец, медь, ртуть, кадмий и др. Типичные легкие - натрий, магний, калий.

По степени участия металлов в биохимических процессах жизнедеятельности живых организмов их условно можно разделить на три группы [Contaminants, 1996]:

1. Играющие важную роль в процессах жизнедеятельности, удаление которых из организма или их истощение может приводить к неблагоприятным биологическим аномалиям. К таким металлам относятся натрий, калий, магний, кальций, железо.

2. Участвующие в процессах роста, развития и репродукции, однако при высоких концентрациях оказывающие неблагоприятное токсикологическое воздействие на организм. К ним относятся молибден, висмут, марганец, кобальт, медь и цинк [Vahrenkamp, 1979; Friberg et al., 1979].

3. Обладающие высокотоксичными свойствами при относительно низких концентрациях, способные накапливаться в организме при длительном воздействии и не играющие существенной роли в процессах жизнедеятельности. Яркими представителями таких металлов являются кадмий, свинец и ртуть.

Дж. Вуд [Wood, 1974], обобщив литературные данные о токсичных свойствах встречающихся в природе металлов, предложил их классификацию по

степени токсичности и биодоступности для водных экосистем (табл. 1.1). Тяжелые металлы могут быть как нетоксичными, так и проявлять в водных экосистемах низкую, среднюю и высокую токсичность. При этом происходит путаница в понятиях "тяжелые металлы" и "токсичные металлы". Часто эти понятия отождествляют между собой из-за того, что высокотоксичные металлы в подавляющем большинстве представлены тяжелыми металлами. На наш взгляд, оперируя понятиями "тяжелые металлы" и "токсичные металлы", следует всегда помнить, что это абсолютно разные категории: в одном случае это - классификация по удельному весу, а в другом - по токсичности.

Для оценки токсичности металлов успешно используют их ранжирование, основанное на принципах координационной химии. Токсичными для водных организмов являются металлы, относящиеся к классу В (халькофильные элементы) по шкале комплексных соединений [Salomons, 1995; Sposito, 1981]. Среди этого класса наибольшей токсичностью обладают металлы, имеющие наибольший ионный радиус и наиболее высокую степень поляризации и сродства к сульфид-ионам, наименее низкую степень окисления и электроотрицательность. Пользуясь приведенными критериями, в целом, ряд токсичности для халькофильных металлов можно представить как: $Hg(II) > Cu(II) > Pb(II) > Cd(II) > Cr(III) > Zn(II) > Ni(II) > Al(III)$ [Sposito, 1981]. С другой стороны, однозначно судить об относительной токсичности того или другого металла в конкретном реальном водоеме только по занимаемому им в данном ряду месту нельзя. В экологической гидрогеохимии существует основное правило, подтвержденное многочисленными публикациями, которое гласит, что, если в природных водах какой-либо металл входит в состав прочных комплексных соединений, то он менее токсичный для водных организмов, чем этот же металл, связанный в слабые комплексные соединения или находящийся в виде свободных ионных форм. Поэтому, если в природной воде присутствуют вещества, способные связывать токсичные металлы в прочные комплексы (например, фульвокислоты), то негативное влияние этих металлов на водные организмы может быть существенно сниженным [Лапин, Красюков, 1986].

Для предсказания поведения ТМ в водных экосистемах необходимы знания о сосуществующих формах их нахождения. При классификации сосуществующих форм металла в воде, в зависимости от размера связанной с ним фракции, принята следующая схема деления [Samiullah, 1990]: $< 0,001$ мкм - истинно растворенные формы; $0,001 - 1$ мкм - коллоидные формы и > 1 мкм взвешенные формы (так называемые particulate forms). Истинно растворенные формы металлов могут быть представлены свободными ионами металла, ионными парами, металлоорганическими и низкомолекулярными комплексными соединениями. Относительно коллоидных форм здесь следует отметить, что в интервал коллоидных фракций $0,001 - 1$ мкм по размеру попадают также комплексы металлов с высокомолекулярными органическими соединениями гумусовой основы, которые по своей химической природе правильнее было бы отнести к истинно растворенным формам.

Таблица 1.1

Классификация металлов и металлоидов по степени их токсичности и биодоступности в водных экосистемах (на основе данных [Wood, 1974])

Нетоксичные	Низкотоксичные	Средне- и высокотоксичные
<i>алюминий</i>	<i>барий</i>	актиний*
висмут	гадолиний*	<i>бериллий</i>
железо	галлий*	<i>бор</i>
<i>калий</i>	германий	ванадий
<i>кальций</i>	гольмий*	вольфрам*
<i>литий</i>	диспрозий*	гафний*
<i>магний</i>	европий*	индий
марганец	золото*	иридий*
молибден	иттербий*	кадмий
<i>натрий</i>	<i>иттрий</i>	кобальт
<i>рубидий</i>	неодим*	медь
<i>стронций</i>	олово*	мышьяк
<i>цезий</i>	празеодим*	никель
	прометий*	ниобий*
	рений*	осмий*
	родий*	палладий
	самарий*	платина
	<i>скандий</i>	полоний
	тербий*	радий*
	тулий	ртуть
	церий*	рутений*
	эрбий*	<i>селен</i>
		серебро
		свинец
		сурьма
		таллий
		тантал*
		<i>титан*</i>
		торий
		хром
		цинк
		цирконий*
		уран

* Редкие металлы или обычно не существующие в воде в растворенном виде. Курсивом выделены легкие металлы.

1.2. Классификация природных вод

Химический состав поверхностных вод зависит от факторов, как непосредственно влияющих на водную среду, так и определяющих условия, в которых протекает взаимодействие веществ с водой. Совокупность этих факторов, а также различные химические и физические внутриводоемные процессы обуславливают большое разнообразие природных вод, что, в свою очередь, привело к необходимости их классификации. В классической гидрохимии существуют два основных типа классификации природных поверхностных вод: по величине минерализации и по химическому составу.

1.2.1. Классификация природных вод по величине минерализации

Под минерализацией природных вод принято считать общее содержание растворенных в ней минеральных веществ. Для пресных вод она обычно выражается в мг/л, для солоноватых и рассолов - в г/л или г/кг (‰). В современной гидрохимии существует более десятка классификаций по величине минерализации, наиболее распространенные из них приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Типы природных вод по величине минерализации

Автор классификации	Тип вод	Минерализация
И.К. Зайцев [Зайцев, 1986]	Пресные:	
	а) весьма пресные	< 0,1 ‰
	б) нормально пресные	0,1 - 0,5 ‰
	в) жесткие пресные	0,5 - 1 ‰
	Соленые:	135 ‰
	а) солоноватые	1 - 3 ‰
	б) слабосоленые	3 - 10 ‰
	в) сильносоленые	10 - 35 ‰
	Рассолы:	> 35 ‰
	а) весьма слабые	35 - 70 ‰
	б) слабые	70 - 140 ‰
в) крепкие	140 - 270 ‰	
г) весьма крепкие	270 - 350 ‰	
д) сверхкрепкие	> 350 ‰	
О.А. Алекин [Алекин, 1970]	Очень малая минерализация	< 0,1 г/л
	Малая минерализация	0,1 - 0,2 г/л
	Средняя минерализация	0,2 - 0,5 г/л
	Повышенная минерализация	0,5 - 1,0 г/л
	Высокая минерализация	> 1 г/л

Типы классификаций свидетельствуют об отсутствии единого мнения по ранжированию природных вод по величине минерализации. Общепринято только значение минерализации, характеризующее границу пресных вод, - 1 г/л, она присутствует во всех известных классификациях [Справочник, 1989].

Классификация поверхностных природных вод по величине минерализации позволяет проводить их разделение лишь в общих чертах и не учитывает особенностей содержания отдельных ионов, газов. Этому требованию отвечает классификация вод по химическому составу.

1.2.2. Классификация природных вод по химическому составу

В настоящее время в гидрохимии наиболее широко используются классификации О.А. Алекина [Алекин, 1953], М.Г. Валяшко [Валяшко, 1955] и В.А. Сулина [Сулин, 1948].

Классификация О.А. Алекина основывается на сочетании принципа деления по преобладающим анионам и катионам с делением по количественному соотношению между ними. Преобладающими считаются ионы с наибольшим относительным содержанием в пересчете на количество эквивалентов вещества в процентах. По преобладающему аниону природные воды делятся на три класса: гидрокарбонатные, сульфатные и хлоридные. Большая часть маломинерализованных вод относится к гидрокарбонатному классу. Воды, связанные с различными осадочными породами, как правило, относятся к сульфатному классу; а высокоминерализованные воды океанов, морей и соленых озер - к хлоридному.

В основу классификации М.Г. Валяшко положена растворимость карбонатов кальция, магния и сульфата кальция. Отнесение природных вод к одному из трех основных типов осуществляется с помощью так называемых коэффициентов метаморфизации. Важным достоинством данной классификации является то, что в её основе заложен генетический подход, который нередко дает возможность не только воссоздать исходный состав воды, но и предсказать её вероятные изменения под действием процессов метаморфизации.

В основу классификации В.А. Сулина положено несколько принципов: преобладание тех или иных ионов, соотношение между ними, и так называемые пальмеровские характеристики. Основной областью применения этой классификации является нефтегазовая гидрогеология и гидрогеохимия. Отнесение подземных вод к тому или иному генетическому типу осуществляется по соотношению некоторых ионов, выраженных количеством вещества эквивалентов. Эти соотношения получили название генетических коэффициентов.

1.3. Взвешенные вещества и донные отложения

На практике взвешенным веществом (ВВ) рек или водоемов называют суспензированные в водном потоке (водной толще) твердые частицы размером больше 0,45 мкм [Yeats, Loring, 1991; Balls, 1989]. Очевидно, что такое деление природных вод на раствор и взвешенное вещество проводится чисто условно. Сравнивая данное деление со шкалой классификации форм металла по размеру

связанной с ним фракции (см. раздел 1.1.), видно, что в этом случае к растворенным формам металла будут отнесены также средние и мелкие составляющие его коллоидных форм. Однако при всей условности данного определения оно общепринято и узаконено в мировой практике.

Под понятием "донные отложения" (ДО) в гидрохимии понимают "то, что образуется из оседающих частиц, в результате отмирания водной растительности, илообразования или подмыва и обрушения берегов" [Справочник, 1989]. Согласно современным нормативным документам, ДО - это донные наносы и твердые частицы, образовавшиеся и осевшие на дно водного объекта в результате внутриводоемных физико-химических и биохимических процессов, происходящих с веществами как естественного, так и техногенного происхождения [ГОСТ 17.1.5.01.-80; ИСО 5667-1].

В зависимости от происхождения природные ДО делятся:

- 1) на литогенетические (глинистые минералы, кварц и т. д), образованные при эрозии почв и выветривании основных пород;
- 2) образующиеся в воде в результате реакций между минеральными соединениями (частицы типа гидроксидов Fe, Mn, Al или их сульфидов);
- 3) биотические, состоящие из минеральных частиц биологического происхождения (типа CaCO₃) и органических веществ, включая остатки биоты [Wгуan, 1976].

Для целей экологического мониторинга (например, при изучении транспорта и сорбции загрязняющих веществ) очень важна классификация донных отложений и взвешенных веществ по размеру составляющих их частиц. Классификация ДО по размеру составляющих их частиц, проведенная Х. Гуем [Guu, 1969] и официально принятая Геологической службой США (U.S. Geological Survey), в настоящее время в мире является общепризнанной (табл. 1.3). По утверждению А. Хоровитца [Hогowitz, 1985] подавляющая часть ДО озер, рек, океанов и эстуариев мира представлена частицами менее 2 мм, которые, согласно классификации Х. Гуйя, включают песковые, иловые и глинистые фракции.

1.4. Оценки уровня загрязненности водных объектов

Для оценки уровня загрязненности природных вод применяют различные варианты сравнения определяемых концентраций растворенных форм ТМ (например, расчет индекса качества [Справочник, 1989]) с законодательно регламентированными предельно допустимыми (ПДК) или фоновыми концентрациями [Фомин, 2000; Обобщенный..., 1990; Санитарные..., 1986; Временные..., 1983; Руководство..., 1977]. Эффект суммарного воздействия ТМ, согласно лимитирующему показателю вредности (ЛПВ), рекомендуется оценивать с помощью простой схемы нумерического сложения [Основы..., 1982]. Она основана на утверждении положения об аддитивности действия загрязняющих веществ, принадлежащих к одной группе ЛПВ [Родзиллер, 1981], т. е. принимается, что z металлов, из которых каждый содержится в концентрации, равной ПДК, проявляют такое же вредное воздействие, как любой из них, содержащийся в концентрации, равной z ПДК. Исходя из принятого положения, безвредность воды,

Таблица 1.3

Классификация ДО и ВВ по размеру составляющих их частиц [Гуц, 1969]

Класс	Размер частиц
Валуны	> 256 мм
Булыжники	
Большие	256 - 128 мм
Маленькие	128 - 64 мм
Гравий	
очень грубый	64 - 32 мм
грубый	32 - 16 мм
средний	16 - 8 мм
мелкий	8 - 4 мм
очень мелкий	4 - 2 мм
Песок	
очень грубый	2000 - 1000 мкм
грубый	1000 - 500 мкм
средний	500 - 250 мкм
мелкий	250 - 125 мкм
очень мелкий	125 - 62 мкм
Ил	
грубый	62 - 31 мкм
средний	31 - 16 мкм
мелкий	16 - 8 мкм
очень мелкий	8 - 4 мкм
Глина	
грубая	4 - 2 мкм
средняя	2 - 1 мкм
мелкая	1 - 0,5 мкм
очень мелкая	0,5 - 0,25 мкм

содержащей несколько токсичных металлов, будет обеспечена только при условии:

$$\sum C_i / \text{ПДК}_i = 1, \quad (1)$$

где C_i - концентрация i -го металла в воде;

ПДК_i - предельно допустимая концентрация этого металла;

i изменяется от 1 до n .

Это весьма жесткое требование. Действительно, следуя формуле (1), допустимая концентрация конкретно рассматриваемого металла будет определяться как:

$$C_n = \text{ПДК}_n (1 - \sum C_i / \text{ПДК}_i), \quad (2)$$

где C_n - допустимая концентрация рассматриваемого металла;

ПДК_n - предельно допустимая концентрация этого металла;

i - изменяется в интервале от 1 до $n-1$.

При одновременном содержании в воде нескольких десятков металлов, как это наблюдается в реальных условиях, значение C_n в выражении (2) может весьма мало отличаться от естественного фоновый уровня величиной.

Для оценки степени воздействия загрязняющих веществ на пресноводные экосистемы предложен метод расчета экологически допустимых уровней (ЭДУ) воздействия [Левич, Терехин, 1997]. Он основан на реальных измерениях экологических факторов (в нашем случае концентраций ТМ) и одновременной оценке экологического состояния водного объекта в различные моменты времени. В этом случае состояние экосистемы оценивается по шкале норма-патология с помощью биотических показателей [Абакумов, 1991]. В рамках полученных значений экологических факторов строится многомерная матрица или совокупности точек в многомерном пространстве, координатными осями которого являются экологические факторы. Цель метода ЭДУ - выделение в пространстве факторов (матрицы) области, где интегральные биотические показатели состояния системы характеризуются как благополучные. При этом в расчете реальных границ области нормального функционирования экосистемы критерии точности и полноты анализа детерминации заимствованы из концепции детерминационного анализа [Чесноков, 1982], так как стандартные методы многомерного статистического анализа, как правило, здесь непригодны из-за невысокой плотности заполнения матрицы данных. При всей стройности расчетов экологически допустимых уровней воздействия загрязняющих веществ на исследуемую водную экосистему этот метод, на наш взгляд, не найдет широкого применения, во-первых, в силу неоднозначности оценки состояния экосистемы по шкале норма-патология для отдельно выбранного биотического идентификатора. Во-вторых, среди измеренного числа абиотических факторов могут быть такие, которые в интервале наблюдаемых концентраций не будут приводить к экологическому неблагополучию, но по методу ЭДУ будут характеризоваться как отрицательно влияющие, только в силу того, что они каким-то образом будут коррелировать с изменениями другого неблагополучно влияющего на экосистему фактора.

Несколько подходов существует при оценке уровня загрязненности ДО (или ВВ). Наиболее распространенный - сравнение полученных массовых концентраций ТМ со значением величин кларка, фоновыми концентрациями, официально установленными допустимыми уровнями или с другими ранее полученными натурными данными [Loska et al., 1997; Петрухин и др., 1989; Forstner, 1977]. Мерой уровня загрязненности в этом методе служит коэффициент обогащения (КО), показывающий во сколько раз содержание тяжелых металлов в ДО (или ВВ) превышает их кларковые или фоновые значения [Белоконь, Баас,

1993]. Здесь следует отметить, что по коэффициенту обогащения оценить уровень загрязненности ДО можно чисто условно, так как не существует нормативно определенных значений КО, а приводимые в литературе значения величин фоновых концентраций различными авторами рассчитываются и трактуются по-разному (табл. 1.4).

В США для некоторых ТМ утверждена сравнительная шкала критерия оценки загрязненности ДО: незагрязненные (nonpolluted), умеренно загрязненные (moderately polluted) и сильно загрязненные (heavily polluted) [Contaminants..., 1996] (табл. 1.5).

Наиболее старым, но часто используемым на практике методом оценки качества донных отложений является метод последовательного химического экстрагирования (sequential chemical extraction). Впервые этот метод был предложен для анализа морских донных отложений [Goldberg, Arrhenius, 1958; Hirst, Nicholls, 1958]. В его основу положена способность различных реагентов извлекать из пробы донных отложений либо определенные формы металлов, либо металлы, связанные с конкретными фазами ДО. Например, известно, что уксус-

Таблица 1.4

Фоновые содержания ТМ (мкг/г) в ДО и объектах осадочного генезиса, не подверженных антропогенному загрязнению [Белоконь, Баас, 1993]

Исследуемые объекты	Cd	Cu	Cr	Fe*	Mn*	Ni	Pb	Zn
Кларки литосферы [Виноградов, 1967]	0,13	47	83	46,5	1,10	58	16	83
Пресноводные ДО [Forstner, 1977]	0,35	43	96	43,5	0,75	55	28	110
ДО [Петрухин и др., 1989]	0,10	53	24	-	-	23	10	79
Сланцы [Turekian, Wedepohl, 1961]	0,35	45	90	45,0	0,85	68	20	95

* Данные приведены в мг/г.

Таблица 1.5

Классификация донных отложений природных вод, мкг/г [Contaminants..., 1996]

Донные отложения	Cd	Cr	Cu	Pb	Hg
Незагрязненные	-	< 25	< 25	< 40	< 1
Умеренно загрязненные	-	25 - 70	25 - 50	40 - 60	-
Сильно загрязненные	> 6	> 75	> 50	> 60	> 1

ная кислота способна извлекать из пробы ДО только карбонаты металлов, тогда как ацетат аммония с pH 7 - только их сорбированные формы. После проведения серии последовательных экстракций, полученные экстракты анализируют отдельно и по преобладанию тех или иных форм ТМ в пробе делают выводы об их подвижности и потенциальной опасности для экосистемы в целом [Белоконь, Баас, 1993; Diks, Allen, 1983; Horowitz, 1985; Luoma, Bryan, 1981]. К настоящему времени предложено несколько методик последовательного химического экстрагирования, включающих от двух до девяти последовательных ступеней экстракции. Среди них наиболее распространенной является методика, основанная на количественном определении пяти форм нахождения металла: 1) легкообменной, 2) карбонатной, 3) оксидной, входящей в состав гидроксидов железа и марганца, 4) органической и 5) остаточной, входящей в кристаллическую алюмосиликатную решетку [VillaescusaCelaya et al., 1997; Stone, Droppo, 1996; Белоконь, Баас, 1993; Tessier, et al., 1979].

Агентство по охране окружающей среды США (EPA - Environmental Protection Agency) в начале 90-х гг. разработало и предложило для оценки качества природных ДО критерии качества донных отложений (SQC - Sediment Quality Criteria). Введение SQC преследовало две цели: во-первых, иметь возможность оценивать безопасность ДО и, во-вторых, прогнозировать потенциальные нагрузки на них без наступления неблагоприятных последствий для всей экосистемы в целом [EPA, 1996].

Теория критериев качества ДО базируется на расчете четырех основных критериев [Ankleу et al., 1996]:

- 1 - легкоподвижные сульфиды (или просто сульфидный критерий);
- 2 - поровая вода;
- 3 - легкоподвижные сульфиды и органические вещества;
- 4 - минимальное разделение.

Смысл 1-го (сульфидного) критерия заключается в том, что донные отложения классифицируются как нетоксичные лишь в том случае, если содержащиеся в них ТМ присутствуют в сульфидной форме. Для расчета данного критерия сравнивают сумму молярных концентраций ТМ (ΣMe), имеющих значение произведения растворимости (ПР) меньше, чем у Fe и Mn, с молярной концентрацией легкоподвижных сульфидов (ΣS^{2-}). Выполнение условия: $\Sigma S^{2-} > \Sigma Me$ - указывает на то, что все металлы связаны в ДО в виде прочных комплексов MeS. Если наблюдается противоположное неравенство: $\Sigma S^{2-} < \Sigma Me$, то это указывает на то, что часть металлов в ДО находится либо в ионной форме, либо они связаны в комплексы с другими лигандами, например, с органическим веществом. В этом случае прогноз токсичности ДО проверяется расчетом 2, 3 и 4-го критериев.

Суть 2-го критерия заключается в том, что ДО считаются нетоксичными, если концентрации ТМ в поровой воде не превышают допустимых значений для воды (т. е. ПДК). Для этого сравнивают суммы концентраций ТМ в поровой воде с суммой ПДК для всех металлов. В случае их превышения ДО классифицируются как токсичные.

Объединенный 3-й критерий легкоподвижных сульфидов и органического вещества основывается на том, что дополнительной связующей фазой для ТМ в ДО, чаще всего, выступает органическое вещество. Суть этого критерия сводится к следующему: ДО считаются нетоксичными, если сумма металлов в

поровой воде за вычетом суммы металлов, связанных с $C_{орг}$, меньше, чем сумма ПДК_в всех присутствующих металлов. Расчет критерия проводится по аналогии с критерием поровой воды. Разница заключается в учете доли ТМ, связанных с органическим веществом. Этот критерий используют в случае нарушения предыдущего критерия.

Критерий минимального разделения применим только для ДО, не содержащих S^{2-} , и, по сути, аналогичен вышеприведенному критерию.

Практическое применение предлагаемых критериев достаточно значительно: на основе этих критериев можно рассчитывать формы нахождения металлов, прогнозировать их поступление в поровые воды и, что наиболее важно, прогнозировать биодоступность ТМ для водной флоры и фауны [ЕРА, 1996; Berry et al., 1996].

Глава 2. ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА УРОВЕНЬ СОДЕРЖАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ВОДА - ВЗВЕШЕННОЕ ВЕЩЕСТВО - ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ

2.1. Факторы, влияющие на содержание и формы нахождения металлов в поверхностных водах

Изучение сосуществующих растворенных форм металлов в поверхностных водах является важным аспектом при экологических исследованиях водоемов и водотоков, так как напрямую связано с оценкой и изучением биодоступности и токсичности металлов для водных организмов.

Поступление тяжелых металлов в русловую сеть реки может происходить как от сосредоточенных, точечных (стоки промышленных предприятий, очистных сооружений и ливневой канализации), так и от рассредоточенных, диффузных (смыв с водосборной площади) источников загрязнения природного и антропогенного характера. Это, в свою очередь, определяет вероятность поступления в реку различных химических форм металлов. При взаимодействии с природной водой и в результате протекания процессов комплексообразования, адсорбции, коагуляции, изменения окислительно-восстановительных (Eh) и кислотно-щелочных (pH) условий происходит трансформация поступивших химических форм металлов и образование устойчивых в данных условиях сосуществующих растворенных форм, которые, в свою очередь, определяют степень токсичности того или иного металла.

К основным факторам, определяющим количественные и качественные характеристики металла на его пути от источника поступления до образования в водном потоке реки устойчивых сосуществующих растворенных форм, можно отнести:

1. Тип источника поступления (точечный или диффузный).
2. Гидрологический режим реки.
3. Химический состав воды (в первую очередь Eh, pH, наличие комплексообразователей).
4. Физико-химический состав ВВ и ДО.

При этом перечисленные факторы являются взаимозависимыми между собой. Так, опосредованный погодными условиями гидрологический режим реки влияет на физико-химический состав ВВ, а физико-химический состав ВВ взаимосвязан с химическим составом воды и т. д.

Рассмотрим характерные особенности влияния каждого из этих факторов на содержание растворенных сосуществующих форм металлов в реке подробнее.

2.1.1. Тип источника поступления

Согласно [Novotny, 1988], все источники поступления загрязняющих веществ в реку можно разделить на две категории - точечные (сосредоточенные) и диффузные (неточечные или рассредоточенные). Характерные отличительные признаки этих источников друг от друга состоят в следующем [Behrendt, 1993; Novotny, 1988]:

- Точечные источники достаточно стабильны - диапазон изменения объема и концентрации сбрасываемых ими веществ не превышает одного порядка. Степень загрязнения реки от точечных источников не связана или очень слабо связана с изменением метеорологических факторов. Эти источники загрязнения легко идентифицируются.
- Диффузные источники загрязнения в большинстве весьма динамичны - диапазон изменения объема и концентрации поступающих от них веществ может составлять несколько порядков, причем эти изменения происходят через произвольные перемежающиеся периоды. Нагрузка от них на реку напрямую связана с метеорологическими условиями, особенно с выпадением осадков. Эти источники загрязнения трудно или не возможно идентифицировать.

Исходя из приведенных отличительных признаков, можно сделать вывод, что кроме количественного и качественного состава вид источника определяет также вариабельность поступления загрязняющих веществ в реку во времени [Carvalho et al., 1999; Apodoca et al., 2000].

Объем суммарного стока конкретного металла в створе реки, прилегающем вплотную к источникам загрязнения, определяется и напрямую зависит от общего количества его поступления в реку. При этом объем стока его растворенных (равно, как и взвешенных) форм в створе уже зависит от соотношения вкладов точечного и диффузного источников в общий объем поступления данного металла в реку. Это связано с тем, что преобладающими формами тяжелых металлов, поступающих от точечных источников загрязнения, являются растворенные формы, тогда как в смыве с водосборной площади зачастую преобладают металлы, сорбированные на вымытом из поверхностного слоя почв твердом материале. В этой связи при изучении транспорта тяжелых металлов в створах реки, расположенных в черте крупных промышленных городов, актуальны исследования по оценке вклада различных источников в общий объем стока металлов в реку [Папина и др., 1999]. По свидетельству многих авторов в настоящее время на урбанизированных участках водосборного бассейна большинства рек нагрузка от диффузных источников загрязнения тяжелыми металлами сравнима или превышает таковую от точечных источников загрязнения [Папина и др., 1999; Behrendt, 1993; Randall et al., 1981].

2.1.2. Гидрологический режим реки

Многие авторы при изучении и моделировании процессов поступления загрязняющих веществ с водосборного бассейна, отмечают, что диффузное загрязнение реки во многом определяется функционированием ее водосборного бассейна как гидрологической системы, связанной с руслом самой реки [Михайлов,

2000; Black, 1997; Ханкс, 1988]. При этом формирование стока загрязняющих веществ с водосборной площади, как и изменение гидрологического режима самой реки, напрямую зависят от метеорологических факторов (раздел 2.1.1). Именно эта зависимость определяет взаимосвязь между гидрологическим режимом реки и объемом поступления в ее русло тяжелых металлов от диффузных источников загрязнения.

Гидрологический режим реки непосредственно влияет на скорость распространения поступивших в реку металлов в струе водного потока. Для оценки распространения загрязняющих веществ в водном потоке используют различного рода модели, в основу которых положены:

- 1) полуэмпирическая теория турбулентной диффузии;
- 2) теория турбулентной диффузии с конечной скоростью;
- 3) эмпирические формулы расчета распространения вещества в турбулентном потоке [Huber, 1992; Harleman, 1988; Holly, 1985; Fisher et al., 1979; Пааль и др., 1979; Караушев, Скакольский, 1979; Taylor, 1954].

Характерные гидравлические величины, используемые при расчете распространения загрязняющих веществ, это - средняя скорость потока, гидравлический радиус и уклон, которые в совокупности позволяют определить показатели, характеризующие процесс смешения [Основы..., 1982]. Существует более 200 моделей, в той или иной степени описывающих количественные характеристики распространения загрязняющих веществ в водном потоке, однако подробное их рассмотрение выходит за рамки настоящего обзора.

Кроме гидрологического режима на транспорт металлов в водном потоке большое значение оказывает морфометрия русла реки. Для оценки зависимости интенсивности смешения водных масс от морфометрических показателей водных объектов разработана специальная методика типизации водоемов [Практические рекомендации..., 1973].

2.1.3. Химический состав воды

После поступления в реку растворенные формы ТМ, в зависимости от физико-химических условий среды, могут образовывать разнообразные неорганические и органические соединения и принимать различные степени окисления. Существующий в водном потоке спектр соединений тяжелых металлов для каждого конкретного водотока определяется возможностью прохождения в нем процессов гидролиза, гидролитической полимеризации, а также комплексообразования с неорганическими и органическими веществами природных вод. В свою очередь перечисленные процессы контролируются значениями pH и Eh водной среды. Большое влияние на распределение металлов в системе вода - ВВ (на их удерживании в водной толще) оказывает также степень минерализации воды.

Процессы гидролиза. Гидролиз является одним из наиболее важных процессов, определяющих форму нахождения металла в природных водах. Многие из попадающих в реку соединений металлов, гидролизуются, могут образовывать нерастворимые гидроксиды в интервале pH природных вод. Величина pH речных вод обычно варьирует в пределах 6,5 - 8,5, а изменение окислительно-восстановительного потенциала относительно водородного электрода сравнения (Eh) - в интервале (+300) - (+550) mV [Основы..., 1982]. Таким образом, в

своем большинстве речные воды имеют слабощелочную реакцию, а, существование окислительных условий обуславливает нахождение в них металлов с переменной валентностью в высоких степенях окисления.

Зная значения pH, при котором происходит осаждение того или иного металла из водных растворов в виде гидроксида, можно прогнозировать тенденцию его поведения при попадании в речную экосистему. Так, данные табл. 2.1 показывают, что такие часто присутствующие в составе природных вод металлы, как железо (III) и алюминий в отсутствии комплексообразователей могут находиться в речной воде в виде нерастворимых гидроксосоединений даже при существенном подкислении реки кислыми сточными водами. Отсюда можно сделать вывод, что в отсутствии комплексообразователей содержание растворенных форм железа и алюминия (равно как и соотношения взвешенных и растворенных форм этих металлов) в речных экосистемах будет определяться произведением растворимости (ПР) их гидроксидов. Для других экологически значимых металлов, например, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn соотношение растворенных и взвешенных форм зависит от реально существующих в реке кислотно-щелочных условий. Уже незначительное изменение pH в интервале 6,5 - 8,5 может привести к переходу этих металлов в раствор или наоборот их сорбции в виде нерастворимых гидроксидов на поверхности ВВ. При этом транспортируемые водным потоком взвешенные вещества выступают в качестве естественного коллектора, который дополнительно способствует выведению тяжелых металлов из раствора. Подробно масштаб влияния ВВ на сорбцию тяжелых металлов из раствора будет рассмотрен в разделе 2.1.4.

Таблица 2.1

Значения pH осаждения некоторых гидроксидов металлов
[Скуг, Уэст, 1979]

Значение pH	Ион металла
11	Mg(II)
9	Ag(I), Mn(II), La, Hg(II)
8	Ce(III), Co(II), Ni(II), Cd, Pr, Nd, Y
7	Sm, Fe(II), Pb
6	Zn, Be, Cu, Cr(III)
5	Al
4	U(VI), Th
3	Sn(II), Zr, Fe(III)

pH среды и растворимость металлов. Растворенные формы металлов в отсутствие комплексообразователей могут находиться в природных водах в виде гидратированных катионов или, в случае переходных металлов и металлоидов (например, Al, As, Bi, Si, Sb, Te и др.), входить в состав гидратированных анионов. В зависимости от формы нахождения (катионная или анионная) концентрация металлов в растворе при варьировании pH может изменяться по-разному (рис. 2.1).

В водных экосистемах с уменьшением pH среды происходит десорбция катионных форм металлов с поверхности твердых частиц ВВ или ДО и поступление их в воду. При увеличении pH до определенной величины растворенные катионные формы металлов адсорбируются на твердых частицах взвеси или осаждаются в их составе. При дальнейшем увеличении pH за счет образования гидроксиокомплексов растворимость металлов может вновь возрасти (см. рис. 2.1, кривая В). Однако такие высокие pH, при которых растворимость катионных форм металлов может начать вновь расти, в незагрязненных и умеренно загрязненных водных экосистемах обычно не достигаются.

В отличие от катионных форм растворимость анионных форм металлов имеет противоположную направленную зависимость от изменения pH среды (см. рис. 2.1, кривая А) - при увеличении pH происходит увеличение растворимости, а в кислой среде анионные формы металлов активно сорбируются или осаждаются в составе взвесей.

Присутствие комплексообразователей может существенно влиять на характер растворимости металлов в природных водах в зависимости от pH.

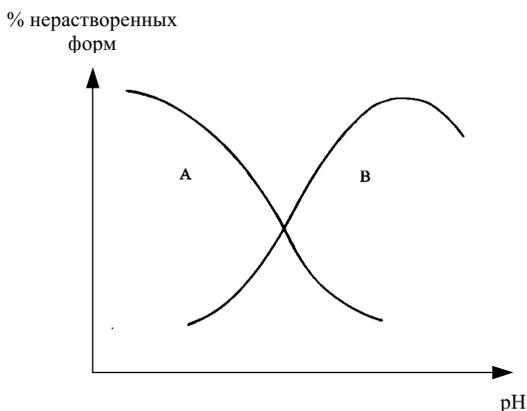


Рис. 2.1. Типичная зависимость осадкообразования и адсорбции катионных (В) и анионных (А) форм металлов от величины pH [Bourg, Loch, 1995]

Так, А. Бёрг с соавторами [Bourg, Loch, 1995; Bourg, Schindler, 1985] отмечает, что если катионные формы металлов образуют прочные комплексы с растворенным органическим веществом (РОВ), то зависимость их растворимости от pH аналогична растворимости анионных форм этих металлов (например, для Cu и Pb). В этом случае растворимость Cu и Pb контролируется концентрацией РОВ, которая имеет аналогичную анионным формам металлов зависимость растворимости от pH - концентрация РОВ существенно возрастает с увеличением pH среды. Таким образом, в зависимости от природы металла, а также относительных содержаний металла, РОВ и ВВ зависимость растворимости металлов от pH среды в природных водах может варьировать - от аналогии поведения катионных форм металла (см. рис. 2.1, кривая В) до аналогии поведения их анионных форм (рис. 2.1, кривая А).

Процессы комплексообразования. В водной среде процессы комплексообразования выступают в качестве процессов, конкурирующих гидролизу и осаждению металла в составе взвесей. Если гидролиз приводит, как правило, к образованию малорастворимых соединений - гидроксидов металлов и их основных солей, то комплексообразование, напротив, - к связыванию ионов металлов в растворимые соединения и удерживанию их в водной толще речного потока [Линник, Набиванец, 1986].

Многие металлы при связывании их в прочные комплексные соединения перестают осаждаться ионами, обычно образующими с ними трудно растворимые соединения. Классическими примерами такого рода конкуренции являются переход и удерживание в растворе ионов алюминия в присутствии ионов фтора и ионов серебра в присутствии NH_3 из осадков, в которых они находились в виде нерастворимых соединений $\text{Al}(\text{OH})_3$ и AgCl [Скуг, Уэст, 1979а; Sillen, Martel, 1971].

В природных поверхностных водах, содержащих разнообразные неорганические и органические растворенные вещества, самой природой созданы условия для формирования комплексных соединений металлов. Основными неорганическими комплексообразователями тяжелых металлов в поверхностных водах являются ионы OH^- , HCO_3^- и Cl^- , а также встречающиеся в муниципальных стоках F^- , NH_3 , SCN^- [Смоляков и др., 1999; Tessier, 1995; Мур, Рамамурти, 1987; Линник, Набиванец, 1986; Демина, 1982]. Из органических комплексообразователей металлов, в первую очередь, выделяют алифатические, ароматические и аминокислоты, входящие в состав растворимых органических веществ природного происхождения - фульвокислот, а также встречающиеся в муниципальных стоках растворимые органические кислоты - карболовую, бензойную, уксусную, глутаминовую, фталевую, салициловую, глюциновую и тартратовую [Линник, Набиванец, 1983; Sposito, 1981; Варшал и др., 1979; Schnitzer, Khan, 1978].

Многими исследователями отмечается, что в пресноводных системах основным комплексообразователем ТМ выступает РОВ [Смоляков и др., 1999; Журавлева, Линник, 1989; Campanella et al., 1987; Линник, Набиванец, 1983; Варшал и др., 1979; Singer, 1997]. Влияние растворенных органических комплексообразователей, по мнению П. Сингера [Singer, 1997], заключается:

1) в увеличении растворимости металлов при связывании их в комплекс;

- 2) изменении распределения между окисленными и восстановленными формами;
- 3) “смягчения” токсичности вследствие уменьшения доступности металлов для живых организмов;
- 4) влиянии на способность металлов сорбироваться взвешенными веществами;
- 5) влиянии на прочность металлсодержащих коллоидов.

В незагрязненных слабоминерализованных речных водах наиболее часто встречающимися растворенными формами тяжелых металлов являются: Me^{n+}_{aq} ; MeL (где лигандом L является POB); гидроксокомплексы типа $Me(OH)^{n-1}$, $Me(OH)_2^{n-2}$, $Me(OH)_3^{n-3}$; карбонаты $MeCO_3^{n-2}$ и гидрокарбонаты $Me(HCO_3)^{n-1}$. При этом на количественное соотношение этих форм металлов в реке решающее значение оказывает рН воды и концентрация POB . В табл. 2.2 сведены имеющиеся в литературе данные о формах нахождения металлов в природных речных водах.

Наиболее прочные комплексы с большинством лигандов природных вод (см. табл. 2.2) образуют железо (III), ртуть (II), медь (II) и свинец (II). Из этих металлов в наибольших концентрациях в природных водах присутствуют железо (III) и медь (II). Поэтому можно полагать, что комплексобразующие вещества природных вод в наибольшей степени связаны с ионами Fe^{3+} и Cu^{2+} . Следовательно, при комплексообразовании с другими ионами металлов в условиях недостаточной высокой концентрации лигандов (что часто проявляется в слабоминерализованных речных водах) конкурирующее действие могут оказывать в основном только ионы Fe^{3+} и Cu^{2+} [Линник, Набиванец, 1986].

Минерализация воды. Концентрация растворенных форм тяжелых металлов в реках аридной зоны существенно выше, чем в реках с низкой минерализацией воды [Третьякова, Папина, 2000]. По мнению большинства авторов [Крайнов, Швец, 1992; Аникиев и др., 1991; Лапин, Красюков, 1986; Линник, Набиванец, 1986; Ramamoorthy, Rust, 1978] увеличение содержания растворенных форм металлов по мере повышения солености обусловлено образованием прочных комплексных соединений с минеральной составляющей вод, что приводит к удерживанию металлов в водной толще и активизации процессов десорбции их подвижных форм с поверхности частиц ВВ и ДО. Удерживанию ТМ в водной толще способствует также ослабление их сорбционного обмена со щелочноземельными металлами в составе ВВ [Крайнов, Швец, 1992; Аникиев и др., 1991]. При этом отмечается, что увеличение в составе растворенных форм металлов доли ионных и неорганических форм связано с активизацией процессов диссоциации органических комплексов металлов, которые обычно преобладают в составе растворенных форм в слабоминерализованных водах [Лапин, Красюков, 1986].

Доминирующая роль минеральной составляющей вод в образовании комплексных соединений с ТМ выявлена в природных рассолах [Крайнов, Швец, 1992; Крайнов и др., 1988]. Для примера в табл. 2.3 приведены количественные соотношения форм нахождения ТМ в водах различной минерализации. Представленные данные хорошо отражают влияние величины минерализации воды на перераспределение форм нахождения ТМ. В водах слабой минерализации основными формами нахождения металлов являются ионная форма, гидроксо-

Таблица 2.2

Наиболее распространенные растворенные формы металлов в природных слабоминерализованных речных водах (в зависимости от pH)

Металл	Форма существования	Ссылка
Al	Al^{3+} аq. (pH < 4); $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_3$ (pH = 4,5 - 6,5); $Al(OH)_4^-$ (pH > 6,5)	[Burrows, 1977]
As	$H_2AsO_4^-$ (pH = 2 - 6,5); $HAsO_4^{2-}$ (pH = 6,5 - 12)	[Ferguson, Gavis, 1972] [Wastenchuk, 1979]
Cd*	CdL (pH = 5 - 7); Cd^{2+} аq. (pH < 8); $Cd(OH)^+$, $Cd(OH)_2$, $Cd(OH)_3^-$ (pH > 8); $CdCO_3$ (pH > 5)	[Смоляков и др., 1999] [Moore, 1991]
Co*	Co^{2+} аq. (pH < 8); $CoCO_3$, $Co(OH)_2$ (pH > 7)	[Moore, 1991]
Cr(III)*	Cr^{3+} аq. (pH < 6); $Cr(OH)^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_4^-$ (pH > 5,5)	[Moore, 1991]
Cr(VI)	$HCrO_4^-$ (pH < 3); CrO_4^{2-} (pH > 4)	[Moore, 1991]
Cu*	CuL (pH < 7); Cu^{2+} аq. (pH < 7); $CuHPO_4$ (pH < 4); $Cu(OH)_2$, $Cu(OH)_3^-$ (pH > 6); $CuCO_3$ (pH > 5)	[Смоляков и др., 1999] [Moore, 1991]
Fe*	FeL ; Fe^{3+} аq. (pH < 3); $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe(OH)_3$ (pH > 3)	[Линник, Набиванец, 1986]
Hg	Hg^{2+} аq. (pH < 5); ** Hg^0 ; HgL (pH = 3 - 10); $Hg(OH)^+$, $Hg(OH)_2$, $Hg(OH)_3^-$ (pH > 6); $HgClOH$ (pH < 6); $(CH_3)_2Hg^+$	[Varshal et al., 1996; Va- siliev et al., 1996; Беле- ванцев и др., 1995; Gavis, Ferguso, 1972]
Mn*	Mn^{2+} аq. (pH < 7); $Mn(OH)^+$, $Mn(OH)_2$, $MnHCO_3^+$, $MnCO_3$ (pH > 6 - 8)	[Luther et al., 1986] [Moore, 1991]
Ni	Ni^{2+} аq. (pH < 7); NiL (pH < 9); $NiCO_3$, $Ni(OH)^+$, $Ni(OH)_2$ (pH = 6 - 9)	[Luther et al., 1986] [Moore, 1991]
Pb	Pb^{2+} аq. (pH < 4); PbL (pH = 5 - 7); $Pb(OH)^+$ (pH = 6 - 10); $Pb(OH)_2$ (pH > 10); $PbCO_3$ (pH = 5 - 7)	[Мур, Рамамурти, 1987] [Смоляков и др., 1999]
Zn	Zn^{2+} аq. (pH < 7); $Zn(OH)^+$ (pH = 7 - 8); $Zn(OH)_2$ (pH > 8)	[Vymazal, 1985] [Hahne, Kroontje, 1973]

* pH существования гидросокомплексов металла приведен согласно табл. 1.5;

L - растворенные органические вещества в большинстве представлены фульвокислотами;

** Hg^0 существует только в слабо восстановительных условиях.

комплексы и соединения с природным органическим веществом - фульвокислотами. Повышение величины минерализации приводит к снижению доли ионных форм металлов и увеличению доли ТМ, связанных в хлоридные комплексы.

Таблица 2.3

Формы нахождения ТМ (%) в водах различной минерализации
[Крайнов, Швец, 1992]

Форма металла	Mn	Pb	Cu	Fe	Zn
Минерализация - 150 мг/л					
Me ²⁺ , Me(OH) ⁺ , Me(OH) ₂	92,9	64,3	3,8	86,4	-
MeSO ₄	0,32	0,65	0,02	0,26	-
MeHCO ₃ ⁺	3,43	2,25	1,8	5,31	-
MeCO ₃	0,16	0,10	1,7	0,59	-
MeCl ⁺	0,03	0,70	-	0,05	-
MeФК ⁰	3,16	31,2	60,9	7,34	-
Me(HCO ₃) ₂ ⁰	0,02	0,01	0,02	0,04	-
Минерализация - 2300 мг/л					
Me ²⁺ , Me(OH) ⁺ , Me(OH) ₂	67,8	42,1	16,9	-	-
MeSO ₄	22,0	39,1	6,43	-	-
MeHCO ₃ ⁺	6,54	3,74	19,9	-	-
MeCO ₃	0,66	0,38	42,5	-	-
MeCl ⁺	0,08	1,89	0,05	-	-
Me(HCO ₃) ₂ ⁰	0,10	0,06	2,38	-	-
Минерализация – 616000 мг/л					
Me ²⁺	3,0	0	0,8	1,5	0,7
MeCl ⁺	39,8	5,2	25,6	40,4	27,1
MeCl ₂ ⁰	57,2	94,8	73,0	58,0	72,1

Резкое изменение минерализации происходит при смешении речных вод с морскими, что приводит к скачкообразному перераспределению форм нахождения ТМ в эстуариях рек. Изучению поведения ТМ в эстуариях рек и оценке их поступления в прибрежные морские воды посвящено большое количество исследований [Negrel, 1997; Riedel et al., 1997; Matteucci, Frascari, 1997; Barceloux et al., 1997; Herut, Kress, 1997; Williamson et al., 1996; Zwolsman et al., 1996; Yeats, Loring, 1991; Boyden et al., 1979; Bewers, Jeats, 1978]. В целом эстуарии рек считаются зонами интенсивной аккумуляции металлов, где наряду с осаждением сорбированных на ВВ форм металлов (за счет замедления скорости течения) может происходить флоккуляция и осаждение в донные отложения их растворенных форм. По данным [Линник, Набиванец, 1986; Sholkovitz, 1976] при смешении речных вод с морскими из речной воды может флоккулировать от 75 до 100% железа и от 80 до 90% марганца, при этом на образующихся час-

тицах флокулянта могут активно сорбироваться другие металлы [Sholkovitz, 1978].

Однако при смешении речных и морских вод по мере увеличения солёности конкурирующими процессу флокуляции могут выступать процессы комплексообразования и десорбции металлов с поверхности поступающих со стоком реки и осаждающихся в эстуарии частиц ВВ, т. е. процессы, способствующие удерживанию металлов в толще воды. Поэтому в зависимости от прочности образующихся в эстуариях рек комплексных соединений металла и его сорбционной способности связываться с частицами флокулянта происходит либо вынос металла в море, либо его частичное осаждение в донные отложения. Большое значение на объём выноса металлов в море оказывает длительность времени нахождения частиц взвешенного вещества в зоне смешения, так как скорость десорбции металлов с частиц ВВ в раствор, как правило, не очень высокая [Knauth et al., 1989; Prause et al., 1985; Salomons, 1980]. Так, в эстуарии р. Шельдт по мере увеличения солёности за счёт процессов комплексообразования увеличивается концентрация растворённых форм цинка, меди и кадмия, тогда как концентрация таких металлов, как никеля, марганца и железа, наоборот, снижается [Zwolsman, Van Eck., 1993; Wollast, 1988; Duinker et al., 1982; Salomons, Eysink, 1981]. В эстуарии р. Луара по мере продвижения речных вод и их смешения с морскими водами за счёт процесса флокуляции происходит обогащение донных отложений железом, цинком, свинцом и оловом. При этом из-за процессов десорбции и выноса в открытое море происходит уменьшение содержания в ДО калия, рубидия, циркония и бария, а содержание таких металлов, как титан, кальций, стронций, лантан и церий в донных отложениях на всем протяжении эстуария Луары остается практически неизменным [Negrel, 1997]. Благодаря непродолжительному времени пребывания частиц ВВ в эстуарии р. Эльбы в воду высвобождается только кадмий, а остальные металлы осаждаются в ДО [Irmer et al., 1988; Prause et al., 1985].

Для изучения влияния солёности на перераспределение металлов в эстуарии рек успешно используют модельные эксперименты [Calmano et al., 1988]. Они основаны на пропускании смеси морской воды и речного осадочного ила последовательно через секции экспериментальной установки, в которых компоненты модельной системы донных отложений отделены друг от друга мембранами.

При всем многообразии поведения в зоне смешения речных и морских вод общей закономерностью для металлов является увеличение в составе их растворённых форм доли неорганических форм, а к середине эстуария - преобладание доли взвешенных форм металла над растворёнными формами относительно их соотношения в речных водах. При дальнейшем продвижении вод в открытое море в зоне интенсивного осадконакопления, соотношение растворённых и взвешенных форм металла изменяется, как правило, в сторону увеличения растворённых форм [Cranston, Murray, 1980].

2.1.4. Физико-химический состав ВВ (или ДО)

Поверхностная адсорбция на твердом материале ВВ (или ДО), дополнительно к рассмотренным выше, является еще одним важным процессом, определяющим

распределение металлов в системе вода - ВВ (или ДО). При прочих равных условиях этот процесс (поверхностная адсорбция или объемная абсорбция) определяется физико-химическими свойствами ВВ (или ДО), где наиболее важное значение имеют дисперсность (гранулометрический состав) и композиционный состав последних.

Многими авторами [Папина и др., 1999; Szefer et al., 1996; Осинцев, 1995; Белоконь, Баас, 1993; Эколого-геохимическая оценка..., 1993; Осадчий и др., 1993; Vasiliev et al., 1990; Козлова, 1990; Horowitz, 1985; Gibbs, 1977; Steell, Wagner, 1975; Потемкин, 1967] было показано, что на содержание ТМ в ДО и ВВ решающее значение оказывает дисперсность последних. Как правило, содержание металлов в различных гранулометрических фракциях ДО и ВВ увеличивается с уменьшением размера фракций. Эту закономерность объясняют увеличением удельной площади поверхности частиц с уменьшением размера фракций [Папина и др., 1995; Horowitz, 1985; Jackson, 1979]. Тем самым удельное увеличение в составе ВВ реки мелких фракций будет способствовать выведению ТМ из водного раствора и увеличению их сорбции на поверхности материала взвеси.

Влияние композиционного состава ВВ (ДО) на извлечение ТМ из водного раствора определяется его влиянием на глубину протекания сорбционных процессов. Повышенная, относительно карбонатов и алюмосиликатов, способность гидрооксидов железа и марганца сорбировать на себе другие металлы является важным фактором, определяющим переход ТМ в реке из растворенных форм во взвешенные. Удельная концентрация гидрооксида железа в составе ВВ и ДО может изменяться в широких пределах и достигать достаточно высоких значений: 0,3 - 3,5% для донных отложений и 2 - 10% для взвесей [Папина и др., 1999; Белоконь, Баас, 1993]. Соответственно, при прочих равных условиях в зависимости от концентрации железа в таких же широких пределах могут изменяться и концентрации других металлов. Например, было показано, что при аэробных условиях в донных отложениях Средней и Нижней Оби распределение As, Cd, Co, Hg, Mn, Pb и Zn между мелкой и крупной фракциями контролируется содержанием в них железа. При этом обычно наблюдаемая обратная корреляция между гранулометрическим составом ДО и концентрацией металлов может быть нарушена. Повышенные содержания металлов на крупной фракции ДО авторы объясняют их объемной абсорбцией в рыхлой, с развитой, как у губки, поверхностью структуре $Fe(OH)_3$, которая тонким слоем может покрывать поверхность крупных фракций твердого осадка [Папина и др., 1999]. Хотя сорбция металлов на гидрооксиде железа зависит от рН среды, на практике железосодержащие минералы, такие как вермикулит и глауконит широко используются для очистки сточных вод от металлов [Smith, 1996; Ramesh et al., 1993; Das, Bandyopadhyay, 1992; Hao et al., 1987].

Некоторыми авторами указывается на то, что образование нерастворимых фосфатов металлов в окислительных условиях речных вод и их последующая сорбция на взвешенном веществе является причиной дополнительного перевода металлов из растворенных форм во взвешенные [Gnandi, Tobschall, 1999; Huang, Liaw, 1978; Gibbs, 1977]. Концентрация растворенного неорганического фосфора, находящегося в реках преимущественно в виде ионов $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} , может изменяться в широких пределах - от 0,01 до 0,20 мг/л [Линник, Набива-

нец, 1986]. Аналогично, в широких пределах может сказываться его влияние на процесс дополнительной сорбции металлов в виде их нерастворимых фосфатов на взвешенном веществе реки.

Большую роль в процессах сорбции металлов из водной толщи также играет процесс образования прочных гуматных комплексов металлов с нерастворимыми гуминовыми кислотами, входящими в состав взвешенных веществ и донных отложений. Так, при изучении процессов сорбции-десорбции кадмия донными отложениями было показано, что ответственными за сорбцию Cd из придонного слоя воды являются гуминовые кислоты [Gardiner, 1974], а гуматные комплексы меди в составе твердых частиц ВВ или ДО могут достигать 8 - 52% от общего количества ее взвешенных форм [Tessier et al., 1980; Gibbs, 1977]. В целом устойчивы гуматных комплексов различных металлов подчиняется ряду устойчивости хелатов Ирвинга - Вильямса [Мур, Рамамурти, 1987]: $Mg < Ca < Cd \sim Mn < Co < Zn \sim Ni < Cu < Hg$.

Подробнее влияние физико-химического состава ВВ (или ДО) на распределение ТМ по абиотическим компонентам реки будет рассмотрено в гл. 2.2.

2.2. Факторы, влияющие на концентрацию тяжелых металлов в донных отложениях и взвешенном веществе

При изучении факторов, влияющих на концентрацию ТМ в ДО (или в ВВ), в химии водных осадков выделяют два основных (традиционных) подхода [Horowitz, 1985]. Первый так называемый механистический подход впервые был предложен Р. Гиббсом [Gibbs, 1977]. Следуя этому подходу, существует пять основных механизмов аккумуляции неорганических веществ в ДО (ВВ) или на их поверхности:

1. Адсорбция на материале мелких фракций;
2. Осаждение непосредственно металлической составляющей осадка;
3. Соосаждение с оксидами железа, марганца или карбонатами;
4. Ассоциация с органическими веществами осадка (как адсорбция, так и образование металлоорганических соединений);
5. Включение в кристаллическую решетку минералов.

Второй так называемый фазовый подход заключается в установлении индивидуальной фазы осадка, с которой связан (удерживается) тот или иной ТМ. Здесь термин "фаза" рассматривают как термодинамическую категорию. В составе ДО (ВВ) обычно выделяют следующие фазы: поровые воды, карбонаты, глинистые минералы, органическое вещество, оксиды железа и марганца, сульфиды и силикаты [Horowitz, 1985]. Хотя эти два подхода имеют между собой реальные различия, на практике при изучении влияния химического состава ДО и ВВ на концентрацию в них ТМ, как правило, используют комбинацию этих двух подходов, которая сводится к изучению форм нахождения металлов [Petersen et al., 1995; Jenne, 1995; Белоконь, Баас, 1993; Эколого-геохимическая оценка..., 1993; Нахшина, 1993; Diks, Allen, 1983; Tessier et al., 1979; Gyu, 1969].

Среди методов изучения форм нахождения ТМ, включающих ручное или инструментальное разделение минеральной и органической составляющих

осадков с последующим их анализом, а также прямое инструментальное определение химического состава осадков (электронная и рентгеновская спектроскопия), особое распространение получили:

1. Метод последовательной экстракции [Белоконь, Баас, 1993; Horowitz, 1985; Diks, Allen, 1983; Luoma, Bryan, 1981; Tessier et al., 1979; Gibbs, 1977].

2. Статистическая обработка результатов (регрессионные зависимости и нормирование) [Leinen, Piasias, 1984; Groot et al., 1982; Luoma, Bryan, 1981; Gibbs, 1977].

3. Экспериментальное и математическое моделирование [Moran et al., 1996; Huang et al., 1996; Turner, 1996; Widerlund, 1996; Jenne, 1995; Petersen et al., 1995].

Так, при использовании различных вариантов методики последовательного химического экстрагирования были определены формы нахождения ТМ в ДО и ВВ рек Амазонки и Юкон [Gibbs, 1977], Дуная [Белоконь, Баас 1993], Миссисипи [Contaminants..., 1996].

В настоящее время для изучения и прогнозирования поведения загрязняющих веществ, попадающих в водные экосистемы с твердыми частицами ВВ, на смену традиционным подходам, ограниченным рамками химии водных осадков, приходит так называемый геохимический подход. Относительно описанных выше традиционных подходов современный геохимический подход, по мнению Дж. Фёрстнера [Forstner, 1995], имеет неоспоримые преимущества в долгосрочной стратегии прогнозирования. Он базируется на трех основополагающих концепциях:

- подвижности ТМ (the mobility concept);
- контроля емкости системы (the concept of capacity controlling properties);
- критериев качества ДО (the concept of final storage quality).

Первые две концепции включают в себя изучение факторов и процессов, контролирующих распределение ТМ в гетерогенной системе вода - твердое вещество ДО (или ВВ), а последняя позволяет ранжировать ДО (ВВ) с позиций оценки их качества (подробнее см. гл. 1.4 настоящего обзора).

Концепция подвижности ТМ в системе "раствор - твердое вещество" сводится к оценке потока различных форм ТМ из одной среды данной системы в другую под действием физико-химических процессов и факторов, усиливающих или ингибирующих этот направленный поток [Forstner, 1993; Bernhard et al., 1986; Argese et al., 1997; Astrom, 1998]. К факторам, усиливающим поток поступления ТМ из ДО в придонный слой воды, можно отнести: уменьшение рН системы (см. раздел 2.1.4), изменение окислительно-восстановительных условий, увеличение концентрации органических и неорганических комплексобразователей, а также микробиологические процессы трансформации соединений ТМ (например, биохимические процессы метилирования). Среди ингибирующих ("барьерных") факторов необходимо отметить физические процессы адсорбции ТМ на частицах ВВ (или ДО), осаждение ВВ и фильтрацию. Химические ингибирующие барьеры включают образование плохо растворимых комплексов соединений и осаждение ТМ в составе взвешенных веществ, а биологические барьеры обычно связаны с мембранными процессами, ограничивающими процесс метаболизма металлов в живых организмах.

Из всех перечисленных выше факторов в ДО природных вод наиболее типичными движущими силами интенсификации обмена ТМ в системе "ДО -

поровый раствор" является градиент изменения окислительно-восстановительных условий и значения pH, а также концентрация растворенного органического вещества (POB) [Зубкова, 1996; Forstner, 1995]. Примеры масштаба влияния окислительно-восстановительных и кислотно-щелочных условий на подвижность металлов в донных осадках природных вод приведены в табл. 2.4. Например, изменение восстановительных условий на окислительные и сдвиг pH в кислую область повышают мобильность типичных халькофильных металлов, таких как Hg, Zn, Pb, Cu и Cd; в то время как мобильность Mn и Fe снижается.

Концепция контроля емкости системы. Основным смыслом этой концепции заключается в выявлении и установлении связи между геохимическими циклами движущих сил системы "ДО - поровый раствор" (например, внутrigодовой цикл изменения окислительно-восстановительных условий) и циклами мобилизации поступления ТМ в поровый раствор данной системы. Ключевым экологическим аспектом этой концепции - рассмотрение процесса накопления ТМ в донных отложениях природных вод, как действие заложенной химической бомбы с часовым механизмом (chemical time bomb) [Stigliani, 1991].

Научные цели этой концепции состоят в оценке: а) предельной емкости системы к накоплению и удерживанию ТМ; б) возможной сработке этой "химической бомбы с часовым механизмом" в связи с планируемыми или объективно существующими изменениями физико-химических свойств рассматриваемой системы.

Таблица 2.4

Зависимость подвижности металлов от изменения кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий донных осадков [Plant, Raiswell, 1983]

Подвижность	Редокс (redox) условия		pH условия	
	Восстановительные	Окислительные	Нейтрально-щелочные	Кислые
Очень низкая	Al, Cr, Mo, V, U, Se, Hg, Cu, Cd, Pb	Al, Cr, Fe, Mn	Al, Cr, Hg, Cu	
Низкая	Ni, Zn, Co, Fe,	Pb	Pb, Fe, Zn, Cd	Fe(III)
Средняя	Mn	Co, Ni, Hg, Cu	Mn	Al, Pb, Cu, Cr, V
Высокая	Ca, Mg, Sr, Na	Ca, Na, Mg, Sr, Mo, V, U, Se	Ca, Na, Mg,	Ca, Na, Mg, Co, Mn, Cr, Zn, Cd, Hg
Очень высокая			Mo, V, U, Se	

2.2.1. Влияние рН условий на протекание обменных процессов в системе "донные отложения - поровый раствор"

Определяющее влияние на взаимодействие ТМ с компонентным составом ДО оказывает значение рН условий. Типичные кривые адсорбции ТМ на неорганической составляющей ДО (например, на гидроксиде железа) могут возрастать от 0 до 100% при возрастании рН на 1 - 2 единицы [Benjamin et al., 1982]. Известно, что количество сорбированных форм металла прямо пропорционально зависит от удельной площади поверхности частиц сорбента и количества самого сорбента. Для химически неоднородного состава ДО очевидно, что первоначально металлы будут сорбироваться на тех составляющих ДО, которые имеют наиболее высокоэнергетические центры адсорбции. Преобладание в компонентном составе ДО природных материалов с высокоэнергетическими центрами адсорбции при прочих равных условиях обеспечит более высокую сорбцию металлов относительно компонентного состава, основу которого будут составлять слабые природные сорбенты. Поэтому изучение обменных процессов макросоставляющих ДО, выступающих в роли природных сорбентов металлов, с раствором поровой воды имеет важное значение для оценки и прогнозирования распределения ТМ в системе "ДО - поровый раствор".

Одним из наиболее важных регуляторов обменного процесса вещества в системе "ДО - поровый раствор - придонный слой воды" является значение рН системы [Broshears et al., 1996; Morel, Hering, 1993]. Подкисление водных экосистем, по мнению Свифта [Swift, 1977], может инициировать в них минерализацию катионов, адсорбцию анионов на твердых частицах ДО (или ВВ), повышение окислительно-восстановительного потенциала системы, эрозию и вымывание оксидных форм металлов с поверхности частиц твердого вещества и частичное растворение карбонатных пород, входящих в состав ДО (или ВВ). Оценку буферности водных экосистем к снижению рН (подкислению) проводят с помощью потенциометрического титрования пробы воды с суспензированными в ней частицами ВВ [Prenzel, 1985]. Типичная схема кривой титрования системы "ВВ - вода" представлена на рис. 2.2.

Горизонтальные участки АВ, CD, EF кривой титрования, выраженные в единицах объема титранта - сильной кислоты, характеризуют собой емкостный

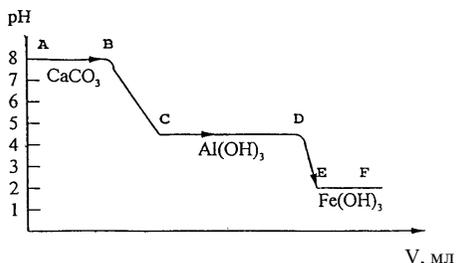


Рис. 2.2. Схема емкостно-буферирующей зависимости системы "ВВ - вода" от подкисления (понижения рН системы)

фактор системы, тогда как вертикальные участки ВС и ДЕ отражают интенсивность изменения значений рН при достижении предельного уровня емкости, когда буферная способность системы к изменению внешних условий уже исчерпана. Так, на участке АВ добавление кислоты приводит к замене ионов кальция на ионы водорода в CaCO_3 , что вызывает к переходу в раствор ионов Ca^{2+} . До тех пор пока CaCO_3 присутствует в составе ВВ при добавлении кислоты значение рН остается неизменным. Между точками В и С обменные центры CaCO_3 глинистых минералов взвешенного вещества полностью исчерпаны, и дальнейшее добавление кислоты понижает значение рН до тех пор, пока не начинается процесс растворения А1 (участок CD). Благодаря избытку А1 буферирующая способность глинистых материалов процессу подкисления системы довольно высока, что отражается в значительной протяженности участка CD. Когда резерв А1 будет исчерпан, рН системы вновь понижается до тех пор, пока растворение Fe не начнет противостоять дальнейшему его понижению (участок EF).

Из всей совокупности компонентов минеральной составляющей донного осадка (карбонатные породы, алюмосиликаты и гидроксид железа с примесью гидроксида и оксида марганца) наиболее хорошим сорбентом металлов является гидроксид железа. Осаждение металлов на его поверхности происходит как за счет сорбции, так и соосаждения [Bourg, Loch, 1995]. Он устойчив к воздействию кислот и до довольно низких для природных вод значений $\text{pH} = 3 - 4$ может выступать в роли сорбента металлов, в то время как другие минеральные составляющие донного осадка полностью исчерпали свою сорбционную способность. Степень влияния гидроксидов железа и марганца на сорбцию металлов проявляется значительно больше, чем следовало бы ожидать исходя из их весового вклада в составе частиц ДО. Это связано со способностью данных природных сорбентов покрывать тонким слоем поверхность других частиц твердого осадка, что значительно увеличивает их удельную рабочую сорбционную площадь.

2.2.2. Влияние окислительно-восстановительных условий донных отложений на формы нахождения тяжелых металлов

В литературе отмечается, что при прочих равных условиях валовое содержание ТМ в ДО и ВВ зависит от их фракционного состава [Белоконь, Баас, 1993; Козлова, 1990; Vasiliev et al., 1990; Horowitz, 1985; Steell, Wagner, 1975; Потемкин, 1967], содержания органических веществ [Белоконь, Баас, 1993; Орешкин, 1993; Козлова, 1990; Horowitz, 1985] и биогенных элементов [Steell, Wagner, 1975] в составе ДО. При этом решающую роль на формы нахождения и уровень содержания металлов оказывают рН среды и сульфат-сульфидное равновесие, которое, в свою очередь, определяется окислительно-восстановительными условиями ДО.

Окислительно-восстановительные процессы, протекающие при диагенезе ДО, обуславливают перераспределение химических элементов, поступающих со взвешенным веществом в процессе седиментации. Это, в первую очередь, касается элементов с переменной валентностью, таких как С, N, O, S, H, Fe,

Mn. Способность водных экосистем противостоять изменению окислительно-восстановительных условий определяется наличием и соотношением в системе окислителей и восстановителей. Окислительно-восстановительная буферность в системе "донные отложения - поровый раствор" может быть оценена посредством измерения ее окислительно-восстановительной емкости, которая определяется всей совокупностью протекающих в различных фазах этой гетерогенной системы окислительно-восстановительных реакций [Heron et al., 1993; Barcelona, Holm, 1991]. Отмечается, что окислительно-восстановительная буферность системы "донные отложения - поровый раствор" рек и озер намного ниже буферности аналогичной системы "порода (почва) - поровые воды" подземных вод, болот и почв [Bourg, Loch, 1995].

Основные окислительно-восстановительные реакции, которые могут протекать в системе "донные отложения - поровый раствор - придонный слой воды" водотоков и водоемов, приведены в табл. 2.5.

По данным [Bourg, Loch, 1995] основной вклад в окислительную способность ДО вносят гидроксид железа (III), S_{org} (способный к восстановлению) и, в меньшей степени, оксид марганца (IV). Основными акцепторами электронов, определяющими восстановительную способность ДО, являются азот, сера, органический углерод и кислород. При этом все компоненты, определяющие окислительную способность системы (см. табл. 2.4), имеют свою редокс (redox)-пару из компонентов, определяющих ее восстановительную способность. Соотношение составляющих редокс-пары определяет буферность системы к изменению окислительно-восстановительных условий при внешнем воздействии.

Изменение окислительно-восстановительных условий в ДО для содержащихся в них ТМ, по мнению В. Саломонса [Salomons, 1995], имеет два основных следствия: во-первых, происходит изменение валентности металлов, и, во-вторых, изменяются их формы нахождения.

По окислительно-восстановительным условиям полный вертикальный профиль речных осадков по аналогии с озерными и морскими ДО можно разделить на три основные зоны (рис. 2.3): окислительную (аэробную), переходно-восстановительную (умеренно-анаэробную) и восстановительную (анаэробную).

Верхний окисленный слой осадка характеризуется наличием растворенного кислорода и высокими значениями окислительно-восстановительного потенциала. В этом слое при участии аэробной микрофлоры трансформируется до 90 - 95% органического вещества. Этот слой обогащен металлами с переменной валентностью, в первую очередь, Mn и Fe за счет диффузии из нижних слоев ДО их хорошо растворимых восстановленных форм. По мнению В.С. Вышемирского [Вышемирский, 1986], обогащение окисленного слоя осадка данными металлами происходит за счет их преобразования в окисленном слое ДО в малорастворимые соединения, которые выпадают в осадок и тем самым способствуют дальнейшей их диффузии из нижних слоев. Этот процесс приводит к образованию в верхних окисленных слоях ДО железомарганцевых конкреций, в которых также могут присутствовать Ni, Co, Cu и другие металлы [Вышемирский, 1986].

Таблица 2.5

Типичные донорно-акцепторные реакции, протекающие в системе
 "придонный слой воды - поровый раствор - донные отложения"
 (адаптировано из [Heron, et al., 1993])

Тип реакции	Фаза системы, в которой протекает данная реакция
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	Придонный слой воды
$NO_3 + 6H^+ + 5e^- \rightarrow 0,5 N_2 + 3H_2O$	Придонный слой воды
$NO_3 + 10H^+ + 8e^- \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	Придонный слой воды
$MnO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	ДО
$Fe(OH)_3 + 3H^+ + 1e^- \rightarrow Fe^{2+} + 3H_2O$	ДО
$SO_4^{2-} + 9H^+ + 8e^- \rightarrow HS^- + 4H_2O$	Поровый раствор + ДО
$CH_2O + 4H^+ + 4e^- \rightarrow CH_4 + H_2O$	Поровый раствор + ДО
Общая окислительная способность* системы определяется: $4[O_2] + 5[NO_3^-] + 2[Mn(IV)] + [Fe(III)] + 8[SO_4^{2-}] + 4$ [окисленный C]	
Общая восстановительная способность* системы определяется: $8[NH_4^+] + 2[Mn(II)] + [Fe(II)] + 8[S^{2-}] + 4$ [восстановленный C]	

* Все концентрации для растворенных веществ приведены в моль/л.

В переходно-восстановительной зоне по мере уменьшения растворенного кислорода происходят различные биохимические процессы: нитратредукция, железоредукция, марганецредукция с участием соответствующих анаэробных организмов. Величина Eh в этой зоне варьирует от +100 до -100 mV относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

В восстановительной зоне, где растворенный кислород отсутствует, преобладают процессы сульфатредукции и метанообразования. Величины окислительно-восстановительного потенциала относительно хлорсеребряного электрода сравнения для этих процессов составляют -100 ÷ -200 mV и < -200 mV, соответственно [Reddy, et al., 1986].

По всей глубине залегания донных отложений протекание приведенных на рис. 2.3 восстановительных реакций (за исключением процессов восстановления марганца и железа) невозможно без участия микроорганизмов. Поэтому параллельно зональной смене химических восстановительных реакций (от окисления S_{org} растворенным в поровой воде кислородом до метанообразования) в донных отложениях происходит последовательная замена одних штаммов микроорганизмов другими - аэробные гетеротрофы сменяются денитрификаторами, затем, последовательно заменяя друг друга, появляются ферментеры, сульфатредуцирующие и метанредуцирующие бактерии [Stumm, Margan, 1981]. Движущей силой всей последовательности восстановительных реакций, протекающих в толще донных отложений, является процесс биохимического разложения органического вещества с помощью перечисленных выше нефотосинтезирующих организмов, в результате которого эти нефотосинтезирующие организмы получают необходимую для процессов метаболизма энергию.

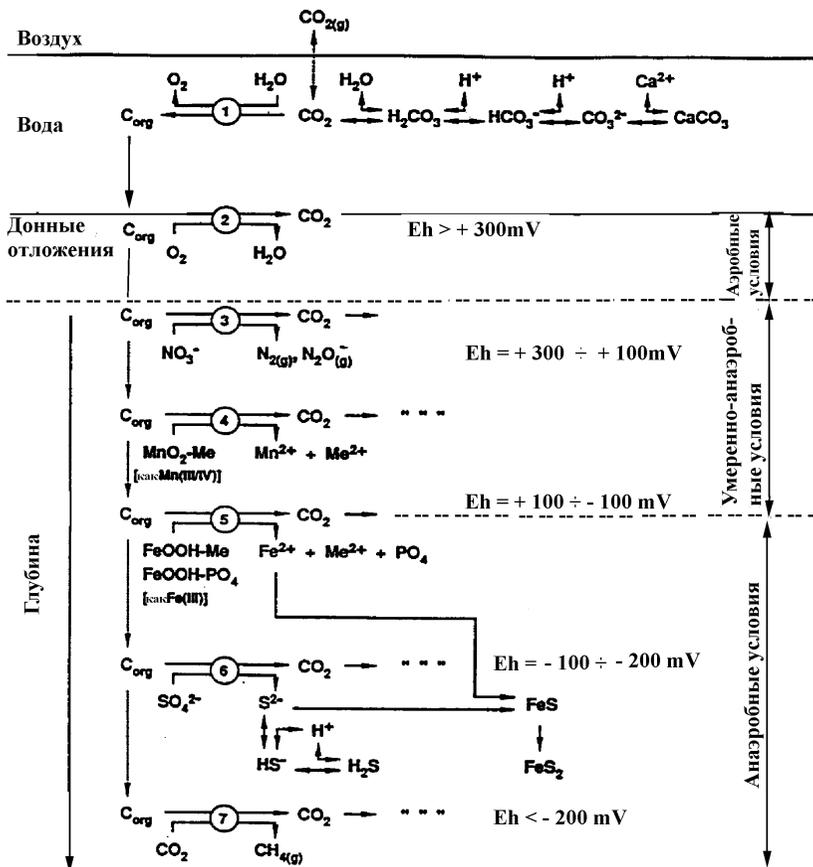


Рис. 2.3. Схематическая диаграмма биогеохимических процессов в системе "вода - донные отложения" (адаптировано из [Meyer, et al., 1993]):

1 - фотосинтез; 2 - окислительный метаболизм; 3 - денитрификация; 4 - марганецредукция; 5 - железоредукция; 6 - сульфатредукция; 7 - зона метанообразования.

В зависимости от количества органического вещества и скорости его распада интенсивность протекания восстановительных процессов в ДО может меняться в широких пределах. При интенсивно протекающих восстановительных процессах в толще осадка верхний окислительный слой обычно мал и со-

ставляет около 1 см. При сравнительно низком содержании Сорг. восстановительные процессы развиваются слабо и окисленный слой может иметь значительную мощность - до нескольких метров в морских ДО [Остроумов, Волков, 1967] и на всю глубину залегания для речных донных осадков.

Со сменой окислительно-восстановительной зональности в донных отложениях происходит закономерное изменение форм нахождения металлов [Перельман, 1989; Батоян, Касимов, 1985; McBride et al., 1978]. При этом, как показал анализ литературных данных, влияние окислительно-восстановительных условий ДО на формы нахождения в них металлов имеет одинаковый характер для природных вод любого типа, независимо от их химического состава или гидрологического режима.

В окислительном горизонте концентрируются металлы, связанные в соединения с органическим веществом или входящие в состав аморфных гидроксидов Fe и Mn [Sutherland, 2000; Salomons, 1995; Calmano et al., 1990; Вышемирский, 1986; Лазо, 1985; Luoma, Bryan, 1981; Tessier et al., 1995; Jenne, 1968]. В умеренно восстановленных условиях ($E_h = +138 \div -57$ mV) некоторые металлы могут присутствовать в виде карбонатов. В восстановительных горизонтах, где активно протекают процессы сульфатредукции, накапливаются сульфидные формы металлов [EPA, 1996; Salomons, 1995; Davies-Colley et al., 1985; Батоян, Касимов, 1985; Лазо, 1985; Emerson et al., 1983].

Наиболее активным, непосредственно участвующим в обменных процессах с поровыми и придонными водами является верхний (0 - 10 см) слой донных отложений. В зависимости от гидрологического сезона в нем могут преобладать либо окислительные, либо восстановительные условия, которые, в свою очередь, определяют формы нахождения ТМ, а, следовательно, и их биодоступность для бентосных организмов. Окислительные условия преобладают в зимне-весеннее время года, когда понижение температуры воды способствует повышению содержания растворенного кислорода и замедлению биохимических процессов окисления органического вещества. В летне-осеннее время при повышении температуры воды за счет понижения концентрации растворенного кислорода и его интенсивного расходования на биохимические процессы в поверхностном слое донных отложений могут устанавливаться восстановительные условия. Смена окислительно-восстановительных условий влечет за собой либо образование в поверхностном слое ДО сероводорода за счет сульфатредукции, либо его окисление до сульфата. Это внутригодовое подвижное равновесие противоположно направленным процессам образования сероводорода и его окисления получило название сульфат-сульфидного равновесия. Следствием сульфат-сульфидного равновесия являются сезонные изменения содержания ТМ в поверхностном слое ДО - накопление в виде нерастворимых сульфидов при анаэробных условиях летне-осеннего сезона и высвобождение в поровую воду при их окислении в зимне-весеннее время года.

Отличительной особенностью речных ДО является преобладание в течение года в их поверхностном слое за счет интенсивного перемешивания водного потока окислительных условий, хотя в период летне-осенней межени при снижении скорости течения и прогрева воды в речных заводях в поверхностном слое донных отложений могут также формироваться и восстановительные условия [Папина и др., 1999].

2.2.3. Влияние сульфат-сульфидного равновесия на содержание тяжелых металлов в донных отложениях

Накоплению ТМ в донных отложениях водоемов и рек способствует образование их малорастворимых соединений неорганической и органической природы. Среди малорастворимых соединений металлов наименьшей растворимостью обладают сульфиды (MeS). Поэтому, в ряду биохимических процессов, протекающих в донных отложениях, особое значение для ТМ приобретают те, конечным продуктом которых является образование свободного сероводорода. В природных донных отложениях таким процессом является сульфатредукция. В целом схема сульфатредукции и образования малорастворимых сульфидов сводится к следующему [Salomons, Forstner, 1984]: при анаэробных условиях сульфатредуцирующие бактерии, забирая кислород из сульфат-ионов, восстанавливают их до сульфид-ионов, которые осаждают присутствующие в поровой воде ионы металлов в донные отложения в виде прочных малорастворимых сульфидов. Схематическая диаграмма образования MeS в природных ДО представлена на рис. 2.4.

Достоверно установлено, что вне деятельности сульфатредуцирующих бактерий химическое восстановление S^{+6} (SO_4^{2-}) до S^{2-} (H_2S) при невысоких температурах (менее $100^{\circ}C$) невозможно, поскольку энергия связи серы и кислорода в SO_4^{2-} чрезвычайно высока. Сульфатредуцирующие бактерии, забирающие кислород из сульфатов и использующие при этом в качестве энергетического материала газообразный водород или $C_{орг}$, достаточно быстро осуществляют это восстановление. В результате образуются H_2S и продукты его диссоциации HS^- и S^{2-} . Для большинства водных экосистем иных путей образования этих соединений, кроме биохимического, нет [Крайнов, Швец, 1992].

Общее уравнение сульфатредукции имеет вид:

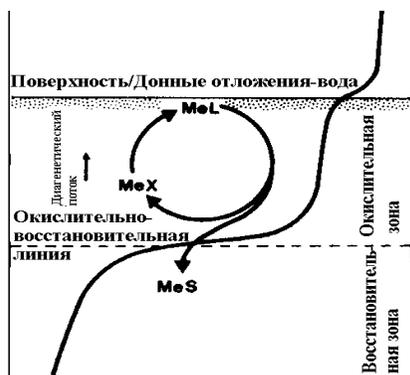
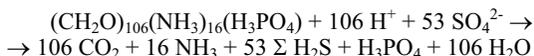
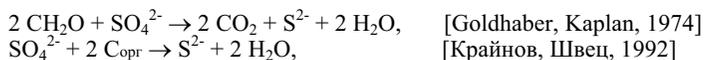


Рис. 2.4. Схематическая диаграмма образования MeS в природных донных осадках [Salomons, Forstner, 1984]

Первый член левой части уравнения отражает соотношения между наиболее распространенными химическими элементами в совокупном живом веществе морского планктона [Froelich, et al., 1979]. В более упрощенном виде уравнение сульфатредукции может быть представлено:



Сульфатовосстанавливающие бактерии получают энергию в процессе анаэробного дыхания, при котором акцепторами электронов служат SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ или S^0 , восстанавливаемые до S^{2-} [Biebl, Pfenning, 1977; Postgate, 1979]. Если в качестве доноров электронов выступают различные органические соединения: лактат, пируват, малат, фумерат или спирты (этанол, бутанол, пропанол), то говорят о гетеротрофной сульфатредукции, если молекулярный водород - об автотрофной [Чеботарев, 1978]. Возможность использования фульво- и гуминовых кислот сульфатредуцирующими бактериями ограничена: они достаточно сложны для переработки [Крайнов, Швец, 1992].

Всестороннее изучение процессов сульфатредукции в водах различной степени тропности, солёности, обогащённости сульфатами показало, что сульфатредуцирующие бактерии широко распространены и сосредоточены, в основном, в поверхностном слое ДО [Горленко и др., 1976], а также на взвешенных частицах или на сульфиде железа [Jorgensen, 1978]. Жизнедеятельность сульфатредуцирующих бактерий зависит от ряда факторов: концентрации растворенного $\text{C}_{\text{орг}}$, наличия сульфат-ионов, pH и Eh среды [Кузнецов, 1970]. По данным Л.Т.М. Баас-Бекинга с соавторами [Баас-Бекинг и др., 1963] сульфатредуцирующие бактерии развиваются в широком интервале pH (4,1 - 9,9), Eh (+115 ÷ -400 mV), температуры (+2 ÷ +80°C) и солёности воды (0 - 260 г/л). Изучение влияния температурного фактора на процессы сульфатредукции показало, что при температурах 5 - 10°C основная часть сульфидов образуется из серосодержащих органических соединений, тогда как восстановление сульфатов доминирует при температурах выше 20°C [Nedwell, Floodgate, 1972]. Сравнение интенсивности процессов сульфатредукции в пресных и морских ДО показало, что в последних эти процессы идут наиболее интенсивно [Laanbroek, Pfenning, 1981].

Вопрос о том, какой фактор определяет интенсивность процессов сульфатредукции - содержание SO_4^{2-} или $\text{C}_{\text{орг}}$ - остается до сих пор открытым. Большинство исследователей признает доминирующую роль органического вещества. Так, в работах [Smith, Klug, 1981; Ingvorsen et al., 1981; Parkin, Brock, 1981] показано, что в пресных водах интенсивность сульфатредукции зависит не столько от концентрации сульфат-ионов, сколько от их наличия вообще, так как уже при их содержании 30 мкмоль/л процесс протекает с максимальной скоростью. В пресных водоемах и реках, где содержание SO_4^{2-} колеблется от 20 - 50 мг/л и ниже, процесс сульфатредукции может сильно интенсифицироваться сбросом биогенных веществ промышленного и бытового происхождения [Кузнецов, 1970]. Различаются также точки зрения на преимущественное образование сульфидов металлов в морских ДО по сравнению с пресноводными. По мнению В. Саломонса, в морской среде существуют более благоприятные ус-

ловия для постоянного восполнения сульфат-ионов, расходующихся в процессах сульфатредукции, что обеспечивает более интенсивное прохождение процессов образования MeS в донных отложениях [Salomons et al., 1987]. Д.М. Торо с соавторами [Di Toro et al., 1990], а также В. Дэвисон [Davison, 1985; Davison et al., 1988], исследовавшие пресноводные глубоководные ДО, показали, что содержание сульфидов металлов в них немногим ниже, чем в морских ДО.

Существование в поверхностном слое ДО внутригодового изменения окислительно-восстановительных условий влечет за собой смещение в ту или другую сторону сульфат-сульфидного равновесия. В свою очередь, эти смещения сульфат-сульфидного равновесия, связанные с трансформацией форм серы посредством сульфатредукции при анаэробных и окисления при аэробных условиях, определяют внутригодовые колебания концентрации ТМ в поверхностном слое ДО и их круговорот в системе "ДО - поровая вода - придонный водный слой".

Внутригодовые изменения концентрации ТМ в поверхностном слое ДО сводятся к накоплению металлов в виде нерастворимых сульфидов при анаэробных условиях летне-осеннего сезона и высвобождению в поровую воду при их окислении в зимне-весеннее время года (подробнее см. раздел 2.2.1). Образование связи между ионами металлов и сульфид-ионами в ДО происходит в соответствии с химическими законами. В равновесной системе "ДО - поровый раствор" происходит поступенчатое осаждение сульфидов металлов. Первыми в ДО осаждаются ионы металлов, имеющие наиболее низкие произведения растворимости MeS , а последними - ионы металлов, имеющие наиболее высокое значение произведения растворимости [Di Toro et al., 1992]. Отсюда, последовательность осаждения металлов из порового раствора при смене в слое ДО окислительных условий на восстановительные можно представить в виде убывающего ряда p -функции произведения растворимости их сульфидов ($p\text{PP} = -\lg \text{PP}$): Ag_2S (49,2) > Cu_2S (47,6) > Hg_2S (47,0) > CdS (27,8) > PbS (27,2) > ZnS (23,8) > CoS (20,4) > FeS (17,2) > MnS (9,6). В обратной последовательности эти металлы будут поступать в поровый раствор при смене восстановительных условий на окислительные [Berry et al., 1996].

Для оценки, какие из присутствующих в ДО металлов на определяемый момент времени связаны в виде MeS , используется один из четырех критериев качества ДО - критерий подвижности сульфидов [Трегьякова, Папина, 2000; Ankley et al., 1996]. Если выполняется условие: $\Sigma \text{S}^{2-} / \Sigma \text{Me} > 1$, где ΣS^{2-} (мкмоль/г) - сумма сульфидных форм (S^{2-} , HS^-); ΣMe (мкмоль/г) - сумма металлов в ДО, имеющих PP сульфидов меньше или равное PP MnS , то все ТМ в анализируемом слое ДО, включая Fe и Mn , полностью связаны в MeS . Если это условие не выполняется, то с учетом ряда $p\text{PP}$ сульфидов рассчитывается, какие металлы и в каком количестве могут быть связаны с другими лигандами.

2.2.4. Распределение металлов в системе поровая вода - донные отложения. Сульфат-сульфидное равновесие и биодоступность металлов

По мнению многих исследователей [Ankley et al., 1991; Hansen et al., 1996; Liber et al., 1996; Sibley et al., 1996; Hare et al., 1994], биодоступность ТМ в водоеме

напрямую связана с их подвижностью и контролируется процессами, происходящими в системе "донные отложения - поровый раствор". При этом, биодоступность является определяющим фактором токсикологического воздействия ТМ на водные организмы: токсикологический эффект проявляется лишь в том случае, если ТМ для них доступны независимо от уровня содержания этих металлов в водных экосистемах [Третьякова, Папина, 2000; Ankley et al., 1994; Ankley et al., 1993; Wood, 1987]. Для бентосных организмов наиболее доступны растворенные формы металлов, присутствующие в поровых водах донных отложений. Поэтому факторы, влияющие на распределение металлов в системе "донные отложения - поровый раствор", одновременно являются контролирующими факторами их биодоступности.

Как было показано в разделах 2.2.2 и 2.2.3 интенсивность обменного процесса металлов между ДО и поровым раствором в наиболее активном поверхностном слое ДО определяется сульфат-сульфидным равновесием. В анаэробных (восстановительных) условиях регулятором подвижности металлов в ДО выступает сульфидная фракция, так как произведение растворимости (ПР) MeS значительно ниже, чем ПР других форм нахождения металлов, таких как гидроксиды, карбонаты, фосфаты или гуматы (рис. 2.5).

Так, на основе модельных и натуральных экспериментов было показано, что MeS в донных отложениях является регулирующим фактором в накоплении ТМ гидробионтами - аккумуляция ТМ донными организмами тем ниже, чем выше содержание S^{2-} в ДО [Третьякова, Папина, 2000; DeWitt et al., 1996; Hansen et al., 1996; Liber et al., 1996; Sibley et al., 1996; Hare et al., 1994]. Это объясняется тем, что при анаэробных условиях вследствие образования нерастворимых сульфидов концентрация металлов в поровых водах значительно снижается, и они становятся менее доступными для бентосных организмов.

Несмотря на то, что большинство исследователей считают сульфидную фракцию ДО контролирующим фактором подвижности ТМ при анаэробных условиях, по мнению В.И. Мельничук, решение этой прикладной для геохимии, но фундаментальной для водной экологии проблемы сталкивается с принципиальными трудностями, связанными с так называемым сульфидным парадоксом [Мельничук, 1993]. Впервые о "сульфидном парадоксе" сообщалось в работе Б. Пресли и И. Каплан [Presley, Kaplan, 1972], где аномально высокие концентрации ТМ были обнаружены в иловых водах восстановленных морских осадков. Авторы предложили два варианта объяснений этого факта: существование неизвестной твердой фазы или образование комплексов металлов с растворенным Сорг. В работе К. Морфета с соавторами [Morfett et al., 1988] при изучении динамики ТМ в сезонных изменениях окисленного слоя ДО также были выявлены аномально высокие концентрации металлов над сульфидным осадком. Расчеты показали, что наблюдаемые концентрации превосходили теоретические для Zn в 3 раза, для Pb и Cd в 6 раз, для Cu в 14 раз. Авторы предложили иную гипотезу: повышенные концентрации металлов связаны с крайне малой скоростью образования твердой фазы сульфидов в ДО при низких температурах.

Концентрация
растворенного
металла, мг/л

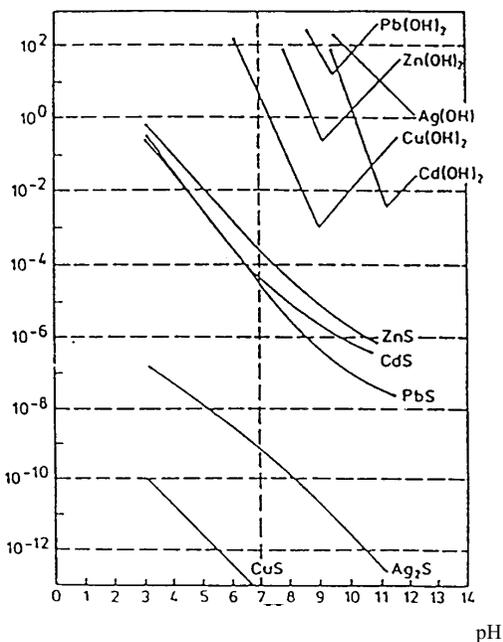


Рис. 2.5. Растворимость сульфидов и гидроксидов металлов [Ehrenfeld, Baas, 1983]

В аэробных (окислительных) условиях регулятором подвижности металлов в системе «донные отложения - поровый раствор» в зависимости от ПР образующихся соединений могут выступать гумат-, карбонат-, фосфат-, сульфат- или гидроксид-ионы. В аэробных условиях речных экосистемах в подавляющем большинстве случаев поступление металлов в поровую воду донных отложений контролируется прочностью удерживания их оксидов (или гидроксидов) на оксидах (гидроксидах) марганца и железа, входящих в состав ДО [Sutherland, 2000; Singh et al., 1999; Папина и др., 1999; O'Brien, 1997; Jain, Ram, 1997; Jain, Ram, 1997a; Zhang, 1995; Schoer, Eggersgluess, 1982]. Оксиды и гидроксиды железа и марганца по своей природе являются хорошими природными сорбентами тяжелых металлов, а их способность тонким слоем покрывать поверхность других частиц твердого осадка дополнительно увеличивает их относительный вклад в сорбционную способность ДО [Bourg, Loch, 1995; Zhang,

1995]. Иногда это может приводить к нарушению обычно наблюдаемой обратной корреляции между размером фракции ДО и содержанием в ней подвижных форм ТМ [Папина и др., 1999; Ciszewski, 1998].

В речных экосистемах формирование донных отложений происходит за счет осаждения частиц ВВ, основу которых составляют частицы, образующиеся в результате переработки твердого материала берегов и ложа реки, а также поступившие в речное русло в результате вымывания из поверхностного слоя почв водосборного бассейна. На рис. 2.6 приведено распределение некоторых ТМ в основных фазах поверхностного слоя почв. Подвижные формы металлов, которые при попадании в русло реки могут быть доступны для водной биоты (легкорастворимые, обменные формы, сорбированные на поверхности оксидов железа и марганца и связанные с органическим веществом), составляют от 10 (в случае с Cr) до 80% (в случае с Mo). В свою очередь, оксиды железа и марганца в составе подвижных форм могут составлять от 15 до 50%.

В речной воде под действием процессов, описанных в разделах 2.1.3 и 2.1.4 настоящего обзора, на поступивших в результате смыва с поверхности водосбора твердых частицах происходит как межфазовое (ВВ-вода), так и внутрифазовое (за счет процессов сорбции-десорбции) перераспределение форм нахождения металлов. В донных отложениях, формирующихся за счет оседания частиц ВВ, осуществляется дальнейшее перераспределение форм нахождения металлов, в первую очередь, за счет изменения окислительно-восстановительных условий, влияющих на обменные процессы в системе "донные отложения - поровый раствор" (см. раздел 2.2.2). Тем самым, существующая разность в обменных процессах систем "ВВ - наддонной слой воды" и "донные отложения - поровый раствор", следствием которой является перераспределение форм нахождения металлов при осаждении ВВ в ДО, определяется отличием внутригодового изменения окислительно-восстановительных условий этих систем. Вследствие перемешивания в наддонном слое воды в течение всего года существуют только окислительные условия, а в поверхностном слое речных ДО окислительные условия в летне-осеннее время года могут смениться на восстановительные (см. раздел 2.2.2).

Используя технику метода последовательного химического экстрагирования, экспериментально был определен состав форм нахождения ТМ в поверхностном слое донных отложений большинства крупных рек мира [Singh et al., 1999; Dekov et al., 1997; Heiny, Tate, 1997; Contaminants..., 1996; Белоконов, Баас, 1993; Calmano et al., 1994; Zwolsman, 1993; Forstner, 1993; Forstner et al., 1990; Поведение..., 1991; Gibbs, 1977]. По обобщенным литературным данным из наиболее экологически значимых форм нахождения металлов (все за исключением остаточных форм) доминирующими в составе речных ДО в порядке убывания являются: оксидные \approx органические > карбонатные > обменные. Однако представленная последовательность распространенности форм нахождения металлов справедлива только для ДО с окислительными условиями. В летне-осенний период года за счет понижения концентрации растворенного кислорода и его интенсивного расходования на биохимические процессы в поверхностном слое ДО окислительные условия могут смениться на восстановительные. В этом случае вследствие изменения сульфат-сульфидного равновесия (см. раздел 2.2.3) доминирующими формами нахождения металлов в составе ДО будут сульфидные формы.

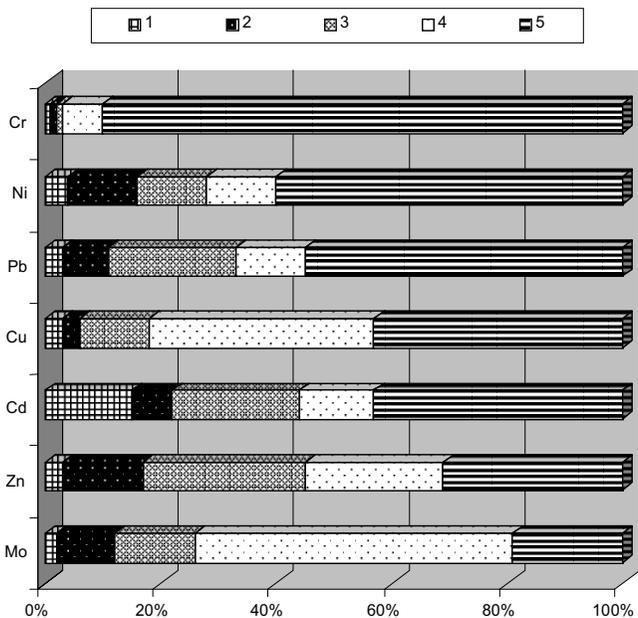


Рис. 2.6. Распределение форм тяжелых металлов в почвах:

1 - легкорастворимые формы; 2 - обменные формы; 3 - связанные с оксидами Fe и Mn; 4 - связанные с органическим веществом; 5 - остаточные формы [Kabata-Pendias, 1994].

Следствием сезонной изменчивости форм нахождения ТМ в составе ДО является сезонная изменчивость их биодоступности, которая определяется уровнем содержания металлов в поровом растворе. Так, если при анаэробных условиях ($Eh = -150 \text{ mV}$) из ДО в поровый раствор может перейти только около 2% Cd, а в умеренно восстановительных условиях ($Eh = +50 \text{ mV}$) - около 20%, то при окислительных условиях ($Eh = +500 \text{ mV}$) в поровый раствор переходит уже около 64% данного металла [Gambrell et al., 1983]. Таким образом, в одном и том же месте реки при смене анаэробных условий ДО на аэробные биодоступность Cd может возрасти более чем в 30 раз.

Знание особенностей внутригодового изменения биодоступности ТМ имеет большое практическое значение при выборе оптимального времени для получения экологически чистой продукции при заготовке речных и морских бентосных организмов, используемых в пищу. Особо важное значение выбор сезона отбора приобретает для гидробионтов, имеющих короткий период выведения токсичных металлов из организма, например для мидий и ракообразных. В табл. 2.6 приведены средние концентрации общей (Hg_t) и монометил-

Таблица 2.6

Средние концентрации Hgt и MMHg в мидиях и креветках, отобранных в эстуарии р. Шельдт весной и осенью 1996 г., нг/г [Papina et al., 1999]

Показатель	Дата отбора	
	апрель	сентябрь
Мидии (<i>Mytilus edulis</i>)		
Hgt	115 ± 19	29 ± 6
MMHg	12 ± 2	7,3 ± 1,1
Креветки (<i>Crangon crangon</i>)		
Hgt	68 ± 10	20 ± 4
MMHg	-	-

ртути (MMHg) в теле мидий и креветок, отобранных в различные периоды года в эстуарии реки Шельдт. Содержание общей ртути в мидиях в сентябре снижается почти в 5 раз (а наиболее токсичной монометилртути - почти в 2 раза) по сравнению с апрелем того же года. Аналогичное снижение содержания общей ртути более чем в 3 раза наблюдается и для креветок. Следовательно, оптимальным временем для заготовки мидий и креветок в странах с умеренным климатом является август-сентябрь месяцы, когда, вследствие протекания процессов сульфатредукции и образования плохорастворимых сульфидов, биодоступность токсичных металлов в донных отложениях снижается до минимально возможной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На содержание и распределение ТМ в системе "вода - взвешенное вещество - донные отложения" оказывают влияние большое количество факторов. Наиболее значимыми из них являются: физико-химический состав воды (в первую очередь, Eh, pH, наличие комплексообразователей), композиционный и гранулометрический состав ВВ и биохимические процессы, отвечающие за обменные процессы в системе "донные отложения - поровый раствор".

Растворенные формы металлов в отсутствии комплексообразователей могут находиться в речных водах в виде гидратированных катионов или, в случае переходных металлов в виде гидратированных анионов. В зависимости от формы нахождения концентрация металлов в растворе при варьировании pH изменяется по-разному: с уменьшением pH среды происходит десорбция катионных форм металлов с поверхности твердых частиц ВВ или ДО и поступление их в воду, тогда как растворимость анионных форм металлов имеет противоположно направленную зависимость от pH. Присутствие в речных водах комплексообразователей приводит к связыванию ионов металлов в растворимые соединения и удерживанию их в водной толще. Основными комплексообразователями ТМ в слабоминерализованных речных водах выступают растворенные органические вещества (РОВ), ионы OH^- , HCO_3^- и Cl^- , а также встречающиеся в муниципальных стоках F^- , NH_3 , SCN^- .

Распределение ТМ в системе "вода - взвешенное вещество" определяется процессами сорбции (десорбции), контролирующими массообмен между компонентами этой системы. При фиксированном химическом составе природных вод поверхностная адсорбция ТМ на частицах ВВ зависит от гранулометрического и композиционного состава последних. Как правило, содержание металлов в различных гранулометрических фракциях ВВ и ДО увеличивается с уменьшением размера фракций, что определяется увеличением удельной площади поверхности частиц с уменьшением размера фракций. Общая сорбционная емкость ВВ (ДО) определяется их композиционным составом. Из всей совокупности компонентов минеральной составляющей речных ВВ или ДО (карбонатные породы, алюмосиликаты и гидроксид железа с примесью гидроксида и оксида марганца) наиболее хорошим сорбентом металлов является гидроксид железа. Осаждение металлов на его поверхности происходит как за счет процессов сорбции, так и процессов соосаждения. Немаловажную роль в процессах сорбции растворенных форм металлов играет образование ими прочных гуматных комплексов с нерастворимыми гуминовыми кислотами, входящими в состав ВВ и ДО.

Наиболее типичными движущими силами обменных процессов в системе "донные отложения - поровый раствор" являются градиент изменения окислительно-восстановительных условий и значения рН, а также концентрация растворенного органического вещества. Внутригодовое изменение окислительно-восстановительных условий влечет за собой изменение в ДО сульфат-сульфидного равновесия, которое сводится либо к образованию сероводорода за счет процессов сульфатредукции, либо к его окислению. Следствием сульфат-сульфидного равновесия являются сезонные изменения содержания и форм нахождения ТМ в поверхностном слое ДО - накопление в виде нерастворимых сульфидов при анаэробных условиях летне-осеннего сезона и высвобождение в поровую воду при их окислении в зимне-весеннее время года.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

Папина Татьяна Савельевна - кандидат химических наук,
заведующая лабораторией
гидрохимических исследований
Ин-та водных и экологических
проблем СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Абакумов В.А.** Экологические модификации и критерии экологического нормирования. - Л.: Гидрометеоздат, 1991. - С. 18 - 24.
- Алекин О.А.** Основы гидрохимии. - Л.: Гидрометеоздат, 1953. - С. 32 - 40.
- Алекин О.А.** Основы гидрохимии. - Л.: Гидрометеоздат, 1970 - С. 17 - 28.
- Аникиев В.В.,** Горячев Н.А., Лапин И.А. и др. Поведение тяжелых металлов при смещении речных и морских вод. Влияние гуминовых и фульвовых кислот на миграцию Fe, Mn, Cd и Pb в эстуарии р. Раздольная - Амурский залив // Геохимия. - 1991. - № 7. - С. 1642 - 1651.
- Баас-Бекинг Л.Т.М.,** Каплан И.Ф., Мур Д. Пределы колебаний pH и окислительно-восстановительных потенциалов природной среды // Геохимия литогенеза. - М.: Изд-во иностр. лит., 1963. - С. 11 - 84.
- Батоян В.В.,** Касимов Н.С. Геохимические исследования донных осадков внутренних водоемов // Круговорот вещества и энергии в водоемах: Материалы докл. VI Всесоюз. лимнол. совещ. - Иркутск, 1985. - Вып. V. - С. 80.
- Белванцев В.И.,** Гущина Л.В., Оболенский А.А. и др. Химико-термодинамические аспекты состояния ртути в пресных поверхностных водах и атмосфере // Химия в интересах устойчивого развития. - 1995. - № 3. - С. 3 - 10.
- Белокозь В.Н.,** Басс Я. И. Содержание тяжелых металлов, органических веществ и соединений биогенных элементов в донных отложениях Дуная // Вод. ресурсы, 1993. - Т. 20. - С. 469 - 478.
- Валышко М.Г.** Основные химические типы вод и их формирование // Известия ДАН СССР. - 1955. - Т. 102, № 2. - С. 315 - 318.
- Варшал Г.М.,** Кошчева И.Я., Сироткина И.С. и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов // Геохимия. - 1979. - № 4. - С. 598 - 607.
- Виноградов А.П.** Введение в геохимию океана. - М.: Наука, 1967. - 190 с.
- Временные** методические указания по проведению расчетов фоновых концентраций химических веществ в воде водотоков. - Л.: Гидрометеоздат, 1983. - 51 с.
- Вышемирский В.С.** Органическое вещество в Мировом океане. - Новосибирск: Изд-во НГУ, 1986. - С. 73 - 89.
- Гордеев В.В.,** Орешкин В.Н. Серебро, кадмий и свинец в водах реки Амазонки, ее притоков и эстуария // Геохимия. - 1990. - № 2. - С. 244 - 256.
- Горленко В.М.,** Вайнштейн М.Б., Качалкин В.И. Микробиология оз. Могильное // Реликтовое озеро Могильное. - Л.: Наука, 1976. - С. 188 - 197.
- ГОСТ 17.1.5.01-80.** Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность.
- Демина Л.Л.** Формы миграции тяжелых металлов в океане. - М.: Наука, 1982. - С. 31 - 43.
- Журавлева Л.А.,** Линник П.Н. Факторы формирования экстремальных ситуаций в гидрохимическом режиме Днепровско-Бугского лимана // Гидробиол. журн. - 1989. - Т. 25, № 3. - С. 69 - 73.
- Зайцев И.К.** Гидрогеохимия СССР. - Л.: Недра, 1986. - С. 45 - 54.

Зубкова Е.И. Тяжелые металлы в донных отложениях р. Днестра и Дубоссарского водохранилища // Гидробиол. журн. - 1996. - Т. 32, № 4. - С. 94 - 102.

ИСО 5667-1:1980. Качество воды. Отбор проб. Часть 1. Руководство по составлению программ отбора проб.

Караушев А.В., Скакольский Б.Г. Методика изучения качества воды в естественных водных объектах и организации сетевых наблюдений // Экспериментальное исследование гидрологических процессов и явлений. - М.: Изд-во МГУ, 1979. - Ч. 1. - С. 60 - 71.

Козлова С.И. Трансформация форм ртути и процессы ее миграции в экосистемах Килийской дельты р. Дунай и устьевого взморья: Дис. ...канд. геол. наук. - Ростов н/Дону, 1990. - 200 с.

Крайнов С.Р., Матвеева Л.И., Соломин Г.А. Геохимические условия осаждения цинка и свинца из рассолов седиментационных бассейнов на сульфидном барьере // Геохимия. - 1988. - № 12. - С. 1708 - 1719.

Крайнов С.Р., Швед В.М. Гидрогеохимия. - М.: Недра, 1992. - С. 92 - 134.

Кузнецов С.И. Микрофлора озер и её геохимическая деятельность. - Л.: Наука, 1970. - С. 27 - 36.

Лазо Ф.И. Редукционные процессы в раннем диагенезе осадков Байкала // Круговорот вещества и энергии в водоемах: Материалы докл. к VI Всесоюз. лимнол. совещ. - Иркутск, 1985. - Вып. V. - С. 111 - 112.

Лапин И.А., Красюков В.Н. Влияние гуминовых кислот на поведение тяжелых металлов в эстуариях // Океанология. - 1986. - Т. 26, вып. 4. - С. 621 - 627.

Левич А.П., Терехин А.Т. Метод расчета экологически допустимых уровней воздействия на пресноводные экосистемы // Вод. ресурсы. - 1997. - Т. 24, № 3. - С. 328 - 335.

Линник П.Н., Лещинская А.А., Набиванец Ю.Б. Формы существования тяжелых металлов в иловых растворах как важная характеристика их подвижности в системе "вода - донные отложения" // Изучение взаимодействий в системе "вода - донные отложения": Материалы Республ. семинара (Севан, 6 - 9 окт. 1987). - Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1987. - С. 139 - 143.

Линник П.Н., Набиванец Б.И. Комплексообразование ионов металлов в природных водах // Гидробиол. журн. - 1983. - Т. 19, № 3. - С. 82 - 95.

Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. - Л.: Гидрометеиздат, 1986. - 272 с.

Линник П.Н., Осадчая Н.Н., Набиванец Ю.Б., Евтушенко Н.Ю. Оценка физико-химического состояния тяжелых металлов в водах Дуная на различных его участках // Вод. ресурсы, 1993. - Т. 20. - С. 449 - 464.

Мельничук В.И. Круговорот серы и связывание тяжелых металлов в донных отложениях // Антропогенное перераспределение органического вещества в биосфере. - СПб.: Наука, 1993. - С. 104 - 108.

Михайлов С.А. Диффузное загрязнение водных экосистем. Методы оценки и математические модели: Аналит. обзор / СО РАН. ГПНТБ, Ин-т вод. и экол. пробл. - Барнаул: День, 2000. - 130 с.

Морозов Н.П., Патин С.А., Демина Л.А., Тихомирова А.А. Некоторые особенности распределения и миграции микроэлементов в экосистемах Азовского бассейна // Геохимия. - 1976. - № 2. - С. 1869 - 1876.

Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. - М.: Мир, 1987. - 140 с.

Нахшина Е.П. Микроэлементы в водохранилищах Днепра. - Киев: Наук. думка, 1993. - 160 с.

Обобщенный перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. №12-04-11 от 09.08.1990 г.

Орешкин В.Н., Хайтов И.Г., Рубанов И.В. Кадмий в донных отложениях Аральского моря // Вод. ресурсы. - 1993. - Т. 20. - С. 376 - 379.

Осадчий В.И., Пелешенко В.И., Савицкий В.Н. и др. Распределение тяжёлых металлов в воде, взвешенных веществах и донных отложениях Дуная // Вод. ресурсы. - 1993. - Т. 20. - С. 455 - 461.

Осинцев С. Р. Тяжелые металлы в донных отложениях Катуня и верховьев Оби // Там же. - 1995. - Т. 22. - С. 42 - 49.

Основы прогнозирования качества поверхностных вод / Л.Н. Фальковская, В.С. Каминский, Л.Л. Пааль, И.Ф. Грибовская; Ред. А.Б. Авакян, И.Д. Родзиллер. - М.: Наука, 1982. - 180 с.

Остроумов Э.А., Волков И.И. Геохимическое поведение серы в донных осадках Тихого океана // Химические процессы в морских водах и осадках: Тр. Ин-та океанологии. - М.: Наука, 1967. - Т. 83. - С. 68 - 82.

Пааль Л.Л., Платс Р.В., Руга Л.И. Исследование влияния ледового покрова на процесс диффузии // Материалы VI Всесоюз. симпози. по соврем. проблемам самоочищения водоемов и регулирования качества воды. - Таллин, 1979. - С. 76 - 78.

Папина Т.С., Темерев С.В., Эйрих С.С. Ртуть в бассейне реки Томи (Западная Сибирь) // Химия в интересах устойчивого развития, 1995. - Т. 3. - С. 143 - 149.

Папина Т.С., Третьякова Е.И., Эйрих А.Н. Факторы, влияющие на распределение тяжелых металлов по абиотическим компонентам водных экосистем Средней и Нижней Оби // Там же. - 1999. - № 7. - С. 553 - 564.

Перельман А.И. Геохимия. - М.: Высш. шк., 1989. - С. 286 - 287.

Петрухин В.А., Буриева Л.В., Папенко Л.А. и др. Фоновое содержание микроэлементов в природных средах (по мировым данным). Сообщение 5 // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. - Л.: Гидрометеоздат, 1989. - Вып. 5. - С. 4 - 30.

Потемкин В.Н. Гранулометрический анализ морских донных отложений. - М.: Наука, 1967. - 128 с.

Практические рекомендации по расчету разбавления сточных вод в реках, озерах и водохранилищах. - Л.: ГГИ, 1973. - 101 с.

Родзиллер И.Д. Критерии качества воды в проблемах водоохраны // Проблемы развития водного хозяйства СССР. - М.: Наука, 1981. - С. 96 - 106.

Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под. ред. А.Д. Семенова. - Л.: Гидрометеоздат, 1977. - 532 с.

Санитарные нормы предельно допустимых содержаний вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения // СанПиН N 42-121-4130-86.

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. - М.: Мир, 1979. - Т. 2. - С. 243.

Скуг Д., Уэст Д. Основы аналитической химии. - М.: Мир, 1979а. - Т. 1. - С. 104 - 133.

Смоляков Б.С., Белеванцев В.И., Рыжих А.П. и др. Химические формы меди, кадмия и свинца в пресных водоемах на севере Западной Сибири // Химия в интересах устойчивого развития. - 1999. - № 7. - С. 575 - 583.

Справочник по гидрохимии / Под ред. А.М. Никанорова. - Л.: Гидрометеоздат, 1989. - С. 175.

Сулин В.А. Условия образования, основы классификации и состав природных вод. - М.: Изд-во АН СССР, 1948. - С. 18 - 64.

Третьякова Е.И., Папина Т.С. Особенности распределения тяжелых металлов по компонентам водоемов различной минерализации // Химия в интересах устойчивого развития. - 2000. - № 8. - С. 429 - 438.

Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энцикл. справ. - М.: Протектор, 2000. - 848 с.

Ханкс Р.Дж. Моделирование баланса почвенных вод // Гидрологическое прогнозирование / Под ред. М.Г. Андерсона и Т.П. Берта. - М.: Мир, 1988. - С. 27 - 53.

Чеботарев Е.Н. Биохимия сульфатвосстанавливающих бактерий // Итоги науки и техники. Сер. микробиология. - 1978. - Т. 7. - С. 5 - 64.

Чесников С.В. Детерминационный анализ социально-экономических данных. - М.: Наука, 1982. - 168 с.

Эколого-геохимическая оценка состояния окружающей среды г. Саранска / Э.К. Буренков, Е.П. Янин, С.А. Кижапкин и др. - М.: ИМГРЭ, 1993. - 114 с.

Ankley G.T., Phipps G.L., Leonard et al. Acid volatile sulfide as a factor mediating cadmium and nickel bioavailability in contaminated sediments // *Environ. Toxicol. Chem.* - 1991. - Vol. 10. - P. 1299 - 1307.

Ankley G.T., Di Toro D.M., Mattson V.R. et al. Predicting the acute toxicity of copper in freshwater sediments: Evaluation of the role of acid-volatile sulfide // *Ibid.* - 1993. - Vol. 12. - P. 315 - 320.

Ankley G.T., Di Toro D.M., Hansen D.J. et al. Assessing the potential bioavailability of metals in sediments: A proposed approach // *Environ. Manage.* - 1994. - Vol. 18. - P. 331 - 337.

Ankley G.T., Di Toro D.M., Hansen D.J. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals // *Environ. Toxicol. Chem.* - 1996. - Vol. 15, № 12. - P. 2056 - 2066.

Apodaca L.E., Driver N.E., Bails J.B. Occurrence, transport, and fate of trace elements, Blue River basin, Summit County, Colorado: An integrated approach // *Environmental Geology.* - 2000. - Vol. 39, № 8. - P. 901 - 913.

Argese E., Ramieri E., Bettoli C. et al. Pollutant exchange at the water/sediment interface in the Venice canals // *Water Air Soil Pollut.* - 1997. - Vol. 99, № 1 - 4. - P. 255 - 263.

Astrom M. Mobility of Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni and V in sulphide-bearing fine-grained sediments exposed to atmospheric O₂: an experimental study // *Environmental Geology.* - 1998. - Vol. 36, № 3 - 4. - P. 219 - 226.

Balls P.W. The partition of trace metals between dissolved and particulate phases in European coastal waters: a compilation of field data and comparison with laboratory studies // *Netherlands Journal of Sea Research.* - 1989. - Vol. 23, № 1. - P. 7 - 14.

Barcellous C., deLacerda L.D., Ceradini S. Sediment origin and budget in Sepetiba Bay (Brazil) - an approach based on multielemental analysis // *Environmental Geology.* - 1997. - Vol. 32, № 3. - P. 203 - 209.

Barcelona M., Holm T.H. Oxidation-reduction capacities of aquifer solids // *Environ. Sci. Technol.* - 1991. - Vol. 25. - P. 1565 - 1572.

Behrendt H. Point and diffuse loads of selected pollutants in the river Rhine and its main tributaries. - Vienna, 1993. - 84 p. - (International Institute for Applied Systems Analysis RR-93-1).

Benjamin M.M., Hayes K.L., Leckie J.O. Removal of toxic metals from power-generated waste streams by adsorption and co-precipitation // *J. Water Pollut. Control Fed.* - 1982. - Vol. 54. - P. 1472 - 1481.

Bernhard M., Brinckman F.E., Sadler P.J. The importance of chemical "speciation" in environment processes - Dahlem Konferenzen "Life Sciences Research", Report 33. - Berlin: Springer-Verlag, 1986. - 763 p.

Berry W.J., Hansen D.J., Mahony J.D. et al. Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalization // *Environ. Toxicol. Chem.* - 1996. - Vol. 15, № 12. - P. 2067 - 2079.

Bewers J.M., Yeats P.A. Trace metals in the waters of a partially mixed estuary // *Estuarine and Coastal Marine Science.* - 1978. - Vol. 7. - P. 147 - 162.

Biehl H., Pfenning N. Growth of sulfate reduction bacteria with sulfur as electron acceptor // *Arch. microbiol.* - 1977. - Vol. 112, № 1. - P. 115 - 117.

Black P.E. Watershed function // *J. Amer. Water Resour. Assoc.* - 1997. - Vol. 33, № 1. - P. 1 - 11.

Boyd C. R., Aston S.R., Thornton I. Tidal and seasonal variations of trace elements in two Cornish estuaries // *Estuarine and Coastal Marine Science.* - 1979. - Vol. 9. - P. 303 - 317.

Bourg A.C.M., Schindler P.W. Control of trace metals in natural aquatic systems by the adsorptive properties of organic matter // *Proceedings of Inter. Conf. Of Heavy Metals in the Environment*, Sept. 1985, Athens. - Vol. 1. - P. 97 - 99.

Bourg A.C.M., Loch J.P.G. Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions // Biogeochemistry of pollutants in soils and sediments / Eds. W. Salomons and W.M. Stigliani. - Berlin: Springer-Verlag, 1995. - P. 87 - 102.

Broshears R.E., Runkel R.L., Kimball B.A. et al. Reactive solute transport in an acidic stream: experimental pH increase and simulation of controls on pH, aluminum, and iron // Environ. Sci. Technol. - 1996. - Vol. 30. - P. 3016 - 3024.

Bryan G.W. Heavy metals contamination in the sea // Marine pollution, Academ. Press. - London; New York, San-Francisco, 1976. - P. 185 - 302.

Burrows W.D. Aquatic aluminum: chemistry, toxicology and environmental prevalence // CRC Critical Reviews in Environmental Control. - 1977. - Vol. 12. - P. 165 - 193.

Campanella L.E., Cardarelli T., Ferri B. et al. Evaluation of heavy metals speciation in an urban sludge. Part 1. Batch method; Part 2. Column method // Sci. Total Environ. - 1987. - Vol. 61. - P. 217 - 234.

Calmano W., Ahfl W., Forstner U. Study of metal sorption/desorption processes on competing sediment components with a multi-chamber device // Environ. Geol. Water Sci. - 1988. - Vol. 11. - P. 77 - 84.

Calmano W., Ahfl W., Forstner U. Exchange of heavy metals between sediment components and water // Metal Speciation in the Environment / Eds. J.A.C. Broecart, S. Gucer and F. Adams. - Berlin: Springer-Verlag, 1990. - P. 503 - 522.

Calmano W., Forstner U., Hong J. Mobilization and scavenging of heavy metals following resuspension of anoxic sediments from the Elbe River // Environmental geochemistry of sulfide oxidation / Eds. C.N. Alpers, D.W. Blowes // American Chemical Society, Washington DC, 1994, ACS Symp. Ser № 550. - P. 298 - 321.

Carvalho C.E.V., Ovale A.R.C., Rezende C.E. et al. Seasonal variation of particulate heavy metals in the Lower Paraiba do Sul River, R.J., Brazil // Environmental Geology. - 1999. - Vol. 37, № 4. - P. 297 - 302.

Ciszewski D. Channel processes as a factor controlling accumulation of heavy metals in river bottom sediments: consequences for pollution monitoring (Upper Silesia, Poland) // Ibid. - 1998. - Vol. 36, № 1 - 2. - P. 45 - 54.

Contaminants in the Mississippi River, 1987-1992 / Ed. by R.H. Meade. - Denver, 1996. - 140 p. - (U.S. Geological Survey; Circular 1133).

Cranston R.E., Murray J.W. Chromium species in the Columbia River, and estuary // Limnol. Oceanogr. - 1980. - Vol. 25. - P. 1104 - 1112.

Das N.C. and Bandyopadhyay M. Removal of copper (II) using vermiculite // Water Environ. Res. - 1992. - Vol. 64. - P. 852 - 857.

Davies-Colley, Nelson P.O., Williamson K.J. Sulfide control of Cd and Cu concentrations in anaerobic estuarine sediments // Mar. Chem. - 1985. - Vol. 16. - P. 173 - 186.

Davison W., Lishman J.P., Hilton J. Formation of pyrite in freshwater sediments Implications for C/S ratios // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1985. - Vol. 49. - P. 1615 - 1620.

Davison W. Interaction of iron, carbon and sulfur in marine and lacustrine sediments. In: Lacustrine Petroleum Source Rocks // Spec. Publ. 40, Geological Society of America, Boulder, CO, 1988. - P. 131 - 137.

Dekov V.M., Komy Z., Araujo F. et al. Chemical composition of sediments, suspended matter, river water and ground water of the Nile (Aswan-Sohad traverse) // Sci. Total Environ. - 1997. - Vol. 201, № 3. - P. 195 - 210.

DeWitt T.H., Swartz R.C., Hansen D.J. et al. Bioavailability and chronic toxicity of cadmium in sediment to the estuarine amphipod, *Leptocheirus plumulosus* // Environ. Toxicol. Chem. - 1996. - Vol. 15. - P. 2095 - 2101.

Diks D., Allen H. Correlation of copper distribution in a freshwater-sediment system to bioavailability // Bull. of Environmental Contamination and Toxicology. - 1983. - Vol. 30. - P. 37 - 43.

Di Toro D.M., J.D. Mahony, D.J. Hansen et al. Toxicity of Cd in sediments: The role of acid volatile sulfide // Environ. Toxicol. Chem. - 1990. - Vol. 9. - P. 1489 - 1504.

Di Toro D.M., J.D. Mahony, D.J. Hansen et al. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments // *Environ. Sci. Technol.* - 1992. - Vol. 26. - P. 96 - 101.

Duinker J.C., Notling R.F., Michel D. Effects of salinity, pH, and redox conditions on the behavior of Cd, Zn, Ni and Mn in the Scheldt estuary // *Thalassia Jugoslavica.* - 1982. - Vol. 18. - P. 191 - 202.

Ehrenfeld J., Bass J. Handbook for evaluating remedial action technology plans // *Municipal Environ. Res. Lab. Cincinnati /EPA-600/2-83-076/*, 1983. - P. 68 - 85.

Emerson S., Jacobs L., Tebo B. The behavior of trace metals in marine anoxic waters: Solubility at the oxygen-hydrogen sulfide interface // *Trace Metals in Seawater.* - N.Y.: Plenum Press, 1983. - P. 579 - 608.

EPA 823-D-96-002. U.S. Environmental Protection Agency. The national sediment quality survey. A report to Congress on the extent and severity of sediment contamination in surface waters of the United States. Office of Water. - Washington, DC, 1996.

Ferguson J.F., Gavis J. A review of the arsenic cycle in natural waters // *Water Res.* - 1972. - Vol. 6. - P. 1259 - 1274.

Fischer H.B., List E.J., Koh R.C.Y. et al. Mixing in inland and coastal waters. - N.Y.: Academic Press, 1979.

Forstner U. Metal concentration in freshwater sediments - natural background effects // *Proceedings of Int. Conf. "Interaction between sediments and fresh water"*. - Amsterdam: Hague, 1977. - P. 94 - 103.

Forstner U., Schoer J., Knauth H-D. Metal pollution in the tidal Elbe River // *Sci. Total Environ.* - 1990. - Vol. 97/98. - P. 347 - 368.

Forstner U. Metal speciation - an overview. *Intern. // J. Environ. Anal. Chem.* - 1993. - Vol. 51. - P. 5 - 27.

Forstner U. Non-linear release of metals from aquatic sediments // *Biogeodynamics of pollutants in soils and sediments / Eds. W. Salomons and W.M. Stigliani.* - Berlin: Springer-Verlag, 1995. - P. 247 - 307.

Friberg L., Nordberg G.F., Vouk V.B. Handbook on the toxicology of metals. - Amsterdam: Elsevier/North-Holland biomedical Press, 1979. - 709 p.

Froelich P.N. et al. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic. Suboxic diagenesis // *Geochim. Cosmochim. Acta.* - 1979. - Vol. 43. - P. 1075 - 1090.

Gambrell R.P., Reddy N., Sundbuy B. et al. Early diagenesis of cadmium and cobalt in sediments of Laurentian Trough // *Geochim. Cosmochim. Acta.* - 1983. - Vol. 50. - P. 741 - 747.

Gardiner J. The chemistry of cadmium in natural water. 1. A study of cadmium complex formation using the cadmium specific ion electrode // *Water Research.* - 1974. - Vol. 8. - P. 23 - 30.

Gavis J., Ferguso J.F. The cycling of mercury through the environment (review paper) // *Water Research Pergamon Press.* - 1972. - Vol. 6, № 9. - P. 989 - 1008.

Gibbs R. Transport phases of transition metals in the Amazon and Yukon Rivers // *Geological Society of America Bulletin.* - 1977. - Vol. 88. - P. 824 - 843.

Gnandi K., Tobschall H.J. The pollution of marine sediments by trace elements in the coastal region of Togo caused by dumping of cadmium-rich phosphorite tailing into the sea // *Environmental Geology.* - 1999. - Vol. 38, № 1. - P. 13 - 24.

Goldberg E., Arrhenius G. Chemistry of Pacific pelagic sediments // *Geochim. Cosmochim. Acta.* - 1958. - Vol.13. - P. 153 - 212.

Goldhaber M.B., Kaplan I.R. The sulfur cycle in the sea // *Marine Chemistry / Ed. by E.D. Goldberg.* - N.Y.: John Wiley & Sons, 1974. - Vol. 5. - P. 569 - 655.

Groot A., Zshuppe K., Salomons W. Standardization of methods of analysis for heavy metals in sediments // *Hydrobiologia.* - 1982. - Vol. 92. - P. 689 - 695.

Gyu H. Laboratory theory and methods for sediments analysis // *U.S. Geological Survey Techniques of Water Resources Investigations.* - 1969. - Book 5, chapter C1. - 58 p.

Hahne H.C.H., Kroontje W. Significance of pH and chloride concentration in behavior of heavy metal pollution mercury (II), cadmium (II), zink (II), and lead (II) // *J. Environ. Quality*. - 1973. - Vol. 2. - P. 444 - 448.

Hansen D.J., Mahony J.D., Berry W.J. et al. Chronic effect of cadmium in sediments on colonization by benthic marine organisms: An evaluation of the role of interstitial cadmium and acid-volatile sulfide in biological availability // *Environ. Toxicol. Chem.* - 1996. - Vol. 15. - P. 2126 - 2137.

Hao O.J., Tsai C.M., and Huang C.P. The removal of metals and ammonium by natural glauconite // *Environ. Int.* - 1987. - Vol. 13. - P. 203 - 212.

Hare L., Carignan R., Huetra-Diaz M.A. An experimental study of metal toxicity and accumulation by benthic invertebrates: Implication for the acid volatile sulfide (AVS) model // *Limnol. Oceanogr.* - 1994. - Vol. 39. - P. 1653 - 1668.

Harleman D.R.F. Transport processes in environmental engineering // Parsons hydrodynamics laboratory, Massachusetts Institute of Technology. - Cambridge, 1988.

Heiny J.S., Tate C.M. Concentration, distribution, and comparison of selected trace elements in bed sediment and fish tissue in the South Platte River Basin, USA, 1992-1993 // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* - 1997. - Vol. 32, № 3. - P. 246 - 259.

Heron G., Christensen T.H., Tjell J.Ch. Oxidation capacity of aquifer sediments // *Environ. Sci. Technol.* - 1993. - Vol. 28. - P. 153 - 158.

Herut B., Kress N. Particulate metals contamination in the Kishon River estuary, Israel // *Mar. Pollut. Bull.* - 1997. - Vol. 34, № 9. - P. 706 - 711.

Hirst D., Nicholls G. Techniques in sedimentary geochemistry. 1. Separation of the detrital and nondetrital fractions of limestones // *J. Sediment. petrol.* - 1958. - Vol. 28. - P. 468 - 481.

Holly F.M. Dispersion in rivers and coastal waters. 1. Physical principles and dispersion equations // *Developments in hydraulic engineering* / Ed. by P. Novak. - Elsevier, New York, 1985.

Horowitz A.J. A primer on trace metal-sediment chemistry. - Alexandria, 1985. - 67 p. - (U.S. Geological Survey water-supply paper 2277).

Huang P.M., Liaw W.K. Distribution and fractionation of arsenic in selected fresh water lake sediments // *Internationale Revue der Gesamten Hydrobiologia*. - 1978. - Vol. 63. - P. 533 - 543.

Huang P.W., Schlautman M.A., Weber W.J. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments // *Environ. Sci. Technol.* - 1996. - Vol. 30, № 10. - P. 2993 - 3000.

Huber W.C. Contaminant transport in surface water // *Handbook of hydrology* / Ed. by D.R. Maidment. - McGRAW-HILL, INC, 1992. - P. 14.1 - 14.50.

Ingvorsen K., Zeikus J.C., Brock T.D. Dynamics of bacterial sulfate reduction in a eutrophic lake // *Appl. Environ. Microbiol.* - 1981. - Vol. 41, № 5. - P. 1230 - 1237.

Irmer U., Knauth H-D., Weiler K. Einflub des Schwebstoffregimes auf die Schwermetallverschmutzung der gezeitenbeeinflussten Elbe bei Hamburg // *Z. Wassere Abwasser Forsch.* - 1988. - Vol. 21. - P. 236 - 240.

Jackson M. Soil chemical analysis - advanced course. - Washington: Madison, 1979. - 898 p.

Jain C.K., Ram D. Adsorption of metals ions on bed sediments // *Hydrological science j.* - 1997. - Vol. 42, № 5. - P. 713 - 723.

Jain C.K., Ram D. Adsorption of lead and zinc on bed sediments of the River Kali // *Water Res.* - 1997a. - Vol. 31, № 1. - P. 154 - 162.

Jenne E.A. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn concentrations in soils and water. The significant role of hydrous Mn and Fe oxides // *Advances in Chemistry*, American Chemical Society. - Washington, DC, USA, 1968. - P. 337 - 387.

Jenne E.A. Metal adsorption onto and desorption from sediments // *Mar. Freshwater Res.* - 1995. - Vol. 46. - P. 1 - 18.

Jorgensen B.B. A comparison of methods for the quantification of bacterial sulfate reduction in coastal marine sediments // *Geomicrobial. J.* - 1978. - Vol. 1, № 1. - P. 11 - 64.

Kabata-Pendias A. Agricultural problems related to excessive trace metal contents of solids // Pathways, impact and engineering aspects of metal polluted sites / Eds. W. Salomons, P. Mader, U. Forstner. - Berlin; Heidelberg; N.Y.: Springer, 1994.

Kluge A., Beuge P., Greif A. et al. Heavy metals in a tributary of the Elbe River - the mulde system // Heavy metals in the environment / Ed. by R.-D. Wilken, U. Forster, A. Knochel. - Edinburgh: CEP, 1995. - Vol. 2. - P. 87 - 90.

Knauth H.-D., Schwedhelm E., Sturm R. et al. The importance of physical processes on contaminant behavior in estuaries // GKSS Report, Research Centre Geesthacht/Germany, 1989.

Laanbroek H.J., Pfenning N. Oxidation in short-chain fatty acids by sulfate reduction bacteria in freshwater and in marine sediments // Arch. microbiol. - 1981. - Vol. 128, № 3. - P. 330 - 335.

Leinen M., Piasis N. An objective technique for determining end member compositions and for partitioning sediments according to their sources // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1984. - Vol. 48. - P. 47 - 62.

Liber K., Call D. J., Markee T.P. et al. Effects of acid-volatile sulfide on zinc bioavailability and toxicity to benthic macroinvertebrates: A spiced-sediment field experiment // Environ. Toxicol. Chem. - 1996. - Vol. 15. - P. 2113 - 2125.

Loska K., Cebula J., Pelczar J. et al. Use of enrichment, and contamination factors together with geoaccumulation indexes to evaluate the content of Cd, Cu, and Ni in the Rybnik water reservoir in Poland // Water Air Soil Pollut. - 1997. - Vol. 95, № 1 - 4. - P. 347 - 365.

Luoma S., Bryan G. A statistical assessment of the form of trace metals in oxidized estuarine sediments employing chemical extractants // Sci. Total Environ. - 1981. - Vol. 17. - P. 165 - 196.

Luther G.W., Wilk Z., Ryans R.A., Meyerson A.L. On the speciation of metals in the water column of a polluted estuary // Mar. Pollut. Bull. - 1986. - Vol. 17. - P. 535 - 542.

Matteucci G., Frascari F. Fluxes of suspended materials in the North Adriatic Sea (Po prodelta area) // Water Air Soil Pollut. - 1997. - Vol. 99, № 1 - 4. - P. 557 - 572.

Mcbride B.C., Merilees H., Cullen W.R., Pickett W. Anaerobic and aerobic alkylation of arsenic // Organometals and organometalloids / Ed. by F.E. Brinckman, J.M. Bellama. - Washington D.C., 1978. - P. 94 - 115. - (American Chemical Society Symposium Series, № 82).

Meyer J.S., Davidson W., Sundby B. et al. The effects of variable redox potentials, pH, and light on bioavailability in dynamic water-sediment environments // Bioavailability - physical, chemical, and biological interactions / Eds. J. Hamelink, P.F. Landrum, H.L. Bergman, W.H. Benson. - Boca Roton: Lewis Publ., 1993. - P. 155 - 170.

Moore J. M. Inorganic contaminants of surface water: research and monitoring priorities. - N.Y.: Springer-Verlag, 1991. - 366 p.

Moran S.B., Yeats P.A., Balls P.W. On the role of colloids in trace metal solid-solution partitioning in continental shelf waters: a comparison of model results and field data // Continental Shelf Research. - 1996. - Vol. 16, № 3. - P. 397 - 408.

Morel F.M.M., Hering J.G. Principles and applications of aquatic chemistry. - N.Y.: Wiley-Interscience, 1993. - 588 p.

Morfett K., Davison W., Hamilton-Taylor T. // Environ. Geol. Water Sci. - 1988. - Vol. 11, № 1. - P. 107 - 114.

Muller G., Furrer R. Heavy metals in the sediments of the Elbe River 1972-1994 // Heavy metals in the environment / Ed. by R.-D. Wilken, U. Forster, A. Knochel. - Edinburgh: CEP, 1995. - Vol. 2. - P. 83 - 86.

Nedwell D.B., Floodgate G.D. Temperature induced changes in the formation of sulfide in marine sediment // Mar. Biolog. - 1972. - Vol. 14, № 1. - P. 18 - 24.

Negrel P. Multi-element chemistry of Loire estuary sediments: Anthropogenic vs. natural sources // Estuarine Coastal Shelf Sci. - 1997. - Vol. 44, № 4. - P. 395 - 410.

Novotny V. Diffuse (nonpoint) pollution - a political, institutional, and fiscal problem // J. Water Pollut. Control Fed. - 1988. - Vol. 60, № 8. - P. 1404 - 1413.

O'Brien A.K. Presence and distribution of trace elements in New Jersey streambed sediments // J. Amer. Water Resour. Assoc. - 1997. - Vol. 33, № 2. - P. 387 - 403.

Papina T., Leermakers M., Baeyens V. Features of mercury distribution in different fish species from the Scheldt River and the North sea. - Abstracts of 5th International conference "Mercury as a global pollutant", May 23-28, 1999, Rio de Janeiro, Brazil, 1999. - P. 201.

Parkin T.B., Brock T.D. Photosynthetic bacterial production and carbon mineralization in a meromictic lake // Arch. Hydrobiol. - 1981. - Vol. 91, № 3. - P. 366 - 382.

Petersen W., Wallmann K., Pinglin Li et al. Exchange of trace elements at the sediment-water interface during early diagenesis processes // Mar. Freshwater res. - 1995. - Vol. 46. - P. 19 - 26.

Plant J.A., Raiswell R. Principles of environmental geochemistry // Applied environmental geochemistry / Ed. I. Thornton. - London: Academic Press, 1983. - P. 1 - 39.

Postgate J.R. The sulfate-reducing bacteria. - Cambridge: Univ. Press, 1979. - P. 14 - 18.

Prause B., Rehm E., Schulz-Baldes M. The mobilisation of Pb and Cd from contaminated dredge spoil after dumping in the marine environment // Environ. Technol. Letts. - 1985. - Vol. 6. - P. 261 - 266.

Prenzel L. Verlauf und Ursache der Bodenversauerung // Z. Dt Geol Ges. - 1985. - Vol. 136. - P. 293 - 302.

Presley B.T., Kaplan I.R. // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1972. - Vol. 32. - P. 1037 - 1048.

Ramamoortny S., Rust B.R. Heavy metal exchange processes in sediment-water // Environmental Geology. - 1978. - Vol. 2. - P. 165 - 167.

Ramesh A., Sengupta A.K., and Gao Y. A hybrid iron-rich material as heavy metals sorbent // Emerging Technologies in Hazardous Waste Management V / Ed. by D.W. Tedder. - Washington: DC, ACS, 1993. - P. 314 - 319.

Randall C.W., Hoehn R.C., Grizzard T.G. et al. The significance of heavy metals in urban runoff entering the Occoquan reservoir, Virginia // Water Resources Center Bulletin. - 1981. - Vol. 132. - 252 p.

Reddy K.R., Feijtel T.C., Patric W.H. Effect of soil redox conditions on microbial oxidation of organic matter // The role of organic matter in modern agriculture. - 1986. - P. 66 - 71.

Riedel G.F., Sanders J.G., Osman R.W. Biogeochemical control on the flux of trace elements from estuarine sediments: Water column oxygen concentrations and benthic infauna // Estuarine. Coastal. Shelf Sci. - 1997. - Vol. 44, № 1. - P. 23 - 38.

Salomons W. Adsorption processes and hydrodynamic conditions in estuaries // Environ. Technol. Letts. - 1980. - Vol. 1. - P. 356 - 365.

Salomons W., Eysink W. Pathways of mud and particulate trace metal from rivers to the southern North Sea // Holocene marine sedimentation in the North Sea basin / Eds by S.D. Nio, R.T.E. Schuettehnelm, T.C.E. Weering // Spec. Publ. Inter. Assoc. Sedimentologist. - 1981. - Vol. 5. - P. 429 - 450.

Salomons W., Forstner U. Metals in the Hydrocycle. - Berlin: Springer-Verlag, N.Y.: Heidelberg, 1984. - P. 89 - 98.

Salomons W., De Rooij N.N., Kerdijk H. Sediments as a source of contaminants // Ecological effects of in site sediment contaminants. - Hydrobiologia. - 1987. - Vol. 149. - P. 13 - 30.

Salomons W. Biogedynamics of pollutants in soils and sediments / Eds Stigliani. - Berlin: Springer-Verlag, 1995. - 353 p.

Samiullah Yu. Prediction of the environmental fate of chemicals. - London: Elsevier Science Publishers LTD, 1990. - 271 p.

Schnitzer M., Khan S.U. Soil organic matter. - Amsterdam: Elsevier, 1978.

Schoer J., Eggersgluess D. Chemical forms of heavy metals in sediments and suspended matter of Weser, Elbe and Ems Rivers // Transport of carbon and minerals in major world rivers / Eds by E.T. Degens. - Universitaet Hamburg, 1982, SCOPE/UNEP Sonderband. - Vol. 52. - P. 667 - 685.

Sholkovitz E.R. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and sea water // Geochim. Cosmochim. Acta. - 1976. - Vol. 40, № 7. - P. 835 - 845.

- Sholkovitz E.R.** The flocculation of dissolved Fe, Mn, Al, Cu, Ni, Co and Cd during estuarine mixing // *Earth Planet Sci. Lett.* - 1978. - Vol. 41. - P. 77 - 86.
- Sibley P.K., Ankley G.T., Cotter A.M. et al.** Predicting chronic toxicity of sediments spiked with zinc: An evaluation of the acid-volatile sulfide (AVS) model using a life-cycle test with the midge *Chironomus tentans* // *Environ. Toxicol. Chem.* - 1996. - Vol. 15. - P. 2101 - 2112.
- Sillen L.G., Martell A.E.** Stability constants of metal-ion complexes. Supplement № 1, Special publication № 25 // *The chemical society.* - London, 1971. - 865 p.
- Singer P.S.** Influence of dissolved organics on the distribution, transport and fate of heavy metals in aquatic systems // *Fate Pollutants Air and Water Environ. Symp.* - 165th. NAT. Amer. Chem. Soc. Meet. - Philadelphia, 1997. - P. 155 - 182.
- Singh A.K., Hasnain S.I., Banerjee D.K.** Grain size and geochemical partitioning of heavy metals in sediments of the Damodar River - a Tributary of the lower Ganga, India // *Environmental geology.* - 1999. - Vol. 39, № 1. - P. 90 - 98.
- Smith R.L., Klug M. J.** Reduction of sulfur compounds in the sediments of a eutrophic lake basin // *Appl. Environ. Microbiol.* - 1981. - Vol. 41, № 5. - P. 1230 - 1237.
- Smith E.H.** Uptake of heavy metals in batch systems by a recycled iron-bearing material // *Water Res.* - 1996. - Vol. 30, № 10. - P. 2424 - 2434.
- Sposito G.** Trace metals in contaminated waters // *Environ. Sci. Technology.* - 1981. - Vol. 15, № 4. - P. 396 - 403.
- Stell K.F., Wagner G.H.** Trace metal relationships in bottom sediments of freshwater stream the Buffalo River, Arkansas // *J. Sediment. Petrol.* - 1975. - Vol. 45, № 1. - P. 310 - 319.
- Stigliani W.M.** Chemical times bomb: definition, concepts, and examples. - Executive report 16 (CTB basic document). - Luxembourg: IIASA, 1991. - 23 p.
- Stone M., Droppo I.G.** Distribution of lead, copper and zinc in size-fractionated river bed sediment in two agricultural catchments of southern Ontario, Canada // *Environ. Pollut.* - 1996. - Vol. 93, № 3. - P. 353 - 362.
- Stumm W., Morgan J.** *Aquatic chemistry.* - N.Y.: Wiley, 1981. - 345 p.
- Sutherland R.A.** Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii // *Environmental geology.* - 2000. - Vol. 39, № 6. - P. 611 - 627.
- Swift R.S.** Soil organic matter studies. - Vienna: IAEA, 1977. - P. 275 - 281.
- Szefer P., Szefer K., Glasby G.P. et al.** Heavy metal pollution in surficial sediments from the Southern Baltic Sea off Poland // *J. Environ. Sci. Health A Environ.* - 1996. - Vol. 31, № 10. - P. 2723 - 2754.
- Taylor G.I.** The dispersion of matter in turbulent flow, through a pipe. - London: Proc. Roy. Soc., 1954. - Vol. 223. - P. 446 - 468.
- Tessier A., Campbell H.G., Bisson M.** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Anal. Chem.* - 1979. - Vol. 51. - P. 844 - 851.
- Tessier A., Campbell H.G., Bisson M.** Trace metal speciation in the Yamaska and St. Francis Rivers (Quebec) // *Canad. J. Earth Sci.* - 1980. - Vol. 17. - P. 90 - 105.
- Tessier A.** Metal speciation and bioavailability in aquatic systems / Eds D.R. Turner. - London: John Wiley & Sons, 1995.
- Turekian K.K., Wedepohl K.H.** Distribution of elements in some major units of the Earth's crust // *Bull. Soc. Amer.* - 1961. - Vol. 72. - P. 175 - 191.
- Turner A.** Trace-metal partitioning in estuaries: importance of salinity and particle concentration // *Mar. Chem.* - 1996. - Vol. 54. - P. 27 - 39.
- Vahrenkamp H.** Metalle in Lebensprozessen // *Chemie in Unserer Zeit.* - 1979. - Vol. 7. - P. 97 - 105.
- Varshal G.M., Buachidze N.S., Velyukhanova T.K., Chkhetia D.N.** The role of organic matter in mercury cycle // *Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances* / Eds. W. Baeyens, R. Ebinghaus, O. Vasiliev. - Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. - P. 403 - 414.

Vasiliev O.F., Papina T.S., Eyrikh S.S., Sukhenko S.A. Mercury in the Katun river basin: a case study of a naturally polluted system // Global and regional mercury cycles: sources, fluxes and mass balances / *Ibid.* - P. 273 - 284.

Vasiliev O.F., Papina T.S., Pozdnjakov Sh.R. Suspended sediment and associated mercury transport - the case study on the Katun River. Proc. 4 Int. Symp. on river sedimentation, Beijing, China, IRTCES, 1990. - P. 155 - 162.

Villaescusa Celaya J.A., Gutierrez Galindo E.A., Flores Munoz G. Heavy metals in geochemical sediment fractions of the border region between Baja California, Mexico, and California, USA. - *Ciencias Marinas*, 1997. - Vol. 23, № 1. - P. 43 - 70.

Vymazal J. Occurrence and chemistry of zinc in freshwaters - its toxicity and bioaccumulation with respect to algae. Part 1. Occurrence and chemistry of zinc in freshwaters // *Acta Hydrochimica Hydrobiologica*. - 1985. - Vol. 13. - P. 627 - 654.

Wastenchuk D.G. The geochemical controls on arsenic concentrations on southeastern United States Rivers // *Chemical Geology*. - 1979. - Vol. 24. - P. 315 - 325.

Widerlund A. Early diagenetic remobilization of copper in near-shore marine sediments: a quantitative pore-water model // *Mar. Chem.* - 1996. - Vol. 54. - P. 41 - 53.

Wilken R.-D., Fanger H.-U. Ergebnisse der Hochwassermessungen 1993/1994 // *Die Elbe im Spannungsfeld zwischen Ökologie und Ökonomie*. - Stuttgart; Leipzig, 1994. - P. 125 - 135.

Williamson R.B., VanDam L.F., Bell R.G. et al. Heavy metal and suspended sediment fluxes from a contaminated, intertidal inlet (Manukau Harbor, New Zealand) // *Mar. Pollut. Bull.* - 1996. - Vol. 32, № 11. - P. 812 - 822.

Wollast R. The Scheldt Estuary // *Pollution of the North Sea - an assessment* / Eds by W. Salomons, B.L. Bayne, E.K. Dursma, U. Forstner. - Berlin: Springer, 1988. - P. 184 - 193.

Wood J.M. Biological cycles for toxic elements in the environment // *Science*. - 1974. - Vol. 183. - P. 1049 - 1052.

Wood J.M. Biological processes involved in the cycling of elements between soils or sediments and the aqueous environment // *Hydrobiologia*. - 1987. - Vol. 149. - P. 31 - 42.

Yeats P.A., Loring D.H. Dissolved and particulate metal distributions in the St. Lawrence estuary // *Canad. J. Earth Sci.* - 1991. - Vol. 28. - P. 729 - 742.

Zhang J. Geochemistry of trace metals from Chinese River/Estuary systems: An overview // *Estuarine, coastal and shelf sciences*. - 1995. - Vol. 41. - P. 631 - 658.

Zwolsman J.J.G., Van Eck G.T.M. Behavior of trace metals in the Scheldt Estuary, Netherlands // *J. Aquatic Ecol.* - 1993. - Vol. 27. - P. 287 - 300.

Zwolsman J.J.G., Van Eck G.T.M., Burger G. Spatial and temporal distribution of trace metals in sediments from the Scheldt estuary, Southwest Netherlands // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. - 1996. - Vol. 43. - P. 55 - 79.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Глава 1. Основные принятые определения и понятия.....	4
1.1. Классификации металлов.....	4
1.2. Классификация природных вод.....	7
1.2.1. Классификация природных вод по величине минерализации.....	7
1.2.2. Классификация природных вод по химическому составу	8
1.3. Взвешенные вещества и донные отложения	8
1.4. Оценки уровня загрязненности водных объектов	9
Глава 2. Факторы, влияющие на уровень содержания и распределение металлов в системе вода - взвешенное вещество - донные отложения.....	15
2.1. Факторы, влияющие на содержание и формы нахождения металлов в поверхностных водах	15
2.1.1. Тип источника поступления	16
2.1.2. Гидрологический режим реки	16
2.1.3. Химический состав воды	17
2.1.4. Физико-химический состав ВВ (или ДО).....	24
2.2. Факторы, влияющие на концентрацию тяжелых металлов в донных отложениях и взвешенном веществе	26
2.2.1. Влияние рН условий на протекание обменных процессов в системе "донные отложения - поровый раствор"	29
2.2.2. Влияние окислительно-восстановительных условий донных отложений на формы нахождения тяжелых металлов	30
2.2.3. Влияние сульфат-сульфидного равновесия на содержание тяжелых металлов в донных отложениях.....	35
2.2.4. Распределение металлов в системе поровая вода - донные отложения. Сульфат-сульфидное равновесие и биодоступность металлов	37
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	43
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ	45
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	45

Папина Татьяна Савельевна

ТРАНСПОРТ И ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РЯДУ:
ВОДА - ВЗВЕШЕННОЕ ВЕЩЕСТВО -
ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ РЕЧНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Аналитический обзор

Компьютерная верстка выполнена Т.А. Калужной.

Лицензия ИД № 04108 от 27.02.01

Подписано в печать 8.10.2001. Формат 60x84/16.
Бумага писчая. Гарнитура TextBook. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 3,7. Уч.-изд. л. 4,4. Тираж 300 экз.
Заказ N 177.

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15, комн. 407, ЛИСА.
Полиграфический участок ГПНТБ СО РАН. 630200, Новосибирск,
ул. Восход, 15.