

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ИЛОВЫХ ВОД РЕЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ЗОНАХ ТЕХНОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Е.П. Янин

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва
yanin@geokhi.ru

В зонах техногенного загрязнения концентрации многих химических элементов и соединений в иловых водах (особенно техногенных илов) существенно превышают их фоновые уровни в поверхностных (речных) водах. Для большинства ингредиентов наблюдается выраженный градиент их концентрации, направленный из иловых вод в придонные воды. Иловые воды обладают достаточным пулом различных поллютантов, способных при определенных условиях выделяться в поверхностные речные воды и поглощаться гидробионтами, особенно представителями бентоса и прикрепленными макрофитами. Это определяет (даже после прекращения сброса в водные объекты сточных вод) значимость техногенных речных илов как источников вторичного загрязнения водных экосистем. Необходимы дальнейшие исследования геохимических особенностей иловых вод и разработка унифицированных способов их получения, позволяющих максимально избежать изменения геохимических условий, свойственных нативным условиям речной среды.

На необходимость изучения иловых (поровых) вод пресноводных водоемов (озер и рек) в свое время указал В.И. Вернадский. Он даже выделил такие воды в особое семейство – семейство иловых вод – и отметил, что их химические (геохимические) особенности все еще практически не установлены [3]. Ученый также подчеркнул, что ил природных водоемов переполнен жизнью, для иловых вод свойственен резко выраженный коллоидальный характер, придонная вода соприкасается с иловой и находится с ней в непрерывном химическом взаимодействии. Тем не менее наибольшее внимание отечественных специалистов уделялось изучению состава иловых вод донных отложений морей и океанов (см., например, [2, 4, 6–8, 18]). Состав иловых вод речных отложений (как в природных, так и в техногенных условиях) изучен менее полно, хотя попытки его установления предпринимались достаточно давно [14].

Данные о химическом составе иловых вод необходимы, в первую очередь, для а) изучения процессов перераспределения химических элементов и их соединений в речных системах, б) выявления роли техногенных речных илов как вторичных источников загрязнения основной водной массы, в) оценки возможного влияния техногенного загрязнения на гидробионтов, особенно на представителей бентоса, г) адекватной оценки токсичности техногенных илов. В настоящем сообщении систематизируются и обобщаются доступные сведения об особенностях распределения и интенсивности концентрирования химических элементов и их соединений в иловых (поро-

вых) водах речных отложений (особенно техногенных илов), формирующихся в зоне влияния промышленного города. Отметим, что ниже термины «иловые воды» и «поровые воды» используются как синонимы.

Поверхность донных отложений, особенно илов, водных объектов является границей резкой смены окислительно-восстановительных условий и щелочно-кислотного состояния, а также границей зоны аккумуляции химических элементов, участвующих в образовании отложений [11]. В настоящее время выделяют три основных типа геохимических обстановок, свойственных водным системам [13]: 1) окислительная обстановка (кислородные воды), которая характеризуется значениями $Eh +100-150$ мВ, присутствием свободного кислорода и ряда химических элементов в высшей форме своей валентности; 2) переходная окислительно-восстановительная обстановка (глеевые воды), которая отличается величинами $Eh +100-0$ мВ, неустойчивым геохимическим режимом и переменным содержанием сероводорода и кислорода; в этих условиях протекает, в частности, как слабое окисление, так и слабое восстановление ряда металлов; 3) восстановительная обстановка (сероводородные воды) – характеризуется значениями $Eh < 0$. Потенциальная подвижность (миграционная способность) химических элементов в аллювиальной обстановке осадконакопления в значительной мере определяется ее окислительно-восстановительными и кислотно-щелочными условиями (табл. 1).

Таблица 1

Подвижность химических элементов в гипергенных условиях [31]

Подвижность	Условия среды			
	окислительные	кислые	нейтральные до щелочных	восстановительные
Очень высока	Cl, J, Br, S, B	Cl, J, Br, S, B	Cl, J, Br, S, B, Mo, V, U, Se, Re	Cl, J, Br
Высокая	Mo, V, U, Se, Re, Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra, Zn	Mo, V, U, Se, Re, Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Ca, Na, Mg, F, Sr	Ca, Na, Mg, F, Sr, Ra
Средняя	Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au, As, Cd	As, Cd	As, Cd	–
Низкая	Si, P, K, Pb, Rb, Ba, Be, Bi, Sb, Ge, Cs, Tl, Li	Si, P, K, Pb, Li, Rb, Ba, Be, Bi, Sb, Ge, Cs, Tl, Fe, Mn	Si, P, K, Pb, Li, Rb, Ba, Be, Bi, Sb, Ge, Cs, Tl, Fe, Mn	Si, P, K, Fe, Mn
Очень низкая до неподвижной	Fe, Mn, Al, Ti, Sn, Te, W, Nb, Ta, Pt, Cr, Zr, Th, TR	Al, Ti, Sn, Te, W, Nb, Ta, Pt, Cr, Zr, Th, TR	Al, Ti, Sn, W, Nb, Ta, Pt, Cr, Zr, Th, TR, Zn, Cu, Co, Ni, Hg, Ag, Au	Al, Ti, Sn, Te, W, Nb, Ta, Pt, Cr, Zr, Th, TR, S, B, Mo, V, U, Se, Re, Zn, Co, Cu, Ni, Hg, Ag, Au, Li, Rb, Ba, Be, Sb, Ge, Cs, Tl

А.И. Перельман [12] предложил различать следующие три типа илов, формирующихся в природных водоемах:

- 1) Окислительные илы образуются в водных объектах (в том числе, в реках), где господствуют кислородные воды и создаются условия для перемешивания вод.

- 2) Глеевые илы характерны для озер, расположенных во влажном климате, где продуцируется много органики, а сульфатов в водах мало. Здесь развивается восстановительная обстановка без сероводорода (глеевая обстановка), Fe^{3+} и Mn^{4+} восстанавливаются, илы приобретают сизую, зеленоватую, серую, охристо-сизую окраску. В таких илах не хватает кислорода для окисления органических веществ, разложение последних замедляется (типичный пример образующихся в этих условиях отложений – сапропель).

- 3) Сероводородные (сульфидные) илы широко распространены в морях и океанах, в озерах степей и пустынь, где преобладают сульфатные воды, развивается десульфуризация, продуцируется сероводород, образуются сульфиды железа.

В настоящее время в реках освоенных территорий активно формируется новый вид современных русловых отложений – техногенные речные илы, которые с геохимической точки зрения представляют собой неустойчивую физико-химическую систему, способную к активным диагенетическим преобразованиям [20, 24, 25, 27, 28, 51]. Они отличаются от типичного руслового аллювия более высокими содержаниями алевритовых и глинистых частиц, органического вещества (как правило, специфического группового и индивидуального состава), глинозема, закиси железа, оксида кальция, многих химических элементов, особенно тяжелых металлов (Hg, Cd, Pb, Ag, Zn, Sn, Cu, Ni, Cr и др.), а также повышенной карбонатностью, присутствием свободной серы, различных новообразований, характерных минералов (порландита, асбестовых волокон и др.) и техногенных (искусственных) частиц. Именно илы концентрируют основную массу поступающих в реки загрязняющих веществ, уровни содержания которых многократно превышают их фоновые концентрации в природном русловом аллювии, и являются ареной развития интенсивных и протяженных техногенных геохимических аномалий (зон техногенного загрязнения).

Таким образом, в общем случае для речных (природных, естественных) условий наиболее типична окислительная (кислородная) обстановка, значительно реже встречаются (в местах распространения речных илов) глеевая и восстановительная обстановки [26]. В условиях загрязнения в техногенных речных илах, особенно при их значительной вертикальной мощности (более 1,5–2 м), вполне может формироваться глеевая и даже (в определенных случаях) сероводородная обстановка.

Н.М. Страхов указывает на стабильно высокие концентрации в иловой воде различных химических элементов, во много раз превышающих содержания их в воде наддонной (придонной) [15]. Наличие весьма высоких концентраций многих химических веществ в иловой воде, по его мнению, приводит к мысли, что эти вещества находятся в ней в состоянии насыщенных растворов, тогда как в воде наддонной они присутствуют в состоянии более или менее резко выраженного недосыщения. Отмечается также [16], что одной из характерных особенностей иловых вод является неоднородность их состава на небольших расстояниях. Это свидетельствует о существовании неустойчивой физико-химической обстановки в толще донных отложений, особенно в тех, которые обогащены органическим веществом и в которых активно идут процессы перераспределения вещества в результате взаимо-

действия твердой фазы с иловой водой. Особенно существенно химический состав иловых вод меняется на участках водотоков, отличающихся высокими темпами седиментации, что, в частности, очень типично для зон техногенного загрязнения. Накопление химических элементов в иловых водах и их последующая миграция в значительной степени связаны с процессом минерализации органического вещества. Результаты опытов свидетельствуют о том, что прочно- и рыхлосвязанные поровые воды (с содержанием 5%), адсорбирующиеся на поверхности донных отложений, способны поглощать из органоминеральной матрицы последних химические вещества в концентрациях, намного превышающих таковые в поверхностных водах [1]. По мнению [47], потоки химических веществ через границу раздела осадок-вода генерируются путем а) осаждения отложений, б) роста толщины слоя осадок-поровая вода, происходящего в процессе осаждения, в) диффузии в поровых водах. Для различных химических веществ относительная важность каждого из трех потоков зависит от природы и типа химических реакций между твердым веществом и раствором. Когда поглощение или адсорбция из раствора сильные, поток твердых веществ обычно преобладает над двумя другими видами транспорта. Когда скорость седиментации медленная, диффузионные потоки (при условии наличия градиентов концентрации) могут быть основным транспортным механизмом вверх или вниз по границе раздела осадок-вода.

На практике для выделения иловых (поровых) вод из донных отложений используют следующие основные способы [2, 5, 11, 16, 18, 32]: 1) отжимание (отжатие, отпрессование) при небольших давлениях, создающихся винтовым или небольшим гидравлическим прессом (так называемое простое отжатие), 2) отжимание при высоких давлениях (используются специальные приборы для отпрессования растворов), 3) отсасывание на воронке типа Бюхнера (с применением водоструйного насоса или вакуумного насоса) через фильтры, 4) отжимание под давлением газа, 5) методы центрифугирования (низко- и высокоскоростные). В табл. 2 дается сравнительная характеристика достоинств и недостатков некоторых способов выделения поровых вод из отложений.

В литературе отмечается, что многие способы получения поровых вод не учитывают возможные химические превращения загрязняющих веществ, представляющих потенциальную экологическую опасность, которые происходят во время отбора проб отложений и при последующем извлечении поровой воды [44]. В частности, в специальных руководства Агентства по охране окружающей среды США подчеркивается, что необходимо поддерживать так называемую целостность проб иловых вод, особенно отбираемых из анаэробной (и глеевой) среды путем минимизации воздействия на них атмосферного воздуха. Действительно, важность предотвращения атмосферного воздействия с целью минимизации возможных геохимических изменений во время отбора, получения и обработки образцов иловых вод очевидна. Хорошо известно, что некоторые химические элементы (особенно железо и марганец) растворяются в восстановительных средах (например, путем восстановления бактериями). Воздействие кислорода воздуха может привести к активизации окислительно-восстановительных реакций, которые способны повлиять на токсичность и биодоступность микроэлементов, вызвать осаждение менее растворимых окисленных частиц и повысить адсорбцию растворенных микроэлементов аморфными оксидами/гидроксидами железа и марганца. И наоборот, воздействие на отложения атмосферного кислорода может привести к растворению неко-

торых микроэлементов (например, мышьяка, кадмия, меди, свинца, никеля и цинка), которые в естественных анаэробных условиях присутствуют в отложениях в виде относительно нерастворимых сульфидных соединений.

Таблица 2

Плюсы и минусы различных способов выделения поровой воды из отложений [37]

Способ	Плюсы	Минусы
Центрифугирование	<ol style="list-style-type: none"> 1. Минимизирует контакт с поверхностями по сравнению с другими методами, тем самым сводя к минимуму адсорбционную потерю загрязняющих веществ. 2. Извлекается большая часть поровой воды из глинисто-илистых отложений. 3. Путем повторного центрифугирования супернатанта (или путем центрифугирования поровой воды, извлеченной другими методами), большинство взвешенных твердых частиц размером более 0,45 мкм могут быть удалены из воды 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Дает малое количество поровой воды из песчаных отложений. 2. При обработке глинисто-илистых отложений требуется тщательная очистка используемых центрифужных пробирок, что усложняет и удлинняет процесс получения проб иловых вод. Одноразовое использование пробирок заметно увеличивает стоимость процесса. 3. Не может быть легко выполнен в поле. 4. Самая дорогая техника (с точки зрения начальной стоимости оборудования).
Отсасывание под вакуумом	<ol style="list-style-type: none"> 1. Самый дешевый способ с точки зрения стоимости оборудования. 2. Все материалы являются одноразовыми, что минимизирует затраты на очистку и уменьшает вероятность перекрестного загрязнения образца. 3. Может быть легко применен в поле. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Наименее удачный метод удаления из поровой воды частиц размером более 0,45 мкм. 2. Извлечение поровой воды из образцов глины может потребовать очень много времени.
Извлечение давлением	<ol style="list-style-type: none"> 1. Может извлекать большую часть поровой воды из образцов отложений любого гранулометрического состава. Лучший метод для максимизация количества получаемой поровой воды из небольших проб отложений, особенно с большим разнообразием их текстур. 2. Наиболее успешен для удаления взвешенных твердых частиц размером более 0,45 мкм. 3. Может быть легко применен в поле. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Извлечение поровой воды из глинистых отложений требует большего времени, нежели центрифугированием. 2. Требуется больше начальных затрат на запуск, чем способ отсасывания, но в долгосрочной перспективе может быть особенно эффективным при выполнении крупномасштабных программ. 3. Гидрофобные поллютанты могут в большом количестве сорбироваться фильтром и другими поверхностями (по сравнению с центрифугированием).

Авторами [9] был сопряженно изучен состав иловых вод русловых (пильных) отложений и речных (придонных) вод некоторых рек центральных районов Европейской части нашей страны. В данном случае поровые растворы от твердой фазы отделялись способом центрифугирования, который основан на разделении неоднородных систем по удельному весу центробежными силами. Он достаточно широко используется при получении растворов из очень влажных илов и, как считается, позволяет легко отделить так называемую рыхлосвязанную воду [11, 16]. Можно обоснованно предположить, что именно с этой водой и связана наиболее активная и доступная для миграции часть различных химических веществ, присутствующих в общей массе нативных отложений (особенно илов). Прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что в илах повсеместно формируется восстановительная обстановка [9] (табл. 3). Это во многом отражается на общем (ионном) состав иловых вод. Так, содержание сульфатов в иловых водах по сравнению с речными (придонными) водами снижалось до 2–4 мг/л при их концентрации в 50–80 мг/л в придонных водах, а содержание ионов гидрокарбонатов, наоборот, заметно увеличивалось. В иловых водах возрастали также концентрации калия. Уменьшение концентраций сульфат-ионов при увеличении содержания гидрокарбонатов авторы цитируемой работы объясняют деятельностью сульфатредуцирующих бактерий, которые восстанавливают сульфаты в анаэробной среде до сероводорода, разлагая при этом органическое вещество. Образующийся при восстановлении сульфатов сероводород, по-видимому, связывается присутствующим в речных илах железом. Повышенное содержание калия в иловых водах может объясняться переходом его в растворенное состояние при разложении органического вещества, а также десорбцией из твердых частиц.

Таблица 3

Значения pH и Eh и содержание ионов в речных придонных (I) и иловых (II) водах, мг/л [9]

Место отбора проб	Вода	pH	Eh	Na ⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
р. Москва выше Лыткарино	I	7,2	+200	36,3	7,0	195,3	54,0
	II	7,1	-75	39,5	12,9	408,8	3,9
р. Москва ниже Воскресенска	I	7,2	+225	51,6	8,5	207,5	62,0
	II	6,4	-70	40,0	11,7	305,0	3,7
р. Ока ниже Каширы	I	8,2	+155	12,1	3,9	248,9	55,0
	II	7,1	-90	16,1	16,0	335,6	2,0
р. Каширка, устье	I	7,4	+230	25,4	6,2	268,5	84,8
	II	7,1	-85	16,9	15,7	360,0	2,0

Во всех изученных случаях иловые воды (по сравнению с речными) отличались более высокими концентрациями марганца, меди и цинка (табл. 4), что авторы объясняют разложением органического вещества, обогащенного этими элементами, и определенным увеличением кислотности среды (способствующего растворению металлов). Восстановительная среда, образующаяся при разложении органического вещества, и снижение значений показателя pH способствуют восстановлению и растворению марганца и железа; вместе с ними в раствор переходят сорбированные на гидроксидах медь и цинк.

Отношение Zn/Mn и Cu/Mn в речной воде отличаются от таких же отношений в иловой воде на два порядка (табл. 5), что, очевидно, связано с окислительной обстановкой в речной воде, благодаря которой марганец переходит в малорастворимую окисленную форму. В иловой воде отношения Cu/Mn и Zn/Mn имеют значения, близкие к их величинам в золе водных растений и почвах изученных районов. Данный факт авторами цитируемой работы объясняется восстановительными реакциями, происходящими в речных илах. Накопление химических элементов в иловых водах может в дальнейшем привести к вторичному поступлению их в придонные воды в результате диффузии.

Таблица 4

Химические элементы в придонных (I) и иловых (II) водах, мкг/л [9]

Место отбора проб	Вода	Mn	Cu	Zn
р. Москва, исток	I	70	10	72
	II	12100	50	100
р. Москва выше Лыткарино	I	50	26	70
	II	730	50	170
р. Москва ниже Воскресенска	I	10	26	105
	II	900	50	1010
р. Ока ниже Каширы	I	14	24	50
	II	330	65	60
р. Каширка, устье	I	10	23	60
	II	840	50	80

Таблица 5

Величины отношений химических элементов в различных компонентах [9]

Компонент	Cu/Zn	Cu/Mn	Zn/Mn
Речная вода	0,36	0,82	2,2
Иловая вода	0,41	0,02	0,05
Зола водных растений	0,7	0,04	0,02
Почвы Московской области	0,4	0,009	0,04

Иловые воды, характерные для донных отложений рек Конкорд (шт. Массачусетс, США) и Ньюс (шт. Северная Каролина, США), отличались более высокими (в несколько раз) концентрациями кремнезема и хлоридов и пониженными значениями рН по сравнению с речными (поверхностными) водами, находящимися в равновесии с атмосферой [46]. Максимальные содержания кремнезема в иловых водах наблюдались в речных отложениях на глубине 6 см или непосредственно ниже границы отложения/вода (табл. 6). По мнению автора цитируемой статьи, высокие концентрации кремнезема и низкие значения рН обуславливались разложением органического вещества; высокие содержания хлоридов в иловых водах связывались с их эвапорацией из почвенных растворов. Авторами [30] установлено, что поровые воды продольных русловых баров, сложенных гравием, являются источниками поступления в основной водный поток соединений азота и фосфора.

Кремнезем и хлориды в поровых водах речных отложений, мг/л [46]

Вода	SiO ₂	Хлориды	pH
	р. Конкорд, сентябрь 1965 г.		
Поверхностная	3,70	44	6,8
Иловая, 2–8 см	6,70	134	6,4
Иловая, 8–14 см	21,4	252	5,5
Иловая, 14–20 см	22,3	267	5,4
Иловая, 20–28 см	24,1	264	5,4
	р. Конкорд, январь 1966 г.		
Поверхностная	8,28	50	7,0
Иловая, 2–8 см	8,35	103	6,8
Иловая, 8–14 см	10,8	243	6,2
Иловая, 14–20 см	14,3	288	5,7
Иловая, 20–28 см	14,9	297	5,8
	р. Neuse, июнь 1965 г.		
Поверхностная	18,2	39	6,9
Иловая, 2–8 см	19,1	98	6,1
Иловая, 8–14 см	39,7	226	5,9
Отложения, 14–20 см	39,0	231	5,9

В статье [38] приводятся результаты изучения распределения тяжелых металлов в донных отложениях и иловых водах нижнего участка (эстурия) р. Банг Паконг – основной реки на восточном побережье Таиланда, испытывающей интенсивное техногенное воздействие. Образцы отложений (в виде керна) были получены с использованием предварительно очищенных труб из ПВХ. Керны немедленно запечатывались с обоих концов пластиковыми листами. В лаборатории они разрезались в азотной атмосфере с помощью пластикового ножа интервалами в 3 см до глубины 10 см и на 5 см ниже этой глубины. Для выделения иловых вод эти секции отложений центрифугировались (в течение 20 мин., 15000 об/мин, температура 5°С). Затем полученные иловые воды фильтровались через мембранные фильтры (с диаметром пор 0,4 мкм). Определения металлов (Fe, Mn, Cu, Pb, Zn, Cd, Cr и Ni) в иловых водах осуществлялось атомно-абсорбционным методом. Установлено, что концентрации Fe и Mn в поровых водах увеличивались с глубиной. Это, как считают авторы, может быть связано с рециркуляцией металлов (в ходе вторичных, диагенетических преобразований) между твердой минеральной фазой и поровыми растворами. Концентрации растворенных Cu, Pb и Zn в поровых водах увеличивались вблизи границы раздела твердый осадок-вода, что является следствием восстановления оксидов Fe и Mn. Для поровых вод верхних слоев отложений, содержащих кислород, наблюдалось снижение концентраций растворенных форм меди и свинца, что может быть связано с образованием оксидов железа и марганца и (или) с сорбцией металлов органическим веществом. Результаты химического сепарирования отложений показали также, что восстанавливаемая форма нахождения играет важную роль в переносе Cu, Pb и Zn между твердой и водной фазами. Напротив, концентрации растворенных форм Cr и Ni в поровых водах увеличивались с глубиной, что является результатом их фиксации оксидами Fe и Mn в зоне окисления и высвобождения во время раннего диагенеза в более глубоких частях отложений. Авторы, основываясь

на известных в литературе данных, считают, что различные реакции, происходящие в твердой фазе отложений, могут оказывать значительное влияние на иловые растворы, поэтому последние являются чувствительным индикатором ранних диагенетических изменений, происходящих в твердой фазе. Изученные металлы авторы разделили на три группы. Так, элементами группы А (Cu, Pb и Zn) были обогащены верхние части кернов (отложений), тогда как элементы группы В (Cr и Ni) характеризовались ростом их уровней с глубиной (т. е. вниз по профилю отложений). В зоне окисления элементы обеих групп имели более низкую концентрацию из-за (как уже отмечено выше) разрушения оксидов Fe и Mn и/или сорбции органическим веществом. Наличие подповерхностных максимумов для элементов группы А можно объяснить их выделением при восстановлении оксидов Fe/Mn. Более высокие концентрации металлов в верхнем слое отложений (относительно более глубоких их слоев) может являться как результатом недавнего антропогенного воздействия, так и следствием диагенеза отложений. Модель для описания распределения элементов (группы А и В) приведена на рис. 1.

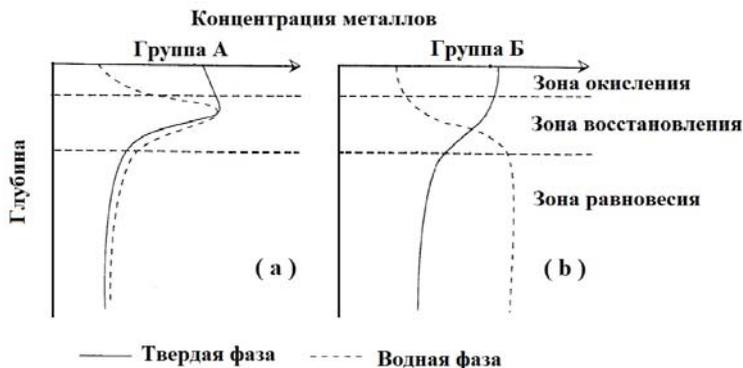


Рис. 1. Модель диагенеза металлов в устьевых отложениях; (а) и (б) схематическое представление вертикального распределения растворенной и твердой фаз металлов групп А (Cu, Pb и Zn) и В (Cr и Ni) [38].

Третья группа – группа В – представлена только кадмием, концентрации которого в целом отличаются незначительными изменениями вниз по толще отложений. Хотя большая часть кадмия (от валового содержания) была обнаружена в восстановительной фазе, она не демонстрировала связи вертикального распределения ее содержания с поведением элементов группы А. Это, по мнению авторов, связано, вероятно, с чрезвычайно низкими концентрациями кадмия в поровых водах.

Изучение состава поровых вод донных отложений проток дельты р. Селенга показало, что в зависимости от окислительно-восстановительной обстановки, характер которой определяется сезоном года, в поровых водах происходит определенная дифференциация металлов [17]. Так, обнаружено, что в зимний период в поровых водах в более высоких концентрациях присутствовали медь, кадмий, свинец и хром. В открытый (теплый) период в

поровых водах более активно концентрировались железо, марганец, цинк. В данном случае поровые воды получали центрифугированием.

Автором этих строк в летнюю межень были выполнены исследования состава иловых вод донных отложений р. Пахры, правого притока р. Москвы, в зоне влияния г. Подольска – крупного промышленного центра Московской области. Важную роль в водном питании Пахры играют промышленно-бытовые сточные воды, существенная часть которых поступает в реку с очистных сооружений г. Подольска по ручью Черному. Пробы русловых отложений (слой 0–30 см) отбирались на следующих участках русла р. Пахры: I – выше г. Подольска (местный фон), II – устье руч. Черного, III и IV – соответственно 0,5 и 5 км ниже устья руч. Черного (рис. 2). Отбор проб осуществлялся с помощью бура ТБГ-1 в белые пластиковые емкости. В пределах участка IV дополнительно были (с шагом в 1,5–2 м) отобраны 5 проб отложений с целью установления неоднородности распределения химических элементов в иловых водах на небольшом отрезке русла реки. Иловые воды (из отобранных проб) выделялись с помощью центрифуги (при скорости 8000 оборотов в минуту в течение ~ 15 мин.), затем фильтровались через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм. Пробы речных вод из придонного слоя (поверхностные воды) отбирались с помощью батометра-бутылки в белые пластмассовые емкости, также фильтровались через указанные фильтры.

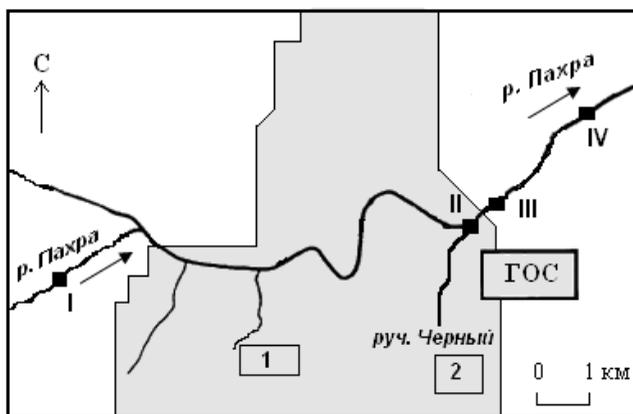


Рис. 2. Схема расположения участков исследования р. Пахра в зоне влияния г. Подольска. 1–2 – основные промышленные зоны; ГОС – очистные сооружения; I–IV – участки отбора проб; тоном выделена промышленно-урбанизированная территория.

Выше г. Подольска (участок I) русло Пахры выстлано разнозернистыми песками, состав которых близок составу фонового аллювия (табл. 7). Техногенные илы, формирующиеся в русле Пахры ниже места сброса сточных вод, характеризуются своеобразным химическим составом и высокими валовыми содержаниями тяжелых металлов, превышающими как региональный, так и местный фон. В частности, в техногенных илах р. Пахры на уча-

стке ниже сброса сточных вод концентрации ртути и серебра в сотни раз выше фона, кадмия, индия, меди, никеля, свинца, олова, сурьмы и селена – в десятки раз [22, 51].

Концентрации аммонийного азота, железа, алюминия и марганца в иловых водах были заметно выше, нежели их уровни в придонных водах (табл. 8). Максимальные содержания указанных ингредиентов (как в иловых, так и в придонных водах) характерны для участков II–IV, расположенных ниже места сброса сточных вод, где в русле реки широко развиты техногенные илы, содержащие значительные количества аморфного вещества и обогащенные органическим веществом [27, 51]. Обогащенность иловых вод на этих участках указанными элементами и аммонийным азотом вполне может быть обусловлена разложением органического и трансформацией аморфного вещества, определенную роль может играть и некоторое увеличение кислотности среды осадкообразования. Иная картина распределения наблюдалась для нитратов и нитритов – их содержания в поверхностных (придонных) водах были стабильно выше уровней в иловых водах. Это, очевидно, закономерно, поскольку основным (и относительно постоянным во времени) источником поступления этих достаточно устойчивых (с химической точки зрения) компонентов в реки являются сточные воды, что обеспечивает их стабильно высокие концентрации в речных водах, особенно в ближней зоне техногенного воздействия.

Данные о распределении химических элементов, приводимые в табл. 9 и 10, свидетельствуют о том, что практически всегда их концентрации были (часто существенно, в несколько раз) выше в иловых водах, нежели в поверхностных (придонных) речных водах. Максимальные содержания характерны для участков реки ниже сброса сточных вод, т. е. для зоны наиболее активного техногенного осадкообразования (здесь техногенные илы развиты на значительной части площади русла, нередко достигая вертикальной мощности до 0,5–1 м).

Таблица 7

Химический состав донных отложений р. Пахры

Компоненты	Участки реки [22, 27]		Фон в реках Московской области [22]
	I (разнозернистые пески)	III (техногенный ил)	
SiO ₂	77,03	61,70	78,50
TiO ₂	0,43	0,38	0,48
Al ₂ O ₃	5,74	8,63	4,52
FeO+Fe ₂ O ₃	2,43	4,90	2,62
MnO	0,06	0,02	0,07
MgO	1,12	0,66	1,26
CaO	4,30	6,08	3,17
Na ₂ O	0,77	0,68	0,72
K ₂ O	1,73	1,62	1,60
P ₂ O ₅	0,25	0,58	0,26
H ₂ O ⁻	0,65	0,96	0,83
H ₂ O ⁺	2,58	3,72	2,88
S _{общая}	0,01	0,18	< 0,01
ППП *	1,88	10,88	2,16
CO ₂	3,37	3,18	2,05

* Потери при прокаливании

Таблица 8

Химический состав иловых (а) и поверхностных (б) вод, мг/л

Уча- сток	NH ₄ ⁺		NO ₂ ⁻		NO ₃ ⁻		Fe		Al		Mn	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
I	3,0	0,8	0,06	0,30	0,8	2,0	1,6	0,28	1,55	0,37	0,40	0,08
II	10,5	9	0,30	0,30	0,5	1,0	0,6	0,6	10,1	0,73	0,40	0,07
III	21,0	15	0,30	1,20	1,2	3,2	1,4	0,7	1,55	0,86	0,40	0,05
IV	7,5	4,9	0,50	1,20	0,8	8,1	0,7	0,11	2,56	0,43	0,42	0,04
Фон*	0,88		0,08		1,33		0,21		0,05		0,03	

* Здесь и в табл. 9–11 фон – для речных (поверхностных) вод Московской области [21].

Таблица 9

Химические элементы в иловых (а) и поверхностных (б) водах, мг/л

Уча- сток	Ti		V		Cr		Ni		Cu		Zn	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
I	36	10	4,3	3,6	26	9,2	10	5	9	6	18	15
II	280	20	42,5	11,0	31	31	83	54	16	12	56	36
III	48	18	6,8	2,7	19,2	8	40	36	38	13	180	25
IV	45	12	10,5	3,4	36	13,2	31	12	46	12	62	15
Фон	6,48		1,38		1,25		2,5		7,6		28,5	

Таблица 10

Химические элементы в иловых (I) и поверхностных (II) водах, мг/л

Уча- сток	Y		Mo		Ag		Cd		Sn		Ba		Pb	
	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б	а	б
I	2	0,50	0,50	0,23	0,17	0,2	0,15	–	–	90	43	9	2	
II	19,1	2,20	0,96	0,44	0,30	–	–	14	1,1	189	130	400	19	
III	14,8	0,64	0,75	0,42	0,27	3,6	1,0	12	0,8	160	48	60	8,3	
IV	17,8	0,60	0,55	0,34	0,14	1,3	1,0	8	0,9	213	108	48	3,7	
Фон	0,8	0,5	0,25	0,13	0,5	24,1	2,2							

Таблица 11

Химический состав иловых вод в пределах участка опробования IV

Проба	мг/л		мкг/л					
	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Cu	Pb	Fe	Mn	Al	V
1	60	0,8	26	115	340	615	984	6,6
2	15	0,6	48	53	500	248	434	2,5
3	10,5	1,2	62	12	240	920	1725	8,3
4	3	0,8	32	27	680	178	7676	4,4
5	3	0,5	60	32	1700	150	1972	30,6
Интервал	3–60	0,5–1,2	26–62	12–115	240–1700	150–920	434–7676	4,4–30,6
Фон	880	1330	7,6	2,2	210	30	50	1,38

В целом иловые воды в зоне техногенного характеризуются резко выраженным неоднородным распределением химических элементов и их соединений даже в пределах небольших по площади участков русла (табл. 11). Это, как уже отмечалось выше, является отражением существования неустойчивой физико-химической обстановки в донных отложениях, особенно в техногенных илах, в которых, судя по всему, активно идут процессы перераспределения вещества в результате взаимодействия твердой фазы с иловой водой. Важно отметить, что, во-первых, практически всегда для большинства элементов наблюдается относительно резко выраженный градиент их концентрации, направленный из иловых вод в придонные воды, вторых, как следует из данных табл. 8–11, уровни содержания химических элементов и соединений азота в иловых водах в зоне техногенного воздействия практически всегда превышают (часто существенно) местный фон (участок выше города) и региональный фон (фон для рек Московской области), в-третьих, иловые воды в зонах загрязнения характеризуются заметным запасом химических элементов и их соединений, способных при определенных условиях выделяться в придонные (поверхностные) речные воды и включаться в биогеохимические цепи, т. е. в прогнозе техногенные илы являются достаточно длительным источником вторичного загрязнения речной среды (речной экосистемы). Существующие тенденции изменения условий окружающей среды могут еще более интенсифицировать процессы высвобождения поллютантов из илов в водную толщу [23].

Сопряженное изучение распределения ртути в техногенных илах, речных и иловых водах р. Нуры (Центральный Казахстан), русло которой в период исследований было в значительной степени сложено техногенными илами (мощностью до 2 м и более) с очень высокими концентрациями указанного металла, что являлось следствием влияния расположенного тогда в г. Темиртау завода по производству ацетальдегида, показало следующие (табл. 12). Прежде всего, техногенные илы отличаются экстремально высокими концентрациями ртути на всем изученном отрезке реки. Концентрации ртути в иловой воде на всем протяжении изученного отрезка реки были стабильно выше, нежели в речных (поверхностных) водах, многократно превышая фоновое содержание. По всей видимости, в пределах слоя на границе вода/ил существует постоянный градиент концентрации растворенных форм ртути, направленный из отложений в воду. При этом фиксируется прямая зависимость уровня содержания ртути в иловой воде от ее концентрации в техногенных илах.

Таблица 12

Ртуть в техногенных илах, иловых и поверхностных водах р. Нуры [19]

Место отбора проб ниже сброса сточных вод, км	Вода, мкг/л*		Техногенные илы, мг/кг
	иловая	поверхностная	
1,5	4,9	4,0	500
9	2,7	1,1	100
17	2,6	1,9	78
31	0,65	0,5	33
Фоновый участок	0,08	0,08	0,0044 (русловой аллювий)

* Иловые воды отделялись центрифугированием и фильтровались (как и поверхностные воды) через мембранные фильтры с диаметром ~ 0,45 мкм.

Не исключено, что иловые воды являются той средой, в которой достаточно активно идут процессы бактериального метилирования ртути [35]. Так, авторы [39], выполнившие исследования распределения общей ртути и метилртути в донных отложениях на участке р. Св. Лаврентия (провинция Онтарио, Канада), интенсивно загрязнявшегося в свое время этим металлом (целлюлозно-бумажный комбинат и хлорно-щелочное предприятие), пришли к заключению, что речные отложения являются наиболее вероятным современным источником метилртути для биоты и речной системой. По мнению авторов цитируемой статьи, диффузионный поток ртути из загрязненных отложений в вышележащую воду невелик по сравнению с потоком ртути, связанной с частицами, поступающими в донные отложения. Тем не менее они высказали предположение, что бескислородные (т. е. глеевые) речные отложения, по-видимому, обеспечивают среду, способствующую метилированию ртути, а растворенная метилртуть из иловых вод может поступать в основную водную толщу водотока. В свою очередь, воздействие на бентические организмы этой биодоступной формы ртути, присутствующей в поровых водах, может привести к поглощению и соответствующим неблагоприятным биологическим эффектам. По предположению [41], в верхнем слое отложений с невысоким содержанием ртути могут протекать процессы окислительного деметилирования, скорость которых возрастает при увеличении минерализации поровой воды.

В поровых водах отложений нижних участков долины р. Эск (северо-запад Англии) были установлены значимые концентрации растворенного плутония, причем их значения (уровни) заметно изменялись в течение года [48]. Так, наиболее низкие уровни плутония наблюдались в летние месяцы, когда в поровых водах отмечались особенно высокие концентрации железа и марганца. Динамика концентраций плутония в поровых водах, по мнению авторов цитируемой статьи, обусловлена сезонными изменениями окислительно-восстановительных процессов (на участке засоленных маршевых отложений) и интенсивностью процессов комплексообразования с растворенным органическим веществом (на участке активного разложения органического вещества).

Есть сведения, указывающие на высокую положительную корреляцию между содержанием тяжелых металлов в иловых водах и их уровнями в бентосных гидробионтах, что свидетельствует о высокой биодоступности содержащихся в донных отложениях и особенно, судя по всему, в поровых (иловых) водах химических элементов [32, 40, 43]. Это, в частности, косвенно подтверждается данными табл. 13, свидетельствующие о прямой связи уровней содержания ртути в техногенных илах и роголистнике погруженном. По данным С.И. Козловой [10], основной транспорт ртути в прикрепленные макрофиты идет через их проводящие органы, т. е. в результате ее извлечения из донных отложений (в первую очередь, очевидно, из иловых вод), поглощение ртути растениями непосредственно из основной (поверхностной) водной массы существенно менее значительное.

В работе [52] приводятся данные о распределении 16 приоритетных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в донных отложениях и поровых водах верховьев р. Хуанхэ в зоне влияния г. Ланьчжоу (промышленный город с населением 3,14 млн. чел.). Здесь летом 2005 г. были отобраны 14 проб образцов донных отложений. Пробы отложений (слой 0–20 см) отбирались из русла реки (рядом с берегом) с помощью грейферного пробоотборника из нержавеющей стали и помещались в стеклянные бутылки с крышками с тефлоновым покрытием. Иловые воды выделялись мето-

дом центрифугирования. Качественный состав ПАУ в поровых водах в основном соответствовал таковому в донных отложениях (табл. 14). Общие уровни содержания ПАУ в отложениях положительно коррелировали с содержанием илстых и особенно глинистых ($R^2 = 0,756$) частиц. Концентрации общих ПАУ в поровых водах варьировались от 48,2 до 206 мкг/л. Наиболее распространенным соединением в поровой воде был индено[1,2,3-*cd*]пирен, среднее содержание которого составило 42,9 мкг/л. Результаты исследования свидетельствуют о наличии определенной тенденции поступления ПАУ из донных отложений в поровую воду, т. е. указывают на то, что отложения, могут быть источником загрязнения водной экосистемы этими соединениями.

Таблица 13

Накопление ртути в роголистнике погруженном и техногенных илах р. Нуры [19]

Место отбора проб ниже сброса сточных вод, км	Роголистник погруженный, мг/кг сухой массы	Техногенные илы, мг/кг сухой массы
4	11,5	350
18	1,4	100
43	0,34	25
Фоновый участок реки	0,05	0,044

Таблица 14

Концентрация 16 приоритетных ПАУ в донных отложениях и поровых водах р. Хуанхэ в зоне влияния г. Ланьчжоу [52]

ПАУ*	Отложения ($n = 14$), нг/г			Поровые воды ($n = 11$), мкг/л		
	интервал	среднее	S. D.	интервал	среднее	S.D.
Nap	15,9–571	127	147	2,27–60,8	17,3	17,1
Acy	8,24–58,1	20,4	15,3	0,81–3,79	1,71	0,94
Ace	0,35–1,32	0,68	0,26	0,05–0,27	0,12	0,07
Fl	2,35–21,7	8,12	5,89	0,30–1,96	0,96	0,57
Phe	15,7–248	79,6	65,2	1,12–7,62	3,60	2,25
Ant	35,9–716	269	219	3,18–70,6	28,6	25,1
Flu	27,2–191	95,1	55,2	0,64–3,79	2,26	1,21
Pyr	18,5–169	75,5	47,1	0,69–5,05	2,89	1,60
BaA	13,4–161	66,1	51,0	0,47–5,74	2,07	1,61
Chr	14,8–138	62,0	42,8	0,74–14,1	4,75	3,88
BbF	19,7–114	57,1	32,1	1,73–5,60	3,50	1,54
BkF	10,7–142	71,3	48,5	3,00–13,3	5,76	3,05
BaP	59,3–180	111	33,7	1,16–3,90	2,05	0,99
DBA	8,83–52,1	26,4	13,9	0,74–5,34	2,17	1,33
InP	68,6–594	324	168	16,9–85,6	42,9	22,1
BgP	4,42–51,0	21,3	14,7	1,05–5,33	2,30	1,26
Сумма	464–2621	1415	726	48,2–206	123	57,4

* ПАУ: Nap – нафталин, Асу – аценафтилен, Асе – аценафтен, Fl – фторсодержащие, Phe – фенантрен, Ant – антрацен, Flu – флюорантен, Pyr – пирен, BaA – бенз(а)антрацен, Chr – хризен, BbF – бензо(б)флюорантен, BkF – бензо(к)флюорантен, BaP – бенз(а)пирен, InP – индено[1,2,3-*cd*]пирен, DBA – дибензо(а, h)антрацен, BgP – бенз(ghi)пирилен.

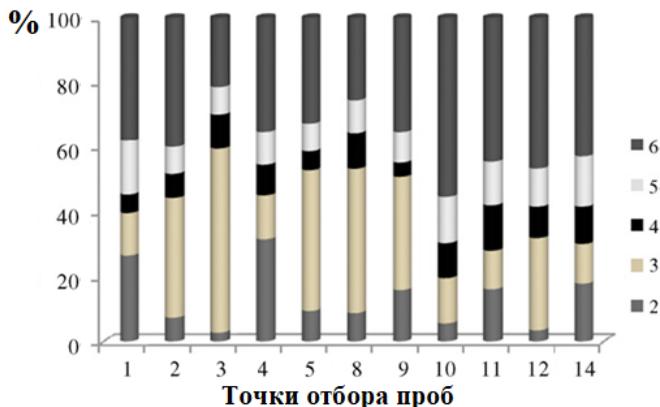


Рис. 3. Относительное содержание ПАУ с разным числом колец в иловых водах.

ПАУ с 2 кольцами включают нафталин, с 3-мя – аценафтилен, аценафтен, фторсодержащие, фенантрен и антрацен, с 4-мя – флуорантен, пирен, бенз(а)антрацен, и хризен, с 5-ю – бензо(б)флуорантен, бензо(к)флуорантен, бенз(а)пирен и дибензо(а,h)антрацен, с 6-ю кольцами – индено[1,2,3-сd]пирен и бенз(ghi)пирен [52].

Установлено, что в поровых (иловых) водах доминировали ПАУ с 6 и 3 кольцами (37,9 и 28,1% от суммы ПАУ соответственно); ПАУ с 2, 4 и 5 кольцами в среднем составляли 13,1%, 9,4% и 11,5% от общего количества ПАУ в среднем соответственно (рис. 3).

Особое значение знание химического состава иловых вод имеет для установления степени токсичности техногенных илов [29]. В последние годы для оценки степени токсичности речных отложений, формирующихся в зонах техногенного загрязнения, для различных видов водных организмов все чаще рекомендуется проводить прямое тестирование именно иловых вод [32, 33, 42]. Так, зоне влияния муниципальной станции очистки сточных вод и крупной птицефабрики в иловых водах р. Покомок, впадающей в Чесапикский залив, обнаружены повышенные концентрации цинка, свинца, меди, кадмия и мышьяка [45]. Токсичность иловых вод, пробы которых были отобраны с трех горизонтов отложений (0–7,7; 7,8–15,4 и 15,5–23,1 см), оценивалась различными методами биотестирования. Установлено, что токсичность снижалась с увеличением глубины (слоя отбора проб отложений) на каждом участке отбора проб и с удалением от наиболее загрязненного участка вверх и вниз по течению. В работе [36] приведены результаты оценки токсичности донных отложений (методом биотестирования иловых вод с использованием амфипод и дафнид) водотоков, дренирующих районы добычи свинца и цинка в юго-восточной части Миссури. Установлено, что токсические эффекты в значительной степени коррелировали с концентрациями металлов (никеля, цинка, кадмия и свинца) в поровых водах. В другом исследовании результаты экспериментов показали, что для олигохет наиболее доступными являлись растворенные ионы Cd, Cu, Ni, Pb и Zn, присутствующие в придонных, а не в поровых водах [50].

В последнее время особое внимание обращается на необходимость унификации способов получения иловых вод и интерпретации получаемых данных [44]. Особо отмечается, что все еще отсутствуют адекватные критерии (экологические нормативы), по которым можно было бы оценить уровень содержания (уровень опасности) различных химических веществ и их соединений в иловых водах. Кроме того, способы получения поровой воды все еще не стандартизированы, а наиболее широко применяемые из них не исключают вероятности различных геохимических превращений, вызванных, например, атмосферным воздействием на пробу отложений и иловой воды. Справедливо считается, что данные по химическому составу и токсичности проб иловой воды должны отражать условия *in-situ*, т. е. в ходе получения образцов иловой воды необходимо (по возможно максимально) избежать изменения нативных геохимических условий ее нахождения. В частности, результаты сравнительных исследований различных способов извлечения иловых вод из отложений показывают, что они сильно влияют на получаемые в конечном итоге показатели токсичности поровой воды [37]. Если же принять соответствующие меры для минимизации контакта пробы поровой воды с материалами, которые активно адсорбируют контролируемые поллютанты, то разные способы дают вполне сопоставимые аналитические и соответствующие им токсикологические результаты. Так, не было обнаружено различий в токсичности поровой воды, полученной с помощью устройств, изготовленных из тефлона или из ПВХ. В случаях, когда основными загрязняющими веществами были высокогидрофобные органические соединения, наиболее надежным способом выделения иловых вод (для целей последующего тестирования их токсичности) является центрифугирование. Авторами [34] была поставлена задача установления наиболее эффективного способа выделения иловых вод для определения токсичности речных отложений методом биотоксичности (тесты с *Ceriodaphnia dubia*). Было установлено, что как высокоскоростное, так и низкоскоростное центрифугирование приводило к адекватным объемам поровой воды, необходимым для рутинных испытаний, с относительно минимальными усилиями, в то время как отжатие прессом было достаточно трудоемким процессом и давало небольшие количества поровой воды (табл. 15). Фильтрация образцов отложений (для отделения поровой воды) из-за адсорбции и задержания поллютантов на фильтре обуславливало значительное снижение показателей токсичности тестируемой затем воды. В свою очередь, низкоскоростное центрифугирование обычно приводило к гораздо более высоким концентрациям металлов в получаемых образцах поровых вод, чем в образцах, получаемых другими способами. В конечном счете, авторы цитируемой статьи рекомендуют получать поровую воду (для последующих испытаний на токсичность и/или для химического анализа) центрифугированием (желательно высокоскоростным) без последующей фильтрации.

В работе [49] сравнивалась концентрация загрязняющих веществ в морской воде до и после воздействия центрифужных пробирок из нержавеющей стали и тефлона, стекловолоконного фильтра и фильтра Nuclepore, целлюлозных диализных мембран и пробирок из стекловолокна. Установлено: 1) большинство указанных материалов не оказало существенного влияния на концентрацию Cd, Cr, Cu и Pb, но наблюдалась значительная потеря (до 79%) двух органических соединений (флуорантен, дихлордифенилдихлорэтилен) при использовании практически всех испытанных материалов; 2) из наиболее широко используемых способов получения поровых

вод только центрифугирование может считаться наиболее точным для полициклических ароматических углеводородов и полихлорированных бифенилов; 3) все испытанные способы получения поровой воды показали высокую изменчивость в конечных образцах воды концентраций практически всех металлов (исключение составила медь, урони которой практически не изменялись в зависимости от применяемого способа).

Таблица 15

Сравнение химических и токсикологических параметров отложений р. Сагино (шт. Мичиган, США) на основе изучения поровых воды, полученных различными способами [34]

Параметр	Низкоскоростное центрифугирование (2500 об/мин)		Высокоскоростное центрифугирование (10000 об/мин)		Отжатие прессом (стекловолоконный фильтр, диаметр пор 1 мкм)	
	нефильтрованная	фильтрованная ¹	нефильтрованная	фильтрованная	нефильтрованная	фильтрованная
PO ₂ , мкг/л	150	н.и. ³	386	н.и.	135	н.и.
Средний размер частиц, мкм	1,70	н.и.	1,26	н.и.	нет частиц	н.и.
Хром, мкг/л	2000	140	600	30	< 5	< 5
Медь, мкг/л	760	80	350	18	< 3	< 3
Никель, мкг/л	660	100	240	18	120	120
Свинец, мкг/л	380	14	250	< 5	< 5	< 5
Цинк, мкг/л	630	60	350	< 50	< 50	< 50
Токсичность ⁴	15	3,7	15	3,3	4,0	5,0
Токсичность экстракта ⁵	12		16		нетоксичны	

¹ Фильтрация под вакуумом через стекловолоконный фильтр с диаметром пор 1 мкм.

² Растворенный органический углерод.

³ Нет изменений

⁴ Единицы токсичности = 100(%) / LD₅₀(%), (LD – летальная доза).

⁵ Токсичность (экстракция хлористым метиленом из фильтра).

Авторы [44] полагают, что оценка иловой воды должна осуществляться с учетом а) биодоступности содержащихся в ней и в отложениях химических элементов, б) потенциальной токсичности иловой воды, в) возможности перераспределения загрязняющих веществ между водной и твердой фазами. Пробы поровых вод (пробы донных отложений) должны быть отобраны и обработаны в бескислородной атмосфере, что позволяет минимизировать возможные геохимические изменения нативной среды. Желательно также одновременное получение дополнительных данных (например, окислительно-восстановительный потенциал отложений, температура, жесткость, pH, растворенный органический углерод и анионы в поровой воде, наблюдения за разнообразием и состоянием бентического сообщества). В любом случае, независимо от используемых способов отбора и получения, пробы поровой воды должны быть исследованы в максимально короткие сроки после.

Таким образом, в настоящее время для выделения иловых (поровых) вод из донных отложений наиболее часто используют следующие способы: 1) отжимание при небольших давлениях, создающихся винтовым или небольшим гидравлическим прессом (простое отжатие), 2) отжимание при

высоких давлениях (используются специальные приборы для отпрессования растворов), 3) отсасывание (через фильтры) на воронке типа Бюхнера (с использованием водоструйного или вакуумного насосов), 4) отжимание под давлением газа, 5) центрифугирование (низко- или высокоскоростное). Для относительно экспрессного выделения иловых вод из образцов отложений (с целью их испытаний на токсичность и для химического анализа) рекомендуется использовать центрифугирование (желательно высокоскоростное и без последующей фильтрации). Имеющиеся данные также свидетельствуют о том, что в иловых водах в зонах техногенного загрязнения концентрации многих химических элементов и соединений заметно (часто существенно) превышают их фоновые уровни в поверхностных (речных) водах. Для большинства ингредиентов наблюдается выраженный градиент их концентрации, направленный из иловых вод в придонные воды. В общем случае иловые воды обладают достаточным запасом различных полютантов, способных при определенных условиях выделяться в придонные (поверхностные) речные воды и включаться в биогеохимические цепи, особенно интенсивно поглощаясь представителями зообентоса и прикрепленными макрофитами. Все это определяет (даже после прекращения сброса в водные объекты сточных вод) значимость техногенных речных илов как источников вторичного загрязнения водных систем. Необходимы дальнейшие исследования геохимических особенностей иловых вод и разработка унифицированных способов их получения, позволяющих максимально избежать изменения геохимических условий, свойственных нативным условиям речной среды.

Литература

1. *Абрамова О.П.* Экологические функции поровых вод донных отложений открытых водоемов // *Экология и промышленность России*, август, 2008, с. 51–53.
2. *Бруевич С.В.* Некоторые методы химического исследования грунтов и грунтовых растворов моря. – Свердловск: Гидрометиздат, 1944. – 30 с.
3. *Вернадский В.И.* История минералов земной коры. Т. 2. История природных вод. Ч. 1. Вып. 2. – Л.: ОНТИ-Химгеорет, 1934. – С. 203–403.
4. *Вершинин А.В., Розанов А.Г.* Химический обмен на границе вода–дно в океанах и морях. – М.: ГЕОС, 2002. – 164 с.
5. *Веселовский Н.В.* О заготовлении грязевого раствора отжиманием и отсасыванием // *Гидрохимические материалы*, 1947, № 17, с. 23–30.
6. *Гурский Ю.Н.* Геохимия литогидросферы внутренних морей. Том 1. Методы изучения и процессы формирования химического состава иловых вод в отложениях Черного, Азовского, Каспийского, Белого, Балтийского морей. – М.: ГЕОС, 2003. – 332 с.
7. *Гурский Ю.Н.* Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 2. Иловые воды Красного и Средиземного морей. Зоны эстуариев. Закономерности формирования и классификация вод литогидросферы. – М.: ГЕОС, 2007. – 450 с.
8. *Гурский Ю.Н.* Выявление и оценка уровня антропогенных загрязнений на основе геохимического изучения иловых вод морских и пресноводных отложений // *Вестник Московского университета. Серия 4. Геология*, 2017, № 5, с. 49–57.

9. Красищева В.В., Кузьмина Н.П., Селявин М.М. Формирование минерального состава речных вод (на примере трех рек центральных районов Европейской части СССР). – М.: Наука, 1977. – 176 с.

10. Козлова С.И. Трансформация форм ртути и процессы ее миграции в экосистемах Килийской дельты р. Дунай и устьевого взморья: Автореферат дис. ... канд. географ. наук. – Ростов-на-Дону, 1990. – 24 с.

11. Крюков П.А. Горные, почвенные и иловые растворы. – Новосибирск: Наука, 1971. – 220 с.

12. Перельман А.И. Биокосные системы Земли. – М.: Наука, 1977. – 160 с.

13. Перельман А.И. Геохимия природных вод. – М.: Наука, 1982. – 154 с.

14. Селиванов А.С., Воловиковская Е.П. О составе илов и иловых вод р. Клязьмы // Записки Болшевской биологической станции, 1939, т. 11.

15. Страхов Н.М. Диагенез осадков и его значение для осадочного рудообразования // Известия АН СССР. Серия геологическая, 1953, № 5, с. 12–49.

16. Удодов П.А., Коробейникова Е.С., Расказов Н.М., Трифонова Н.А., Шамолин В.А., Назаров А.Д. Поровые растворы горных пород как среда обитания микроорганизмов. – Новосибирск: Наука, 1981. – 176 с.

17. Урбазаева С.А., Павлов П.А., Раднаева А.А. Микроэлементный состав поровых вод донных отложений дельты р. Селенга // Вестник ВСГУТУ, 2014, № 4, с. 176–180.

18. Шишкина О.В. Геохимия морских и океанических иловых вод. – М.: Наука, 1972. – 228 с.

19. Янин Е.П. Ртуть в окружающей среде промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 1992. – 169 с.

20. Янин Е.П. Геохимические особенности и экологическое значение техногенных илов // Разведка и охрана недр, 1994, № 5, с. 35–37.

21. Янин Е.П. Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 2003. – 89 с.

22. Янин Е.П. Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2004. – 95 с.

23. Янин Е.П. Оценка возможного влияния долговременных природных процессов на формирование химического состава поверхностных вод // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2016, № 6, с. 73–87.

24. Янин Е.П. Формы нахождения тяжелых металлов в техногенных речных илах // Разведка и охрана недр, 2016, № 11, с. 54–59.

25. Янин Е.П. Вторичные преобразования техногенных речных илов и процессы высвобождения связанных с ними загрязняющих веществ // Экологическая экспертиза, 2018, № 4, с. 85–115.

26. Янин Е.П. Русловой аллювий равнинных рек (условия формирования, вещественный состав и геохимические особенности в природных условиях) // Экологическая экспертиза, 2018, № 5, с. 2–101.

27. Янин Е.П. Техногенные речные илы (условия формирования, вещественный состав, геохимические особенности). – М.: НП «АРСО», 2018. – 415 с.

28. Янин Е.П. Вещественный состав и геохимические особенности техногенных речных илов // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов, 2019, № 11, с. 62–80.

29. Янин Е.П. О токсичности техногенных речных илов // Экологическая экспертиза, 2020, № 1, с. 99–107.

30. Anbutso K., Nakajima T., Takemon Y. et al. Distribution of biogeochemical compounds in interstitial and surface standing water bodies in the gravel bar of the Kizu River, Japan // Arch. Hydrobiol., 2006, v. 166, № 2, p. 145–167.

31. *Andrews-Jones D.A.* The application of geochemical techniques to mineral exploration // *Miner. Ind. Bull.*, 1968, 11, № 6, p. 1–31.
32. *Ankley G.T., Mattson V.R., Leonard E.N. et al.* Predicting the acute toxicity of copper in freshwater sediments: Evaluation of the role of acid volatile sulfide // *Environ. Toxicol. Chem.*, 1993, 12, p. 315–320.
33. *Ankley G.T., Schubauer-Berigan M.K., Dierkes J.R.* Predicting the toxicity of bulk sediments to aquatic organisms with aqueous test fractions: Pore water versus elutriate // *Environ. Toxicol. Chem.*, 1991, 10, p. 1359–1366.
34. *Ankley G.T., Schubauer-Berigan M.K.* Comparison of techniques for the isolation of sediment pore water for toxicity testing // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1994, v. 27, № 4, p. 507–512.
35. *Benoit J., Gilmour C., Mason R.P., Heyes A.* Sulfide Controls on Mercury Speciation and Bioavailability to Methylating Bacteria in Sediment Pore Waters // *Environ. Sci. Technol.*, 1999, v. 33, № 6, p. 951–957.
36. *Besser J. M., Brumbaugh W.G., Allert A.L. et al.* Ecological impacts of lead mining on Ozark streams: Toxicity of sediment and pore water // *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2009, v. 72, p. 516–526.
37. *Carr R.S., Chapman D.C.* Comparison of Methods for Conducting Marine and Estuarine Sediment Porewater Toxicity Test~ Extraction, Storage, and Handling Techniques // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 1995, v. 28, p. 69–77.
38. *Cheevaporn V., San Diego-McGlone M.S., Jacinto G.S., Mookongpai P.* Distribution of Trace Metals in the Porewaters of Sediments of the Bang Pakong River Estuary, Thailand // *Thammasa Intt. Science and Technology*, 1997, v. 2, № 1, p. 6–21.
39. *Delongchamp T.M., Ridal J.J., Lean D.R.S. et al.* Mercury transport between sediments and the overlying water of the St. Lawrence River area of concern near Cornwall, Ontario // *Environmental Pollution*, 2010, v. 158, p. 1487–1493.
40. *Di Toro D.M., Mabony J.D., Scott K.J. et al.* Toxicity of cadmium in sediments: The role of acid volatile sulfide // *Environ. Toxicol. Chem.*, 1990, 7, p. 483–498.
41. *Drott A., Lambertsson L., Björn E, Skjyllberg U.* Potential demethylation rate determinations in relation to concentrations of MeHg, Hg and pore water speciation of MeHg in contaminated sediments // *Marine Chemistry*, 2008, v. 112, p. 93–101.
42. *Giesy J.P., Hoke R.A.* Freshwater sediment toxicity bioassessment: Rationale for species selection and test design // *J. Great. Lakes Res.*, 1989, 15, p. 539–569.
43. *Green A.S., Chandler G.T., Blood E.R.* Aqueous-, porewater-, and sediment-phase cadmium: Toxicity relationships for a meiobenthic copepod // *Environ Toxicol Chem.*, 1993, 12, p. 1497–1506.
44. *Gruzalski J.G., Markwiese J.T., Carriker N.E. et al.* Pore Water Collection, Analysis and Evolution: The Need for Standardization // *Reviews of environmental contamination and toxicology*, 2015, v. 237, p. 37–51.
45. *Gupta G., Karuppiah M.* Toxicity identification of Pocomoke River porewater // *Chemosphere*, 1996, vol. 33, № 5, p. 939–960.
46. *Harris R.C.* Silica and chloride in interstitial waters of river and lake sediments // *Limnology and Oceanography*, 1967, v. 12, № 1, p. 8–12.
47. *Lerman A.* Chemical exchange across sediment-water interface // *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 1978, v. 6, p. 281–303.
48. *Morris K., Bryan N.D., Livens F.R.* Plutonium solubility in sediment pore waters // *Journal of Environmental Radioactivity*, 2001, v. 56, p. 259–267.

49. *Schults D.W., Ferraro S.P., Smith L.M., Roberts F.A., Poindexter C.K.* A comparison of methods for collecting interstitial water for trace organic compounds and metals analyses // *Water Research*, 1992, v. 26, № 7, p. 989–995.

50. *Vink J.P.M.* The origin of speciation: Trace metal kinetics over natural water/sediment interfaces and the consequences for bioaccumulation // *Environmental Pollution*, 2009, v. 157, p. 519–527.

51. *Yanin E.P.* Material Composition and Geochemical Characteristics of Technogenic River Silts // *Geochemistry International*, 2019, vol. 57, № 13, p. 1361–1454.

52. *Yu Y., Xu J., Wang P. et al.* Sediment-porewater partition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from Lanzhou Reach of Yellow River, China // *Journal of Hazardous Materials*, 2009, v. 165, p. 494–500.