

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И ФОРМЫ МИГРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕЧНЫХ ВОДАХ В ФОНОВЫХ УСЛОВИЯХ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ

к.г.-м.н. Е.П. Янин

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

Анализируются природные условия формирования химического состава речных вод в Московской области. Рассматривают уровни содержания, особенности поведения и формы миграции химических элементов и их соединений в речных водах в фоновых районах указанного региона. Установленные параметры распределения и поведения различных химических элементов и их соединений рекомендуются в качестве фоновых при проведении экологических оценок и выявления интенсивности техногенного воздействия на поверхностные водотоки.

Московский регион представляет собой крупнейший мегаполис, сочетающийся со значительными массивами лесов, болот, естественных угодий, речных долин с сохранившимся в значительной степени биоразнообразием и естественными природными ресурсами. В то же время он относится к одной из самых напряженных в экологическом отношении территорий, где на площади около 0,5% общей территории России сосредоточено более 10% населения страны и значительная доля ее научно-технического и производственного потенциала. Здесь расположены многочисленные (более 7000) производственные предприятия, развита высококонцентрированная транспортная сеть; более 17% территории Московской области могут быть отнесены к категории полностью преобразованной [13]. Водные ресурсы Московского региона формируются в результате притока речных вод с территорий Владимирской, Калужской и Тульской областей, стока рек, формирование которых происходит в границах территории области, и оттока речных вод из области, в частности, в Калужскую, Тульскую и Рязанскую [8]. Гидрологический режим рек области, целиком принадлежащих бассейну р. Волги, является типичным для данной климатической зоны. Распределение стока в течение года крайне неравномерное: в период весеннего половодья на реках проходит от 60 до 90% годового стока. Продолжительность половодья в среднем составляет 60–70 дней. Минимальный сток рек наблюдается в период зимней и летней межени. Состояние многих рек Московской области в эколого-геохимическом отношении остается достаточно напряженным [8, 15, 23, 26–29].

Для адекватной оценки степени техногенного преобразования речных систем необходимо, прежде всего, знание особенностей распределения и поведения химических элементов и их соединений в речных водах в природных (фоновых) условиях. Именно фоновые геохимические параметры состояния речных вод с указанной точки зрения являются базовыми (исходными) показателями для оценок воздействия техногенеза на окружающую среду [17, 39]. Фоновые уровни содержания химических элементов и их соединений необходимы также для надежной оценки возможного влияния

долговременных природных процессов на формирование химического состава поверхностных вод [30]. С этой целью обычно изучаются участки речной сети, не испытывающие прямого техногенного воздействия. В предлагаемой работе систематизируются результаты исследований химического состава вод р. Москвы и р. Пахры (правый приток р. Москвы) на участках, незатронутых прямым техногенным (промышленным) воздействием. На р. Москве в качестве фоновой участка был выбран створ, расположенный выше Можайского водохранилища в районе с Поречье (далее: р. Москва, фоновый створ). Здесь в летнюю межень в течение 30 дней отбирались пробы воды (с интервалом в три дня). В бассейне р. Пахры пробы воды отбирались также в летнюю межень главным образом в ее верховьях и в верховьях некоторых ее притоков (общая выборка 20 проб) (далее: р. Пахра, фоновый участок). Во всех случаях пробы воды (как средние по створу) объемом 10 л отбирались специальным отборником в белые полиэтиленовые канистры с глубины 0,5 м от водной поверхности. Необходимая предварительная подготовка проб к химическим анализам проводилась в полевой лаборатории непосредственно в день отбора в соответствии с рекомендациями [17]. В частности, разделение растворенных (фильтрат) и взвешенных (взвесь на фильтре) форм химических элементов осуществлялось на специальной установке путем фильтрования воды под вакуумом через мембранные фильтры с диаметром пор $\sim 0,45$ мкм; полученные таким образом фильтрат и взвесь затем исследовались раздельно. Для определения мутности вода фильтровалась через фильтры с фиксированной массой. С целью получения значимых навесок взвеси (твердых взвешенных веществ) специально отобранные на стовах динамических наблюдения и гидрохимического прослеживания пробы воды объемом 40–60 л отстаивались в течение суток в белых полиэтиленовых баках; затем вода сливалась при помощи сифона; твердый осадок (пробы сепарационной взвеси) высушивался на воздухе и помещался в стеклянные бюксы. Химико-аналитические исследования проб (нативные пробы воды на солевой состав, фильтрат, взвесь на фильтре, сепарационная взвесь) осуществлялись в полевой и стационарных лабораториях (рис. 1). Схема фазового анализа взвеси приведена в табл. 1.

В природных (естественных) условиях химический состав речных вод области зависит от ландшафтно-климатических особенностей водосборов рек и состава водовмещающих пород водоносных горизонтов, а также определяется сменой генетических составляющих водного стока, его гидрологических фаз и водности лет. В свое время С.Д. Муравейский [10, 11] высказал гипотезу о речном стоке как о процессе переноса водных масс, обладающих определенной качественной спецификой, во многом обусловленной их происхождением. Расчеты авторов [22] свидетельствуют о том, что сток реки в любом створе есть закономерная смена водных масс, в отдельные фазы режима по-разному трансформированных вследствие смешения в различных пропорциях основных генетических категорий вод (поверхностно-склоновых, почвенных, грунтовых), свойственных речному водосбору.

Для Верхневолжского бассейна выделяют следующие генетические типы природных вод, участвующие в формировании речного стока и, соответственно, определяющие его геохимические характеристики: 1) поверхностно-склоновые воды, поступающие в водотоки по поверхности склонов; 2) почвенно-поверхностные воды, стекающие по микроручейковой сети и поступающие в русло из верхнего почвенного слоя; 3) почвенно-грунтовые воды, дренируемые реками из почвенной толщи и временных водоносных горизонтов; 4) грунтовые воды, поступающие из постоянных водоносных

горизонтов; 5) подземные воды глубоких горизонтов [14]. В период подъема и пика половодья в речном стоке преобладают поверхностно-склоновые и почвенно-поверхностные воды, на спаде половодья – почвенно-грунтовые, в летнюю и зимнюю межени – грунтовые и, отчасти, подземные воды. Например, для р. Москвы и р. Лусьянки было (в вероятностной форме) показано [22], что объем и продолжительность периода речного стока, состоящего из приблизительно одинаково пропорциональной смеси вод трех указанных типов, невелики и составляют менее трети годовых величин. Они наблюдаются на стыке основных фаз – межени, половодья, паводков и на растянутом спаде последних. В половодье сток рек формируется в основном склоновыми водами, которые в фазу подъема и в фазу спада разбавлены обычно грунтовыми водами. Сходен с последними и генетический состав речных вод в зимние и летние паводки, но в это время ведущая роль в разбавлении склоновых вод переходит от грунтовых к почвенным водам.

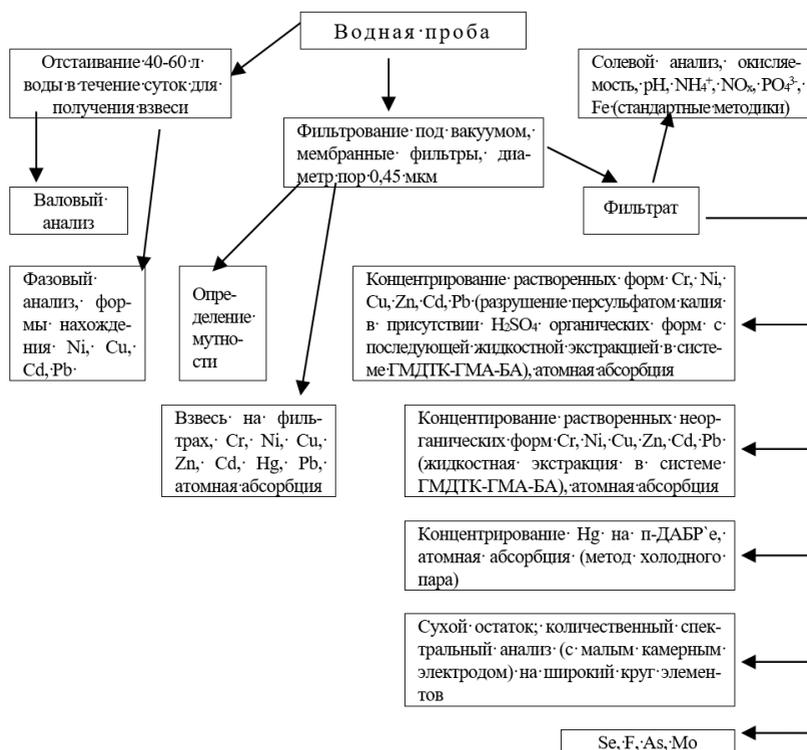


Рис. 1. Схема обработки и анализа проб поверхностных вод. Методы анализа: Se – флуориметрический; F – ионно-селективный; As – метод Гутцайта; Mo – экстракционно-фотометрический; валовый анализ взвеси – по стандартным методикам (классический силикатный анализ); ГМДПК-ГМА-БА – гексаметилендитиокарбаминат гексаметилен аммония в бутилацетате.

Таблица 1

Схема последовательной обработки проб взвеси для извлечения различных групп форм металлов

№ п/п	Используемый раствор	Преобладающая группа форм и их условное название
1	Ацетатно-буферная смесь (уксуснокислый буфер, pH=4,2; 1 объем соли 1 N раствора уксуснокислого натрия и 2 объема 1 N уксусной кислоты); соотношение Т:Ж=1:10; 20 мин. на водяной бане (до полного выхода карбонатов); фильтрование для получения фильтрата (вытяжки).	Сорбционно-карбонатные формы. Обменно-сорбированные (иногда называемых поверхностно-сорбированными) и карбонатные формы металлов, характеризующиеся высокой подвижностью.
2	Раствор пирофосфата натрия (смесь $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$; x $10\text{H}_2\text{O}$ +NaOH), pH ~ 13; 3–6-кратная обработка в течение 12 час. до осветления раствора, металлы определялись после разложения органического вещества серной кислотой.	Органоминеральные формы. Металлы, связанные с гумусовыми веществами; обладают повышенной подвижностью
3	Раствор 0,15 н HCl, обработка в течение 1 час., комнатная температура.	Гидроксидные формы, включающие металлы, связанные со свежими (аморфными, неустойчивыми) оксидами и гидроксидами Fe, Mn, отчасти Al; обладают повышенной подвижностью
4	Раствор 6 н HCl, обработка в течение 1 час., комнатная температура	Кристаллические формы. Металлы, связанные с кристаллическими оксидами; возможны сульфиды и самостоятельные оксиды металлов. Относительно устойчивые формы.
5	Остаток; рассчитывался путем вычитания содержания суммы предыдущих форм из валовой концентрации металлов в данном образце.	Силикатные формы. Металлы, преимущественно входящие в состав решеток обломочных и глинистых минералов. Устойчивые формы.

Примечание. Определение металлов, перешедших в вытяжку, осуществлялось атомной абсорбцией; естественно, что не исключена возможность извлечения конкретной вытяжкой малых количеств других соединений металлов.

В большинстве случаев уровни содержания химических элементов в грунтовых и особенно в подземных водах контролируются преимущественно литогенными факторами, в остальных типах вод обуславливаются взаимодействием типичных для природных условий литогенных, атмосферных и почвенных (биогеохимических) факторов. Это определяет тот факт, что основные типы природных вод, участвующие в формировании естественного стока рек Подмосковья, характеризуются содержаниями химических элементов и их соединений, редко выходящими за пределы известных глобальных и региональных фоновых параметров [18, 24, 25, 33]. Например, поступление в реки талых вод оказывает скорее разбавляющее действие, нежели приводит к увеличению концентраций в речных водах главных ионов (табл. 2). Исключения составляют сульфаты, содержащиеся в повышенных количествах в водах поверхностного и внутрипочвенного стока (результат взаимодействия вод с подстилающей поверхностью), и калий, которым обогащены лизиметрические воды почв (разложения органического вещества).

При таянии лежалого снега вдали от промышленных районов Московской области воды поверхностного и внутрипочвенного стока обычно приносят в речные воды в относительно повышенных количествах Zn, Mn, Ti, иногда Cu, и Ni, что обусловлено в основном контактом талой воды с верхними слоями почвы и лесной подстилкой [9]. Влияние выбросов крупных промышленных центров на микроэлементный состав речных вод фоновых участков рек Пахры и Москвы незначительно. На это, в частности, указывают уровни содержания элементов в гумусовом горизонте почв, характерные для разных физико-географических районов бассейна Пахры и, как правило, не выходящие за пределы типичных фоновых уровней и глобальных параметров распределения. Дерново-подзолистые почвы и подстилающие их породы, свойственные данному региону, неплохо отмыты от легкорастворимых соединений, что определяет в целом невысокую минерализацию грунтовых вод (200–500 мг/л), которые (как и речные) характеризуются гидрокарбонатным кальциевым составом и уровнями содержания большинства элементов, которые могут быть охарактеризованы как «типичные фоновые концентрации».

Важной особенностью химического состава фоновых речных вод является его достаточно высокая стабильность в летнюю межень. Коэффициенты вариации (по стандартному отклонению) изученных химических компонентов находятся в пределах 21–51% (табл. 3). Отмеченные увеличения содержания аммонийного азота, нитритов, легкоокисляемой органики и взвешенных веществ в отдельные дни наблюдений обуславливались преимущественно влиянием гидрометеорологических факторов. Например, увеличение содержания аммонийного азота и мутности речной воды наблюдалось непосредственно во время дождя. Есть все основания считать, что параметры распределения главных ионов, соединений азота, фосфатов, легкоокисляемой органики и взвешенных веществ в речных водах в пределах фоновых участков рек Пахры и Москвы достаточно реально отражают природную ситуацию. Это, в частности, подтверждается и сравнением полученных на фоновых участках данных с известными литературными сведениями о составе фоновых речных вод (табл. 4).

Таблица 2

Состав талых, речных и лизиметрических вод, мг/л

Компонент	Подмосковье, сток [9]				Пахра, фоновый участок [25]	Лизиметрические воды подзолистых почв [21]
	поверхностный		внутрипочвенный			
	лес	луг	лес	луг		
	лес	луг	лес	луг		
HCO ₃ ⁻	12,6	23,3	27,4	42,5	293	16,1
Cl ⁻	2,5	2,3	1,5	4,7	10	7,38
SO ₄ ²⁻	26,4	12,1	25,5	23,7	15	22,5
Ca ²⁺	8,4	8,2	12,9	17,6	68,3	9,15
Mg ²⁺	1,8	1,5	2,4	2,7	17,3	3,31
K ⁺	1,2	0,6	1,7	0,3	1,0	3,99
Na ⁺	0,6	1,1	1,2	2,0	12,6	3,31
Минерализация	54,2	39,1	72,6	93,5	433	89,1

Таблица 3

Химический состав фоновых речных вод (р. Москва, фоновый створ), мг/л [25]

Показатель	Среднее	1/5*
pH	7,86	4,2
SO ₄ ²⁻	21,9	31
Cl ⁻	8,1	30
K ⁺	3,3	21
NH ₄ ⁺	0,88	50
NO ₂ ⁻	0,079	35
NO ₃ ⁻	1,33	39
PO ₄ ³⁻	0,0125	40
Окисляемость, мГО ₂ /л	11,03	35
Сухой остаток	163,3	44
Мутность	24,15	51

* Коэффициент вариации по стандартному отклонению.

Химический состав вод фоновых участков некоторых малых и средних рек, мг/л

Компонент	Пахра, верховья, лето [25]	Река Москва, фоновый створ [25]		Приокско-Террасный заповедник, р. Таденка [12, 20]		Река Протва, с. Сатино [3], лето	Зона гиперге-неза [21]*
		лето	весна	лето	весна		
HCO ₃ ⁻	293,85	—	85	299,69	46,3	334	222
SO ₄ ²⁻	15	21,9	11	20,66	25,5	7	18,2
Cl ⁻	10	8,1	11	5,27	9,9	3,6	15,9
NO ₃ ⁻	2	1,33	4	—	—	—	2,13
NO ₂ ⁻	0,02	0,079	0,02	—	—	—	0,10
PO ₄ ³⁻	—	0,0125	0,3	—	—	—	—
Na ⁺	12,57	—	3	2,49	1,3	6,9	23,8
Ca ²⁺	68,28	—	20	66,40	26,4	74,8	38,3
Mg ²⁺	17,30	—	8	23,42	2,8	21,0	16,5
K ⁺	1	3,3	5	1,14	1,3	3,0	2,74
NH ₄ ⁺	0,5	0,88	1,3	—	—	—	0,52
H ₂ SiO ₂	15,28	—	16	—	—	—	—
Σ ^{***}	433,28	—	164	418,91	113,5	—	354

* Зона умеренного климата, ** минерализация.

Таблица 5

**Тяжелые металлы в речной воде в фоновых условиях
(р. Москва, фоновый створ) [25]**

Металл	Форма	Среднее, мкг/л	V, %	Сумма В + Р, мкг/л	V, %	Доля В от В+Р, % **
Хром	В	7,14 ± 3,72*	84	8,39 ± 0,96*	71	85
Никель	Р	1,25 ± 0,16	21	4,75 ± 0,99	34	47
	В	2,25 ± 0,79	57			
Медь	Р	2,50 ± 0,78	51	12,21 ± 2,97	39	38
	В	4,59 ± 2,42	85			
Цинк	Р	7,62 ± 1,40	30	41,85 ± 8,69	34	32
	В	13,29 ± 3,82	42			
Кадмий	Р	28,56 ± 7,07	40	0,284 ± 0,09	51	53
	В	0,151 ± 0,048	52			
Ртуть	Р	0,133 ± 0,059	76	0,051 ± 0,015	48	4
	В	0,0019 ± 0,0022	189			
Свинец	Р	0,0491 ± 0,0136	45	6,64 ± 2,04	50	67
	В	4,47 ± 1,26	46			
	Р	2,17 ± 1,12	84			

Примечание. В и Р – соответственно взвешенные и растворенные формы; V, % – коэффициент вариации по стандартному отклонению, * – вероятностная ошибка среднего, ** значения округлены до целых чисел.

Тяжелые металлы в речных водах мигрируют в двух основных формах – в растворенной и взвешенной [31]. В нашем случае в течение всего периода наблюдений на фоновом створе для свинца и хрома заметно преобладали их взвешенные формы (67 и 85% соответственно), для цинка, меди и особенно ртути – растворенные формы (68, 62 и 96%), для никеля и кадмия характерным было незначительное преобладание соответственно доли растворенных (53%) и взвешенных (53%) форм миграции (табл. 5). Для взвешенных форм хрома, меди и особенно ртути отмечалась высокая временная вариаций (по сравнению с распределением их растворенных форм), во многом обусловленная увеличением количества взвешенных веществ в речной воде во время дождя. Растворенные формы кадмия и свинца, наоборот, отличались более высокой неоднородностью распределения, нежели их взвешенные формы. Очевидно, что Cr, Cu и Hg в существенной степени постулают в водоток в составе поверхностного стока (в составе твердых наносов), тогда как поведение свинца и кадмия в большей мере зависит от внутриводоемных процессов. В то же время валовые (общие содержания) металлов в речной воде в целом характеризуются достаточно однородным временным распределением.

Достаточно стабильно временное распределение растворенных форм и других химических элементов (табл. 6). Лишь марганец и мышьяк отличались относительно повышенной временной вариацией, что, вероятно, определяется зависимостью их поведение в воде от различных внутриводоемных процессов (в том числе, возможно, и от биогеохимических).

Таблица 6

Химические элементы в фоновых речных вод (р. Москва, фоновый створ), мкг/л [18, 25]

Показатель	Среднее	V%*
Фтор	201	19
Титан	6,48	69
Ванадий	1,38	60
Марганец	27,8	84
Железо	206	22
Мышьяк	0,432	89
Селен	0,128	18

* Коэффициент вариации по стандартному отклонению.

Необходимо отметить, что почти для всех изученных металлов наблюдается достаточно высокая амплитуда колебаний (широта рассеяния) их валовых содержаний в воде, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициентов вариации по вариационному размаху. Несмотря на то, что значения этого показателя обычно зависят от случайных обстоятельств, данный факт указывает на наличие факторов, способных вызвать существенные временные колебания содержаний металлов в речных водах. Следует еще раз подчеркнуть, что в роли таких факторов выступают, как правило, гидрометеорологические явления, которые и обуславливают тот факт, что во временном ряду наблюдений выраженная корреляционная связь как между распределением растворенных и взвешенных форм отдельных металлов, так и между распределением конкретных форм различных металлов практически отсутствует. Отсюда следует, что существующие колебания концентраций металлов асинхронны в динамическом ряду наблюдения, по-

разному проявляются для различных химических элементов и их основных форм миграции, а поведение металлов в речных водах зависит от влияния целого ряда случайных факторов (прежде всего, внешних).

Своеобразно соотношение форм миграции тяжелых металлов в динамическом ряду наблюдения (рис. 2–4). Так, если никель и ртуть в течение изученного отрезка времени отличались стабильным доминированием растворенных форм над взвешенными, то для остальных химических элементов наблюдалось явное преобладание либо взвешенных, либо растворенных форм, что особенно характерно для меди и свинца, в меньшей степени для цинка, хрома и кадмия.

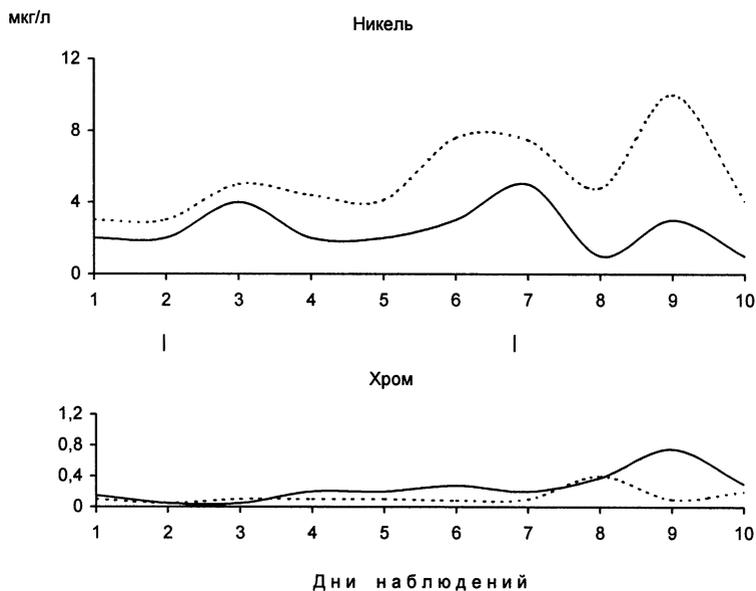


Рис. 2. Распределение растворенных (точки) и взвешенных (сплошная линия) форм никеля и хрома в воде р. Москвы, фоновый створ.

Асинхронность появления экстремальных концентраций наиболее характерна для растворенных форм тяжелых металлов, а их взвешенные формы мигрируют более согласованным во времени потоком с синхронным появлением в динамическом ряду наблюдения максимальных или, наоборот, минимальных концентраций (рис. 2–4). В существенной мере это может быть обусловлено тем, что поведение растворенных форм химических элементов в речных водах обуславливается влиянием не только внешних факторов (например, изменением гидрометеорологических условий, меняющего, в свою очередь, гидрологические параметры водного потока и его насыщенность транспортируемыми твердыми наносами), но и контролируется различными внутриводоемными процессами (например, физико-химическими и биогеохимическими).

Количество химического элемента, мигрирующего в речном потоке во взвешенной форме, определяется двумя основными факторами [16, 17]. Во-первых, абсолютным содержанием его в речной взвеси (т. е. удельной концентрацией в твердом взвешенном веществе, выражаемой, например, в мг/кг); во-вторых, мутностью речной воды (количеством транспортируемого водным потоком твердого взвешенного вещества, выражаемого в мг/л). В фоновых условиях для Pb, Cd, Zn, Cu и Ni характерна значимая обратная корреляционная связь между мутностью воды и их концентрациями в речной взвеси; для хрома подобная связь была выражена слабо; для ртути, наоборот, фиксировалась прямая связь между ее концентрацией во взвеси и мутностью воды.

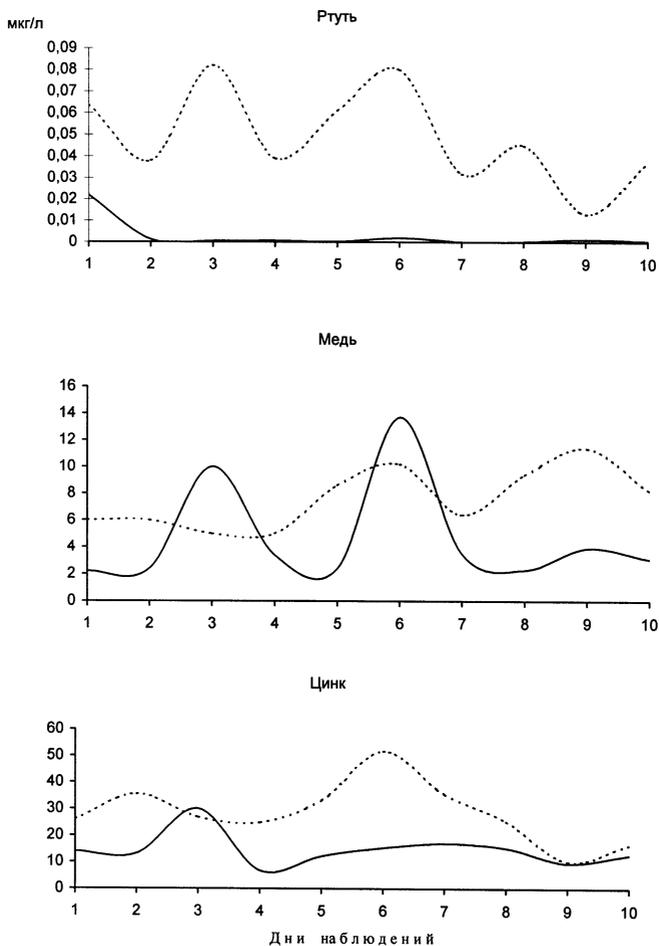


Рис. 3. Распределение растворенных (точки) и взвешенных форм (сплошная линия) металлов в воде р. Москвы, фоновый створ.

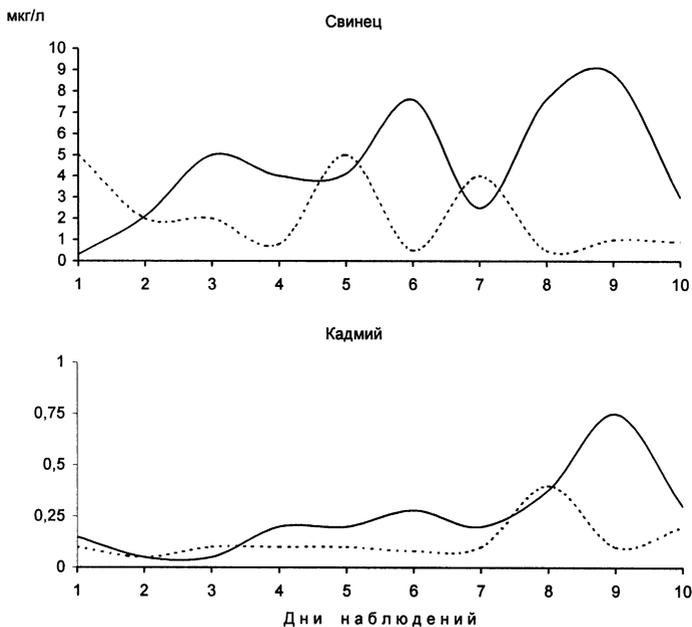


Рис. 4. Распределение растворенных (точки) и взвешенных (сплошная линия) форм свинца и кадмия в воде р. Москвы, фоновый створ.

Прямая корреляционная связь отмечается также между мутностью и расходом воды (увеличение количества транспортируемых рекой взвешенных веществ во время дождя). Поступление во время дождя в реку более грубых литогенных частиц явно способствует разубоживанию содержания большинства металлов в речной взвеси. Исключение составляет ртуть, для которой характерен небольшой рост концентраций во взвеси, что свидетельствует о поступлении в водоток осадочного материала с повышенными концентрациями этого металла. Это, возможно, указывает на определенную роль атмосферных выпадений в поставке ртути на поверхность водосбора. В свою очередь, это может быть связано с дальним переносом ртути от промышленных источников.

Таким образом, в динамическом ряду наблюдений распределение содержания взвешенных форм ртути обуславливается, прежде всего, массой металла во взвеси (твердом веществе), в меньшей степени – мутностью речной воды, распределение взвешенных форм хрома, никеля, кадмия – главным образом удельными концентрациями их во взвеси; для взвешенного цинка прослеживается слабая прямая связь с мутностью речной воды и удельным его содержанием во взвеси, для меди – отмечается лишь слабая прямая связь с мутностью, для свинца видимой корреляционной связи с мутностью и его удельными концентрациями во взвеси не отмечалось. Следует отметить, что ртуть и свинец отличались наиболее высокой временной вариацией их концентраций в твердом взвешенном веществе, для них же

была характерна и максимальная амплитуда колебаний удельных содержаний в твердом взвешенном веществе, т. е. в речной взвеси (табл. 7). Распределение в речной взвеси концентраций других металлов было относительно стабильным в течение всего периода наблюдения.

Таблица 7

Металлы в речной взвеси, р. Москва, фоновый створ [25]

Металл	Среднее, мг/кг	V, %
Хром	308 ± 117,6	62
Никель	115,8 ± 44,4	62
Медь	180,4 ± 86,9	78
Цинк	630,4 ± 215,1	55
Кадмий	7,5 ± 2,6	56
Ртуть	0,068 ± 0,050	118
Свинец	261,7 ± 158,2	97

Фоновая речная взвесь более обогащена многими химическими элементами, нежели фоновые почвы и фоновые донные отложения, что типично для многих других регионов, слабо затронутых хозяйственной деятельностью (табл. 8). В существенной мере это определяется тем, что речная взвесь, особенно в малых и средних равнинных реках, представляет собой тонкодисперсный материал, обладающий высокой сорбционной способностью; в ее составе присутствует речной планктон, также активно фиксирующий металлы, содержащиеся в речной воде.

Установленные для Московской области средние фоновые содержания взвешенных форм металлов в речных водах достаточно близки известным в литературе значениям (табл. 9). Средние концентрации взвешенных форм металлов в реках мира, приводимые в табл. 9, рассчитывались при средней мутности речных вод в 510 мг/л, а мутность незагрязненных рек Подмосковья обычно колеблется в пределах 20–40 мг/л, кратковременно возрастая (в 2–3 раза) в периоды дождей и половодья. Показательно, что если исходить из средней мутности рек мира на порядок меньше (т. е. в 51 мг/л), то глобальные параметры распределения изученных металлов хорошо соотносятся со средними концентрациями большинства из них в фоновых речных водах Московской области.

Хорошо известно, что химический (ионный) состав воды рек подчиняется определенной географической (климатической) зональности [1], которая нарушается различиями состава горных пород и условий их залегания в крупных реках, протекающих через разные климатические зоны (табл. 10). Воды малых рек могут заметно отличаться своим химическим (ионным) составом от воды крупных рек, обычно в сторону более высоких содержаний главных ионов. Минерализация и общий состав воды той или иной реки существенно изменяются также в половодья и паводки, но обычно приобретают зональные параметры в меженные периоды и выдерживают их в течение длительного (исторического) времени. Как правило, в периоды паводков и половодий, когда основную роль в питании рек играет поверхностный сток, минерализация речных вод уменьшается. В летнюю и особенно зимнюю межени преобладает питание рек грунтовыми и подземными водами, вследствие чего минерализация речных вод возрастает. В табл. 11 приведено сравнение фоновых содержаний химических элементов в речных водах Московской области с известными глобальными параметрами их распределения в водах рек мира.

Таблица 8

Фоновые концентрации металлов в речной взвеси, донных отложениях и почвах, мг/кг

Металл	Московская область, фоновые участки [25, 26, 32]				Речная взвесь				
	Речная взвесь		Донные отложения		Почвы	Заокское плато [19]	Волга [5]	Речная взвесь Реки мира [5, 6]	р. Саскуэханна [37]
	308	115,8	51	18					
Хром	180,4	630,4	0,3	0,01	29	280	183	130	128
Никель	7,5	0,068	0,01	0,01	25	280	76	84	150
Медь	261,7						86	80	175
Цинк							260	310	1020
Кадмий							—	0,7	21
Ртуть							—	—	—
Свинец							—	147	278

Таблица 9

Взвешенные формы металлов в речных водах, мкг/л

Металл	р. Москва, фоновый створ [25]		Верхняя Волга, весна	Верхняя Волга, весна	р. Москва, верхняя [9]	Реки мира, средне* [6]
	лето	весна				
	лето	весна				
Хром	7,14	3,49	2,0	2,0	—	66
Никель	2,25	2,79	1,1	1,1	—	43
Медь	4,59	4,89	3,0	3,0	2,1–3,0	41
Цинк	13,29	19,23	29,8	29,8	13–60	158
Кадмий	0,151	0,17	—	—	—	0,36
Ртуть	0,0019	—	—	—	—	—
Свинец	4,47	2,09	2,0	2,0	—	75

* Вычислено при средней мутности рек 510 мг/л.

Средний химический состав воды рек мира, мг/л

Компоненты	Реки мира				Реки СССР [1]
	[36]	[2]	[38]	[34]	
HCO ₃ ⁻	58,4	39,89	52	35,15	65,4
SO ₄ ²⁻	11,2	11,4	8,25	12,14	17,85
Cl ⁻	7,8	5,5	5,75	5,68	10,35
Ca ²⁺	15,0	12,26	13,4	20,39	19,93
Mg ²⁺	4,1	2,89	3,35	3,41	4,65
Na ⁺	6,3	4,91*	5,15	5,79	9,26*
K ⁺	2,3	—	1,3	2,12	—
SiO ₂	13,1	—	10,4	11,67	—
Минерализация	119,9	76,85	89,2	—	127,2

* K⁺ + Na⁺.

Химические элементы в природных водах (раствор), мкг/л

Элемент	Реки Московской области, фоновые участки [18, 25]	Пресные воды рек мира [33]	Речные воды [36]		Пресные воды [35]	Речные воды [5]	Пресные поверхностные и подземные воды [40]
Li	2	2	3	1	2,5	4,6	
Be	0,13	0,3	-	0,01	-	0,2	
B	20	15	10	10	18	260	
F	201	100	100	-	100	436	
Ti	6,48	5	3	<1	3	13	
V	1,38	0,5	0,9	0,9	1	2	
Cr	1,25	1	1	0,5	1	2,6	
Mn	27,8	8	7	<5	10	45	
Fe	206	500	670	<30	410	391	
Co	0,3	0,2	0,2	0,05	0,3	2,0	
Ni	2,50	0,5	0,3	0,3	2,5	5,5	
Cu	7,62	3	7	1,8	7	11,4	
Zn	28,56	15	20	10	20	73,6	
Ga	1	0,09	0,09	-	0,1	0,6	
Ge	0,2	-	-	-	0,07	0,11	
As	0,43	9,5	2	2	1,4	1	
Se	0,128	0,2	0,2	0,1	2,6	0,87	
Zr	0,8	0,8	-	-	2,6	1,34	
Nb	0,3	-	-	-	0,01	<0,3	
Mo	0,5	0,5	1	1	1	1,3	
Ag	0,251	0,3	0,3	0,3	0,2	0,34	
Cd	0,133	0,1	-	0,07	0,2	<0,1	
Sb	1,2	0,2	1	0,1	1	<0,94	
Ba	24,1	10	10	10	20	34,9	
W	0,1	0,03	0,03	-	0,03	0,052	
Hg	0,049	0,1	0,07	0,01	0,08	0,51	
Pb	2,17	3	3	0,2	1	6	

Как видим, установленные фоновые содержания растворенных форм химических элементов (за редким исключением) хорошо соотносятся с глобальными параметрами их распределения и, очевидно, вполне могут использоваться в качестве своеобразных природных «реперов» при оценках техногенного воздействия на поверхностные водотоки в пределах Подмосквья.

Растворенные формы химических элементов, мигрирующих в речных водах, в общем случае складываются из суммы неорганических и органических компонент. Исследования, выполненные на фоновом участке р. Москвы, показали, что для изученных металлов было характерно преобладание неорганических (очевидно, ионных) форм и лишь для никеля относительное содержание органических соединений было достаточно велико и достигало 50% общей концентрации в растворе вод (табл. 12).

Особый интерес представляет знание форм нахождения металлов в твердом взвешенном веществе (в речной взвеси), поскольку в условиях загрязнения практически всегда наблюдается существенное изменение их природного баланса (соотношения) [25]. Было установлено, что в фоновых условиях Московской области (верховья р. Москвы) для никеля наблюдалось преобладание сорбционно-карбонатных форм нахождения (форм закрепления во взвеси), а для меди – доминирование органических и сорбционно-карбонатных форм (табл. 13).

Таблица 12

Формы нахождения металлов в растворе речных вод, р. Москва, фоновый створ, мкг/л [25]

Форма	Никель	Медь	Цинк	Кадмий
Органическая	4,00	2,73	6,54	0,03
Неорганическая	4,00	4,67	26,36	0,58
Общая растворенная	8,00	7,40	32,90	0,61
Доля органической от общей, %	50,0	36,9	19,9	5,0

Примечание. Приведены средние данные за 6 дней наблюдения на створе 4.

Таблица 13

Формы нахождения меди и никеля в фоновой речной взвеси, средняя доля от валового содержания, % (р. Москва, фоновый створ) [25]

Металл	Сорбционно-карбонатные	Органические	Оксидные	Кристаллические	Силикатные
Медь	30,3	40,3	12,3	16	1,1
Никель	52,5	12,5	2	16,7	16,3

Таким образом, параметры распределения химических элементов в речных водах, уровни содержания и баланс соотношений их растворенных и взвешенных форм достаточно адекватно отражают природную ситуацию, свойственную фоновым территориям Московской области. Важной особенностью химического состава фоновых речных вод является его достаточно высокая временная стабильность в течение летней межени. Наблюдаемые пространственно-временные изменения химического состава фоновых речных вод, уровней содержания в них химических элементов и баланса их

форм миграции обуславливаются главным образом типичными для рек гидрологическими явлениями и внутриводоемными (физико-химическими и биогеохимическими) процессами. Такие изменения, как правило, носят относительно кратковременный характер, а количественные параметры распределения и соотношения форм миграции элементов редко выходят за пределы глобальных и региональных фоновых значений. Установление параметров распределения и поведения различных химических элементов и их соединений вполне могут использоваться в качестве фоновых («реперных») характеристик при проведении экологических оценок и для выявления интенсивности техногенного воздействия на поверхностные водотоки в пределах Московского региона.

В свое время В.И. Вернадский подчеркивал, что «едва ли где так сильно чувствуется геохимическое влияние человечества, как в химическом составе вод суши. Воды суши нашей психозойской эры по существу отличны от тех же вод четвертичной эры... Человек изменил и изменяет их состав непрерывно, и темп изменения все усиливается. Сейчас исчезают последние девственные речные бассейны... Неявно все воды “загрязнены” – и все больше меняются, т. е. “загрязняются”. Человеческая культура есть такое же природное явление, как и все другие. “Загрязнение” вод человеческой деятельностью есть закономерное явление в истории вод – неизбежное, предусмотренное ходом геологического времени. По существу дела мы должны принимать во внимание в приводимых пределах и состав рек, резко измененных. Мы этого не делаем пока потому, что общая картина явлений еще не установлена» [4, с. 290]. Сказанное, в сущности, и определяет необходимость дальнейшего изучения геохимических процессов и явлений, происходящих в речных водах и играющих важную роль в судьбе химических элементов и их соединений.

Литература

1. *Алекин О.А.* Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1970. – 444 с.
2. *Алекин О.А.* Химический состав растворенных веществ речного стока // *Химия океана*. Т. 1. *Химия вод океана*. – М.: Наука, 1979, с. 51–55.
3. *Быков В.Д., Заславская М.Б., Федорова И.С., Шапков С.Н.* Гидрология и гидрохимия реки Протвы // *Региональный экологический мониторинг*. – М.: Наука, 1981, с. 146–161.
4. *Вернадский В.И.* Избранные сочинения. Т. 4. Кн. 2. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 651 с.
5. *Гордеев В.В.* Речной сток в океан и черты его геохимии. – М.: Наука, 1983. – 160 с.
6. *Гордеев В.В., Лисицын А.П.* Средний химический состав взвесей рек Мира и питание океанов речным осадочным материалом // *ДАН СССР*, 1978, 238, № 1, с. 225–228.
7. *Зиминова Н.А., Кольцов Г.В.* Содержание некоторых макро- и микроэлементов во взвешенных веществах Верхней Волги // *Тр. ИБВВ АН СССР*, 1974, вып. 26 (29), с. 80–89.
8. Информационный выпуск «О состоянии природных ресурсов и окружающей среды Московской области в 2017 году». – Красногорск, 2018. – 188 с.
9. *Красинцева В.В., Кузьмина Н.П., Селявин М.М.* Формирование минерального состава речных вод. – М.: Наука, 1977. – 176 с.
10. *Муравейский С.Д.* Процесс стока как географический фактор // *Известия АН СССР. Сер. геогр. и геофиз.*, 1946, т. 10, № 3, с. 293–300.

11. *Муравейский С.А.* Роль географических факторов в формировании географических комплексов // Вопросы географии, 1948, вып. 9, с. 95–110.
12. *Назаров А.Г., Колухарь Ю.Н., Перетрухин В.А. и др.* Ландшафтно-геохимические и гидрогеохимические особенности Приокско-Террасного государственного заповедника // Экосистемы Южного Подмосковья. – М.: Наука, 1979, с. 13–52.
13. О состоянии окружающей среды Московской области в 2002 году. Государственный доклад. – М.: НИИ-Природа, 2003. – 314 с.
14. Ресурсы поверхностных вод СССР. Верхне-Волжский район, т. 10, кн. 1. – М.: Гидрометеонздат, 1973. – 476 с.
15. *Сает Ю.Е., Сорокина Е.П., Ревич Б.А., Алексинская Л.Н., Ачкасов А.П., Глебов А.В., Трефилова Н.Я., Янин Е.П.* Рекомендации по результатам эколого-геохимической оценки некоторых территорий Московской области с наиболее высоким уровнем загрязнения // Научно-технический прогресс и проблемы охраны окружающей среды Московской области. – М.: НИИГигиены им. Ф.Ф.Эрисмана, 1989, с. 42–61.
16. *Сает Ю.Е., Янин Е.П.* Геохимические закономерности образования антропогенных потоков рассеяния химических элементов в малых реках // Методы изучения техногенных геохимических аномалий. – М.: ИМГРЭ, 1984, с. 31–44.
17. *Сает Ю.Е., Янин Е.П.* Методические рекомендации по геохимической оценке состояния поверхностных вод. – М.: ИМГРЭ, 1985. – 48 с.
18. *Сает Ю.Е., Янин Е.П.* О комплексном составе техногенных гидрохимических аномалий // Водные ресурсы, 1991, № 2, с. 135–140.
19. *Учватов В.П.* Геохимический поток микроэлементов в ландшафтах Русской равнины // Биогеохимический круговорот веществ в биосфере. – М.: Наука, 1987, с. 116–124.
20. *Учватов В.П., Булаткин Г.А.* Формирование химического состава природных вод рек местного стока Верхнеокского бассейна // Региональный экологический мониторинг. – М.: Наука, 1983, с. 180–195.
21. *Шварцев С.А.* Гидрогеохимия зоны гипергенеза. – М.: Недра, 1998. – 366 с.
22. *Эдельштейн К.К., Смажтина О.Ю.* Генетическая структура речного стока и химико-статистический метод выделения ее элементов // Водные ресурсы, 1991, № 1, с. 5–20.
23. *Янин Е.П.* Гидрохимические исследования городских агломераций // Экологическая геохимия городских агломераций. – М.: Геоинформмарк, 1991, с. 45–68.
24. *Янин Е.П.* Русловые отложения равнинных рек (геохимические особенности условий формирования и состава). – М.: ИМГРЭ, 2002. – 139 с.
25. *Янин Е.П.* Тяжелые металлы в малой реке в зоне влияния промышленного города. – М.: ИМГРЭ, 2003. – 89 с.
26. *Янин Е.П.* Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). – М.: ИМГРЭ, 2004. – 95 с.
27. *Янин Е.П.* Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек Московской области (состав, особенности, методы оценки) // Экологические системы и приборы, 2006, № 3, с. 24–33.
28. *Янин Е.П.* Изменение химического состава и техногенная метаморфизация речных вод в промышленно-урбанизированных районах // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды, 2006, № 3, с. 2–27.

29. Янин Е.П. Особенности минерального состава русловых отложений реки Пахры (Московская область) в зонах техногенного воздействия // Бюллетень МОИП. Отдел Геологический, 2007, 82, вып. 5, с. 48–55.
30. 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.
31. Янин Е.П. Поведение микроэлементов в пресных речных водах (основные процессы и формы миграции) // Экологическая экспертиза, 2017, № 4, с. 35–62.
32. Янин Е.П. Техногенные речные илы (условия формирования, вещественный состав, геохимические особенности). – М.: НП «АРСО», 2018. – 415 с.
33. Bowen H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements. – Academic Press: London etc., 1979. – 317 p.
34. Clarke F.W. The Data of Geochemistry. – U. S. Geol. Surv. Bul., v. 770, 1924. – 841 p.
35. Förstner U., Wittmann G.T.W. Metal pollution in the aquatic environment. – Berlin etc.: Springer-Verlag, 1979. – 486 p.
36. Livingstone D.A. Chemical composition of rivers and lakes: Data of geochemistry // U.S. Geol. Survey Profess., 1963. Paper 440 G, p. G1–G64.
37. McDuffie B., El-Barbary I., Hollod G.J., Tiberio R.D. Trace Metals in Rivers – Speciation, Transport and Role of Sediments // Trace Substances Environmental Health-X., 1976, p. 85–95.
38. Meybeck M. Concentrations des aux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans // Rev. geol. dy-nam. et géogr. phys., 1979, 21, № 3, p. 215–246.
39. Saet Yu.E., Yanin E.P. Composition of technogenic hydrochemical anomalies // Water Resources, 1992, т. 18, № 2, с. 189–193.
40. Zyka V. Průmerné chemické složení povrchových a spodních (sladkých) vod // Sbor. geol. ved. TG, 1972, 10, s. 69–90.