

УДК 504.064 + 543.31 + 577.472

Экологические последствия трансформации химических форм металлов-поллютантов в реальном пресном водоеме

Б. С. СМОЛЯКОВ, М. В. ЖИГУЛА

*Институт неорганической химии Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)*

(Поступила 20.02.2001)

Аннотация

Представлены результаты натурных экспериментов по изучению влияния эффектов трансформации химических форм металлов-поллютантов (Cu, Pb, Cd и Zn) на их поведение в целостной гидроэкосистеме. Смещение соотношения основных форм металлов в растворе достигалось изменением pH воды. Эксперименты выполняли с использованием мезокосмов на реальном водоеме (Новосибирское водохранилище). Найдено, что снижение доли гидроксо- и карбонатных комплексов и увеличение доли аква-ионов приводят к уменьшению сорбции металлов на взвешенных частицах, скорости их выведения в донные отложения, аккумуляции макрофитами и уровня продукционных процессов в водоеме.

ВВЕДЕНИЕ

В природных водах тяжелые металлы (ТМ) могут находиться в различных состояниях (в растворе, на взвесах, в форме коллоидов), что определяет их разную способность к миграции и доступность для водных организмов. Помимо фазового состояния, немаловажное значение имеет распределение ТМ по химическим формам. Основными химическими формами (в дальнейшем – формами) ТМ в растворе являются комплексы с неорганическими лигандами, аква-ионы, формы, связанные с растворенными органическими веществами (РОВ). Полагают [1–4], что наиболее токсичны аква-ионы металлов, малотоксичны – прочные комплексы с неорганическими лигандами и формы, связанные с высокомолекулярными РОВ. Учитывая разнообразие состава природных вод, можно ожидать, что соотношение различных форм ТМ в реальных водоемах варьирует в широких пределах. Изучение экологических последствий трансформации металлов-поллютантов, поступающих в природные водоемы, представляется важной зада-

чей для прогноза их распределения в системе вода – взвеси – донные отложения (ДО) и воздействия на водные организмы.

Наибольшие трудности связаны с необходимостью учета многих факторов, влияющих на распределение форм ТМ в реальных гидроэкосистемах, таких как химический состав воды, взвесей, ДО, структурные и функциональные характеристики биогидроценоза. Они индивидуальны для каждого водоема и изменчивы во времени и в пространстве. Это не позволяет адекватно переносить на реальный водоем данные лабораторных экспериментов, которые можно выполнить лишь при существенном упрощении целостной гидроэкосистемы до отдельных ее фрагментов. Наиболее полно учесть совокупное действие параметров реальной экосистемы позволяет методология натурального моделирования с использованием мезокосмов, устанавливаемых непосредственно на водоеме [5]. Ранее мы применяли методологию натурального моделирования для изучения последствий загрязнения экосистемы Новосибирского водохранилища солями ряда ТМ в естественных условиях [6,

7]. В данной работе использовали ту же методологию активных химико-биологических экспериментов, но с искусственным смещением распределения Cu, Pb, Cd и Zn по формам в растворе.

Определенные трудности в изучении эффектов трансформации форм металлов в реальных водоемах связаны с проблемами их экспериментального определения. Предложены схемы раздельного анализа катионных, анионных и нейтральных форм [1, 8], форм, связанных с низко- и высокомолекулярными РОВ [9]. Однако такие схемы не обеспечивают получение информации по индивидуальным формам (например, имеющим одинаковый заряд). Кроме того, существует неопределенность в сохранении исходного распределения форм металлов в воде при операциях их концентрирования и селективного разделения.

Другой путь получения требуемой информации – химико-термодинамическое моделирование состояния ТМ для конкретного состава природной воды. При использовании данных по ионному составу, pH, параметрам связывания ТМ с РОВ для реального водоема расчетные оценки распределения металлов по формам могут быть сделаны для разных сценариев, в частности, для разных концентраций поллютантов.

Цель данной работы – изучение влияния внутриводоемной трансформации форм меди, свинца, кадмия и цинка на их поведение в реальной пресноводной экосистеме на примере Новосибирского водохранилища.

ХИМИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ Cu, Pb, Cd и Zn В РЕАЛЬНОМ ПРЕСНОМ ВОДОЕМЕ

Добавки ТМ вводились в мезокосмы, где варьировали их распределение по формам, которое оценивали методами химико-термодинамического моделирования. Оценка долевого распределения форм ряда ТМ в растворе для воды Новосибирского водохранилища была выполнена с использованием программы WATEQ4F [10]. Данные по составу воды, необходимые для расчетов и приведенные в табл. 1, относятся к летнему периоду и являются усредненными результатами наблюдений,

ТАБЛИЦА 1

Химический состав воды Новосибирского водохранилища (среднемноголетние данные, летний период)

Параметр	Значение, мг/л
Ca ²⁺	18.7
Mg ²⁺	5.6
Na ⁺	4.8
K ⁺	0.23
NH ₄ ⁺	0.004
HCO ₃ ⁻	91.5
Cl ⁻	2.5
NO ₃ ⁻	1.1
SO ₄ ²⁻	8.3
O ₂	8.6
Fe _{общ}	0.008
Фосфаты	0.019

ний, выполнявшихся в 1995–2000 гг. Для учета связывания Cu, Pb и Cd с РОВ использованы интегральные параметры – условная константа K_{MeL} и концентрация связывающих центров [L], приведенные в табл. 2. Они найдены экспериментально по методике [11] титрованием проб воды при pH 6.0 стандартными растворами нитратов этих металлов в диапазоне концентраций 1×10^{-7} – 2×10^{-6} М с использованием соответствующих ионоселективных электродов для определения концентрации несвязанного металла. Для других значений pH K_{MeL} рассчитывали из соотношения [12]

$$\lg K_{MeL(X)} = \lg K_{MeL(6)} + 0.5(X - 6.0)$$

В случае цинка из-за отсутствия пригодного Zn²⁺-селективного электрода не удалось экспериментально определить K_{ZnL} . Известно, что по прочности связывания с “водным гумусом” ТМ образуют следующий ряд: Cu²⁺ > Zn²⁺ > Ni²⁺ > Pb²⁺ > Cd²⁺ [1, с. 144]. На этом основании мы оценили значение K_{ZnL} как промежуточное между K_{CuL} и K_{PbL} . Найденные на-

ТАБЛИЦА 2

Интегральные параметры связывания ТМ с РОВ в воде Новосибирского водохранилища при pH 6.0

Металл	$K_{MeL} \times 10^{-6}$, л/моль	[L] $\times 10^6$, моль/л
Cu	2.8	1.7
Pb	2.0	1.6
Cd	0.69	1.7
Zn	2.4	1.7

ми экспериментально значения [L] для связывания Cu, Pb и Cd оказались близки; такое же значение взято и для цинка.

Результаты расчета долевого распределения форм Cu, Pb, Cd и Zn в воде Новосибирского водохранилища при разных pH для сценариев А (а, в, д, ж) и Б (б, г, е, з), отличающихся уровнем концентраций ТМ, показаны на рис. 1. Сценарий А отвечает начальному этапу натуральных экспериментов, моменту загрузки ТМ в мезокосмы. Сценарий Б соответствует уров-

ню концентраций тех же ТМ в конце эксперимента, когда в растворе остается небольшая часть введенной добавки металла. Этот уровень концентраций близок к фоновому для Новосибирского водохранилища. Концентрации ТМ в микрограммах на литр, использованные в расчетах долевого распределения форм, указаны на рис. 1 в скобках. Они соответствуют 1×10^{-7} М для всех ТМ в сценарии Б, 1×10^{-6} для Pb и Cd, $8 \cdot 10^{-6}$ М для Cu и 11×10^{-6} для Zn в сценарии А.

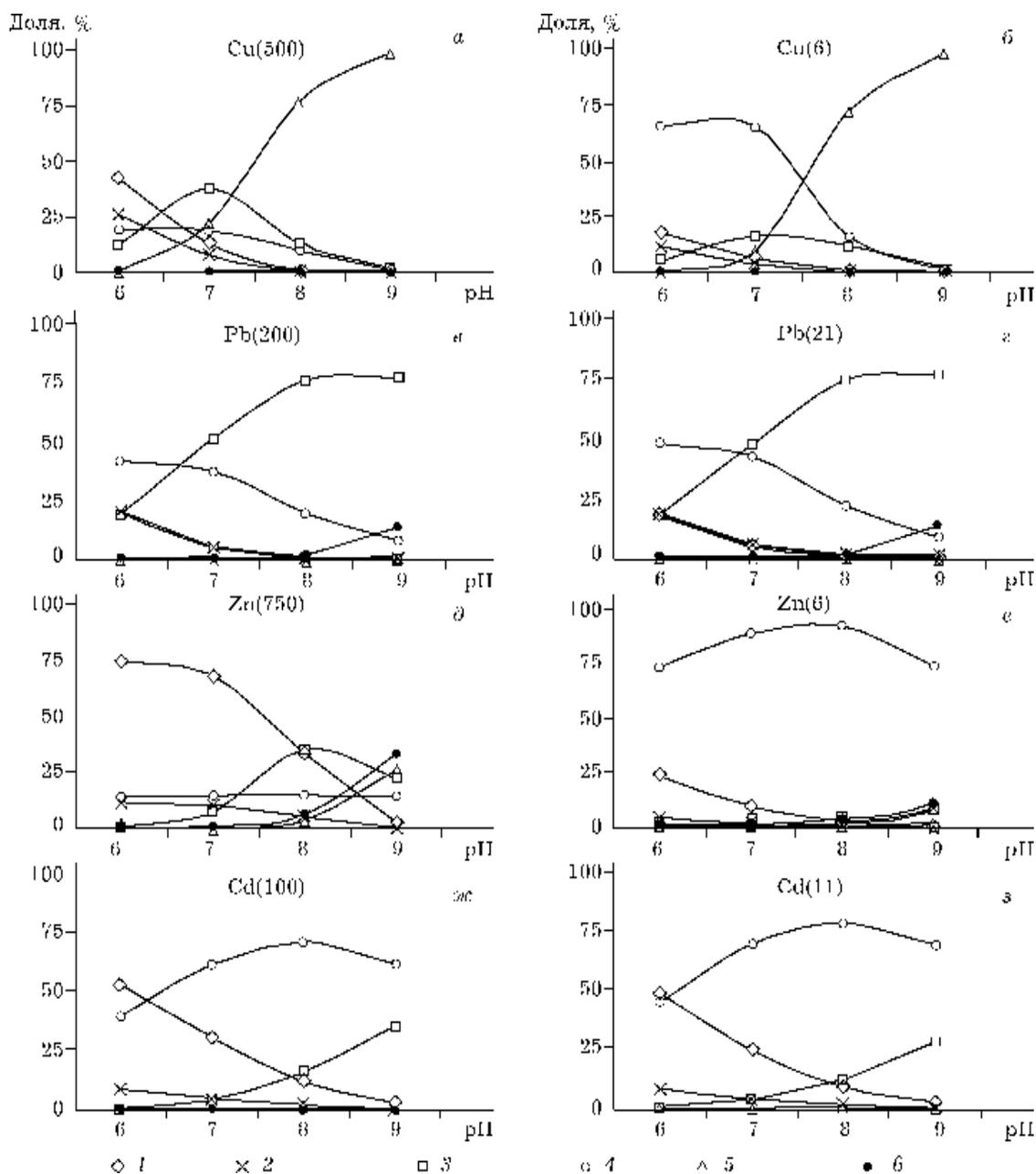


Рис. 1. Расчетное доленое распределение основных форм ТМ в воде Новосибирского водохранилища в зависимости от pH: 1 - Me^{2+} , 2 - $MeHCO_3$, 3 - $MeCO_3$, 4 - MeL , 5 - $Me(OH)_2$, 6 - $Me(CO_3)_2$.

Влияние уровня концентрации ТМ на распределение его форм в растворе реальной природной воды связано с ограниченной емкостью связывающих центров РОВ. Учитывая значения [L], приведенные в табл. 2, можно заключить, что эта емкость будет существенно превышена для Cu и Zn в сценарии А. В этом случае растет доля комплексов с неорганическими лигандами относительно распределения форм при сценарии Б, как это видно из данных, приведенных на рис. 1, а, б, д, е. В меньшей степени отличается долевое распределение форм Pb и Cd по сценариям А и Б, поскольку их максимальные концентрации близки к концентрации L связывающих центров РОВ.

Основными формами для всех ТМ являются гидроксо- и карбонатные комплексы, аква-ионы и формы MeL, связанные с РОВ, соотношение между которыми при фиксированном pH зависит от природы металла. При $\text{pH} > 7.5$ среди других форм Cu доминирует незаряженный гидроксокомплекс, а при более низких pH основными становятся формы CuL. Для свинца гидроксокомплексы мало значимы, а незаряженный карбонатный комплекс PbCO_3 оказывается основным уже при pH 7. При pH 9 заметный вклад дает и другой комплекс – анион $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$. Заметим, что такая же форма Zn проявляется при высоких pH. Катион MeHCO_3^+ становится значимым при снижении pH с 7 до 6 для Cu, Pb, Zn и в меньшей степени для Cd. Основными формами Zn и Cd в диапазоне pH от 6 до 9 являются формы, связанные с РОВ при более низкой, чем для Cu и Pb, доле гидроксо- и карбонатных комплексов. Существенно важно, что у всех этих металлов при снижении pH до 6 резко увеличивается доля катионов Me^{2+} , достигающая 75 % для Zn, 50 % для Cu и Cd, 23 % для Pb (при сценарии А). Доля аква-ионов при pH 6 в сценарии Б снижается в разной степени для разных металлов, но ее значительный рост при подкислении воды сохраняется. Таким образом, величина pH оказывается тем параметром, вариации которого способны существенно изменить распределение ТМ в растворе по химическим формам, разным по заряду, способности к сольватации, сорбции и по биодоступности.

Именно это обстоятельство послужило основой для постановки натуральных экспериментов по изучению влияния трансформации форм ТМ на их поведение в реальном водоеме. Изменение pH воды с 8–9 (характерных значений для воды Новосибирского водохранилища в летний период) до 6 должно привести к значительному сокращению доли нейтральных и анионных гидроксо- и карбонатных комплексов при росте доли катионов Me^{2+} .

МЕТОДИКА НАТУРНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Химико-биологические эксперименты по изучению влияния искусственного смещения распределения Cu, Pb, Cd и Zn по формам в реальном водоеме выполняли летом 1999 и 2000 гг. в средней части Новосибирского водохранилища. У борта плавучей лаборатории устанавливали 4 мезокосма ($V = 2 \text{ м}^3$, $H = 3 \text{ м}$), изолирующих часть материнской экосистемы от поверхности воды до дна. Все мезокосмы до начала эксперимента были идентичными по составу воды, донных отложений, биоты. В двух из них (M1 и M2) подкисляли воду до pH 6, после чего в M1 вводилась добавка исследуемого ТМ (в виде раствора нитрата металла). Для того чтобы не изменять список химических форм ТМ, подкисление осуществляли не сильными минеральными кислотами (H_2SO_4 , HCl и т.п.), а за счет барботажа CO_2 через столб воды. В экспериментах с добавками Cu, Pb, Zn, выполнявшихся летом 2000 г., постоянный уровень $\text{pH} 6.0 \pm 0.3$ поддерживался на протяжении всего эксперимента (10–15 сут). Две серии экспериментов с Zn отличались по концентрации добавки (200 и 750 мкг/л). В экспериментах с добавками Cd, выполнявшихся летом 1999 г., подкисление воды в M1 и M2 было разовым, до загрузки $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ в M2, и по ходу эксперимента pH медленно возросло с 6 до 7 в обоих мезокосмах. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, такой дрейф pH не должен кардинальным образом изменить соотношение форм кадмия в растворе.

Одновременно с введением добавки ТМ в M1 идентичная добавка вводилась также в мезокосм M3, в котором уровень pH воды соответствовал естественному для водоема (8–

ТАБЛИЦА 3

Схема экспериментов с мезокосмами (в скобках – начальная концентрация ТМ, мкг/л)

Дата	Загрузка мезокосмов			
	М 1	М 2	М 3	М 4
9–18.08.99	Cd (100), рН 6 @ 7	рН 6 @ 7	Cd (100), рН 8.5	Фон
8–19.07.00	Pb (200), рН 6	рН 6	Pb (200), рН 9	»
10–25.08.00	Cu (500), рН 6	рН 6	Cu (500), рН 8.5	»
28.08–8.09.00	Zn (200), рН 6	рН 6	Zn (200), рН 8.5	»
9–21.09.00	Zn (750), рН 6	рН 6	Zn (750), рН 8.5	»

9). Мезокосм М4 служил фоновым. Схема проведения экспериментов приведена в табл. 3.

После начала эксперимента на протяжении 10–15 сут 3–4 раза в сутки измеряли рН и концентрацию O_2 в пробах воды, отбиравшихся с 3 уровней (поверхность, 1.5 и 2.5 м). По суточной амплитуде этих параметров оценивали валовую суточную первичную продукцию P [13]. Значения P , характеризующие интенсивность продукционных процессов, ежесуточно варьируют как в фоновом мезокосме, так и в М1–М4. Поэтому для оценки влияния подкисления, добавки металла или смещения его распределения по формам целесообразно использовать отношение значений P , вычисленных для разных мезокосмов, к P_0 в фоновом мезокосме. Другие параметры, характеризующие структуру фито- и зоопланктона (численность основных групп), определялись визуальным счетом организмов в пробах, отбиравшихся стандартными методами.

Анализ общей остаточной концентрации ТМ в растворе $[Me]_w$ осуществляли на месте наблюдений инверсионно-вольтамперометрическим методом с анализатором ИВА-3 АК (Екатеринбург). Для этого пробы воды, отобранные с 3 уровней, фильтровали через фильтр МФА-МА (диаметр пор 0.5 мкм). В осадке на фильтре определяли концентрацию ТМ на взвеси $[Me]_s$, относящуюся к 1 л воды. Этот анализ выполняли в стационарной лаборатории атомно-абсорбционным методом (спектрометр Perkin-Elmer 3030) с графитовым атомизатором HGA-600 после растворения осадка в HNO_3 . Этим же способом определяли концентрацию ТМ в осадке, для сбора которого у дна мезокосмов устанавливали седиментационные ловушки. В этом случае концентра-

цию выражали в микрограммах на грамм осадка. Тем же способом оценивали биоаккумуляцию ТМ в макрофитах – растениях, плавающих на поверхности воды. В качестве макрофитов в мезокосмы М1–М4 вводили местные растения (*Salvinia natans*), в массе представленные в водоеме.

Таким образом, в натуральных экспериментах изучали химические и биологические эффекты, вызываемые добавками ТМ при внутриводоемной трансформации их форм за счет изменения рН воды. Далее приведены результаты, относящиеся к распределению ТМ в системах вода – взвеси, вода – макрофиты и лишь частично – к отклику планктонных организмов. Последние будут представлены в более полном виде в другой работе, поскольку требуют специального обсуждения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Динамика выведения ТМ из объема воды в ДО

Динамика остаточной концентрации ТМ в растворе и на взвеси в мезокосмах с естественным и искусственно измененным соотношением их форм показана на рис. 2. Во всех случаях увеличение доли аква-ионов в М1 привело к замедлению снижения $[Me]_w$. Оно наиболее заметно для добавок меди (см. рис. 2, а, б), причем к окончанию эксперимента (через 15 сут) остаточная $[Cu]_w$ оставалась существенно выше, чем в мезокосме М3 с естественным уровнем рН. Для добавок свинца смещение распределения форм при подкислении воды в М1 привело к изменению соотношения $[Pb]_w$ и $[Pb]_s$, а также к увеличению $[Pb]_s$ (см. рис. 2, в, г). Обращает на себя внимание

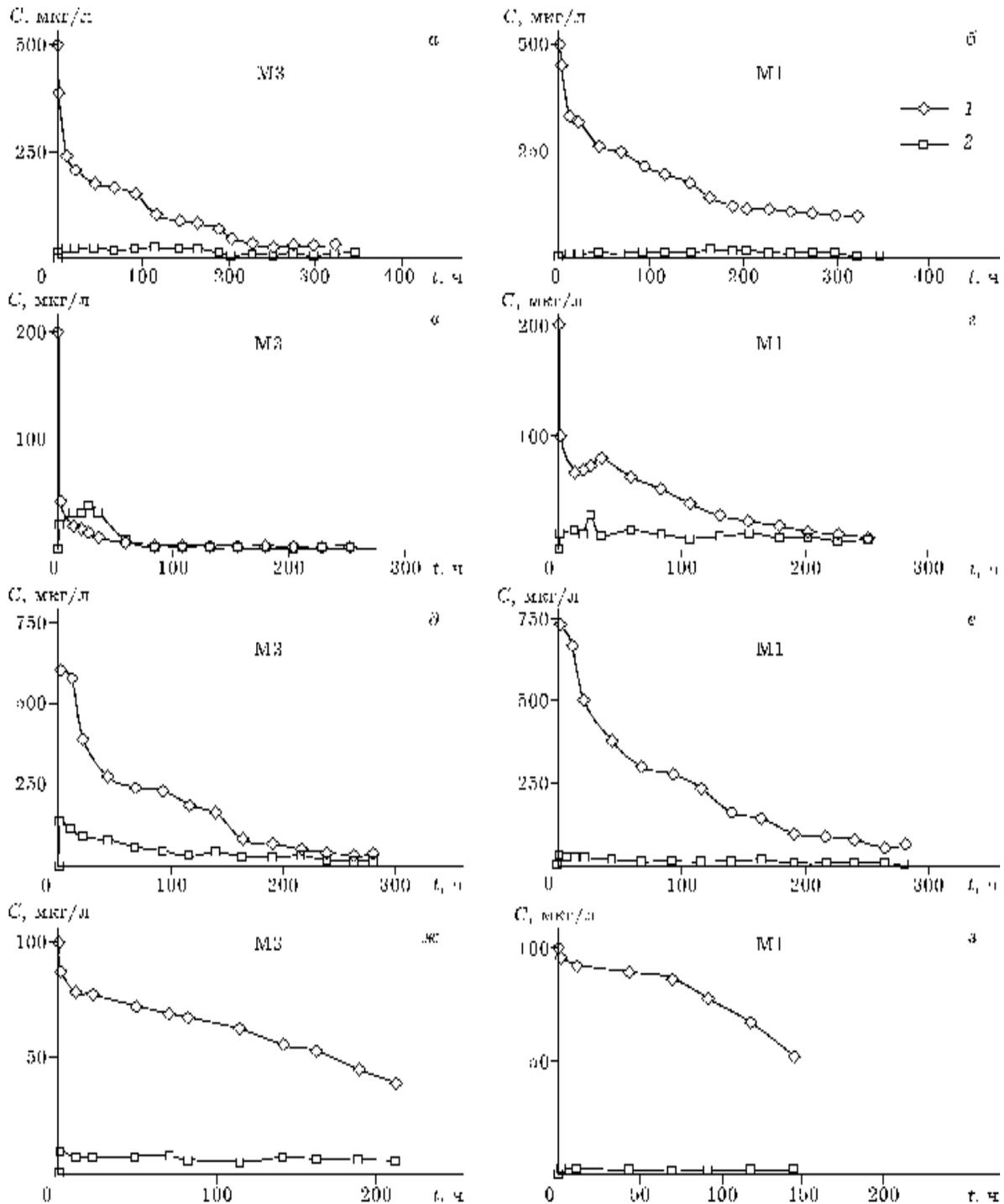


Рис. 2. Динамика остаточной концентрации ТМ в объеме воды в мезокосмах МЗ (а, в, д, ж) и М1 (б, г, е, з): а, б - Cu; в, г - Pb; д, е - Zn; ж, з - Cd; 1, 2 - содержание в растворе и на взвеси соответственно.

низкая скорость снижения $[Cd]_w$ не только в М1, но и в МЗ (см. рис. 2, ж, з).

Динамика остаточной концентрации ТМ в мезокосмах отвечает интенсивности их удаления из объема воды в ДО. Два фактора определяют этот процесс: эффективность сорбции ТМ на взвеси и количество оседающей

взвеси. По результатам анализа осадка в седиментационных ловушках эффективность сорбции ТМ в М1 заметно ниже, чем в МЗ (Cu 1.82 и 3.45, Pb 6.25 и 10.7, Zn 0.32 и 1.06 мг/г соответственно при начальных добавках меди 500, свинца 200, цинка 200 мкг/л). В экспериментах с добавкой кадмия в мезокосмах

седиментационные ловушки не устанавливались, и данные по его содержанию в осадке отсутствуют. Очевидно, что увеличение доли аква-ионов и снижение доли незаряженных комплексов ТМ с неорганическими лигандами заметно снижает сорбцию этих металлов на взвеси. Заметим, что самая высокая удельная концентрация ТМ в оседающей взвеси отмечена для Pb; для Cu и Zn она ниже.

Продукционные процессы в водоеме

В условиях отсутствия течения в мезокосмах роль минеральных компонентов взвеси в осаждении ТМ, очевидно, со временем уменьшается. Поэтому для поддержания концентрации взвешенных частиц в объеме воды существенное значение имеют процессы воспроизводства планктонных организмов, главным образом – фитопланктона. Общая численность этих организмов ($n \times 10^5$ экз. в 1 л воды) и ограниченный срок их жизни (1-2 сут) определяют эффективность биотического канала выведения ТМ из объема воды в ДО с отмершими организмами. Поскольку добавки ТМ способны оказывать угнетающее действие (обратимое или длительное) на продукционную способность фитопланктона, интересно проследить динамику первичной продукции P в мезокосмах М1 и М3. Эти данные в виде отношения P к P_0 приведены на рис. 3.

Добавка Cu (500 мкг/л) привела к постепенному угнетению продукции фитопланктона, но в мезокосме М3 при низкой доле Cu^{2+} и высокой доле $Cu(OH)_2$ к завершению эксперимента наблюдалась явная тенденция восстановления P до фонового уровня, тогда как при обратном соотношении форм Cu в М1 угнетение приобрело стойкий характер (см. рис. 3, а). Таким образом, замедление в М1 выведения меди в ДО (см. рис. 2, б), обусловлено не только уменьшением сорбции Cu на взвеси, но и снижением ее воспроизводства (в виде организмов фитопланктона). В эксперименте с добавками Cd стойкое значительное угнетение продукционных процессов наблюдается и в М3, и в М1 (см. рис. 3, г), что коррелирует с замедленным выведением Cd из объема воды в ДО (см. рис. 2, ж, з).

Добавки Pb и Zn при низкой доле аква-ионов в М3 существенно не повлияли на пер-

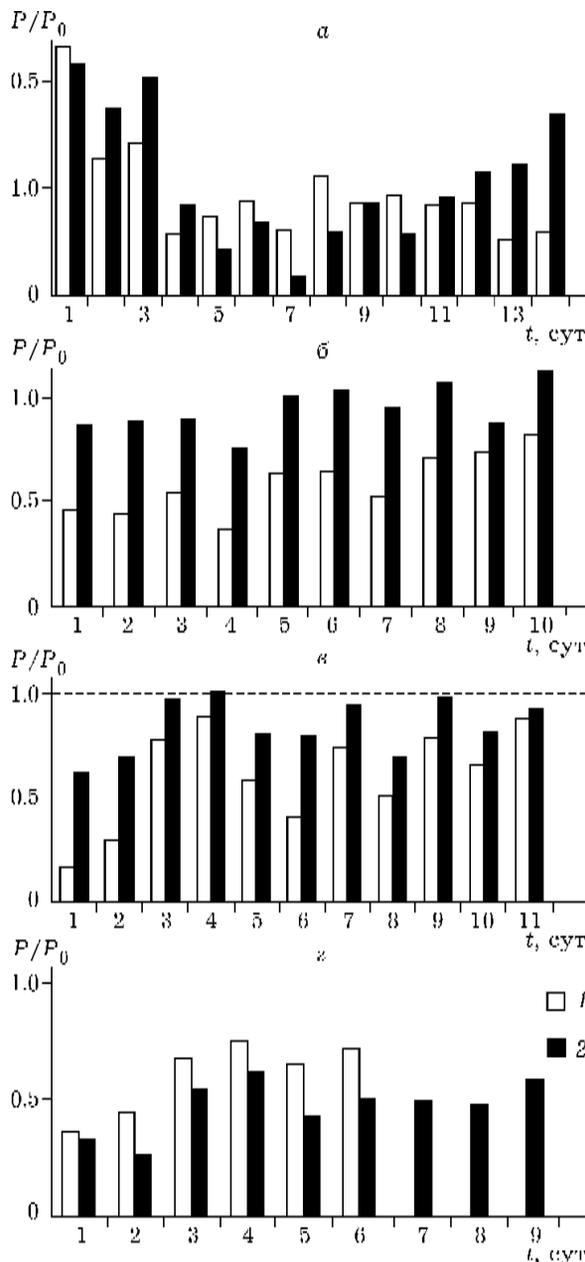


Рис. 3. Динамика относительной первичной продукции (P/P_0) в мезокосмах М1 (1) и М3 (2): а – Cu; б – Pb; в – Zn, г – Cd.

вичную продукцию (см. рис. 3, б, в), что способствовало быстрому снижению остаточной концентрации этих ТМ в объеме воды (см. рис. 2, в, д). Увеличение в М1 доли Me^{2+} в обоих случаях негативно отразилось на величине P/P_0 , но в меньшей степени, чем в эксперименте с добавкой меди, и к окончанию эксперимента значение P приблизилось к P_0 (см. рис. 3, б, в). Такое обратимое воздействие добавок свинца и цинка на воспроизводство

фитопланктона коррелирует с эффективностью их выведения в ДО и в завершающей фазе эксперимента.

Таким образом, снижение эффективности биотического канала выведения добавок ТМ из объема воды в ДО при смещении их форм в сторону Me^{2+} определяется не только уменьшением удельной сорбции на взвешенных частицах, но и ослаблением темпов воспроизводства организмов фитопланктона. Биомассу организмов фитопланктона в фоновом мезокосме можно оценить в первом приближении из $P_0 \gg 1 \times 10^{-4}$ М (в расчете на С). Принимая кларк С в биомассе фитопланктона равным $\gg 0.7$ и содержание воды – 90 %, найдем, что в 1 л воды содержится $\gg 17$ мг организмов фитопланктона. Если экосистема находится в равновесном состоянии, мортотомасса отмерших организмов близка к первичной продукции P_0 . Как отмечено выше, удельная концентрация Pb в осадке, собранном в седиментационной ловушке в конце эксперимента, составляла 10.7 мг/г. Принимая эту величину равной концентрации свинца в отмерших организмах фитопланктона, получим, что в мортотомассе, образующейся за 1 сут в 1 л воды, содержание Pb могло бы составить 182 мкг, что почти равно введенной добавке свинца (200 мкг/л). Аналогичный подсчет для мезокосма М1, в котором процессы угнетения фитопланктона выражены более сильно, а удельная концентрация свинца в осадке ниже, дает значение суточной сорбции примерно 60 мкг/л. Эти значения качественно согласуются с быстрым снижением $[Pb]_w$ в мезокосмах М1 и М3 в начальной стадии эксперимента (см. рис. 2, в, г).

Разумеется, такая оценка слишком упрощает процессы выведения ТМ в ДО за счет сорбции на отмерших организмах фитопланктона и носит качественный характер. Однако она указывает на возможность существенной

роли такого механизма и находится в разумном соответствии с данными экспериментов при сопоставлении динамики остаточной концентрации ТМ и продукционных процессов в зависимости от природы металла и распределения его форм в растворе.

Биоаккумуляция ТМ макрофитами

Результаты определения концентрации ТМ в растениях *Salvinia natans* после завершения экспериментов с добавками Pb, Cd и Zn приведены в табл. 4. В фоновых мезокосмах аккумуляция Zn намного выше, чем Pb и Cd. Это отражает, с одной стороны, более высокую концентрацию цинка в воде, с другой – физиологическую роль цинка для растений. Введение добавок металлов в воду привело к значительному увеличению их концентрации в растениях, что указывает на их высокую способность аккумулировать ТМ. Поскольку *Salvinia natans* – растения, плавающие на поверхности воды и не прикрепленные ко дну, поглощение металлов возможно лишь из воды. При искусственном смещении распределения ТМ по формам в растворе концентрация Pb и Zn в растениях снижается в М1 примерно в 2 раза по сравнению с М3. Для Cd этот эффект значительно меньше, что согласуется с менее радикальным перераспределением его форм при подкислении воды. В целом увеличение доли аква-ионов ТМ при снижении доли комплексов с неорганическими лигандами приводит к снижению их биоаккумуляции плавающими растениями и концентрации металлов в отмерших организмах фитопланктона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Трансформация химических форм металлов-поллютантов в воде существенно влияет на их поведение в целостной пресноводной экосистеме. При увеличении доли аква-ионов ТМ и уменьшении вклада комплексов с неорганическими лигандами замедляется их выведение из объема воды в ДО, ухудшается сорбция на оседающей взвеси. В этих условиях повышается их токсичность для планктонных организмов и снижается аккумуляция мак-

ТАБЛИЦА 4

Концентрация ТМ в макрофитах (*Salvinia natans*) по завершении экспериментов, мкг/г (в скобках – начальная концентрация ТМ, мкг/л)

Металл	М 1	М 2	М 3	М 4
Cd (100)	370	2.9	402	2.2
Pb (200)	451	11.3	875	3.5
Zn (200)	146	64	410	67

рофитами. Угнетение продукционных процессов также способствует замедлению выведения ТМ в ДО. Конечно, депонирование поллютантов в ДО не означает полного устранения их воздействия на биогидроценоз, но более драматичной была бы ситуация длительного сохранения высокой концентрации ТМ в объеме воды. Негативные экологические последствия загрязнения водоема ТМ ослабляются в ситуации увеличения доли неорганических комплексов и снижения доли аква-ионов.

Химико-термодинамическое моделирование состояния Cu, Pb, Cd и Zn в реальном пресном водоеме показывает, что долевое распределение их основных химических форм существенно зависит от pH воды. Этот ключевой параметр варьирует в достаточно широком интервале во многих пресноводных экосистемах в их естественном состоянии, поскольку он связан с интенсивностью продукционно-деструкционных процессов. Следовательно, трансформация форм ТМ, имеющих разную миграционную способность, доступность и токсичность для водных организмов, происходит и в фоновых, незагрязненных гидрозекосистемах.

Так, в экосистеме Новосибирского водохранилища значение pH на поверхности воды в летний период днем может достигать 9.4, а зимой у дна снижаться до 6.5–7. Такие вариации pH вызывают изменения в долевом распределении ТМ по формам, стимулирующие их удаление из поверхностных слоев в ДО за счет седиментации на взвешенных частицах. При более низких значениях pH в донных отложениях происходит перераспределение форм ТМ с увеличением доли тех, сорбция которых на взвеси хуже. Это влечет их иммобилизацию и возврат в объем воды. Таким образом, в естественном состоянии экосистемы реализуются условия для биогеохи-

мических циклов металлов внутри водоема за счет градиента pH и вызванного этим перераспределения форм ТМ.

Методология натурального моделирования позволяет исследовать экологические последствия трансформации ТМ в реальной целостной гидрозекосистеме не только в ее естественном состоянии, но и при вариациях параметров, значимых для поведения поллютантов.

Авторы выражают признательность Ж. О. Бадмаевой за помощь в выполнении анализа ТМ в осадках и макрофитах. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 98-05-65319) и Президиума СО РАН (Интеграционный проект 33-00).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 П.Н. Линник, В.И. Набиванец, *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах*, Гидрометеиздат, Ленинград, 1986.
- 2 Дж.В. Мур, С. Рамамурти, *Тяжелые металлы в природных водах*, Мир, Москва, 1987.
- 3 F.M.M. Morel, *Principles of Aquatic Chemistry*, Wiley Intersci., New York, 1983.
- 4 *Некоторые вопросы токсичности ионов металлов*, Под ред. Х. Зигель, А. Зигель, Мир, Москва, 1993.
- 5 А.М. Никаноров, И.А. Лапин, В.Ф. Геков и др., В сб.: *Экологическое нормирование и моделирование антропогенного воздействия на водные экосистемы*, Под ред. А.М. Никанорова, Гидрометеиздат, Ленинград, 1988, вып. 1, с. 70.
- 6 Б.С. Смоляков, В.И. Белеванцев, В.И. Малкова, В.В. Кокочкин, *Химия в интересах устойчивого развития*, 4 (1996) 539.
- 7 Б.С. Смоляков, В.И. Белеванцев, М.В. Жигула и др., *Водные ресурсы*, 27 (2000) 594.
- 8 Н.С. Сафронова, Е.В. Венецианов, Е.Ю. Ершова и др., *Там же*, 24 (1997) 477.
- 9 П.Н. Линник, И.В. Искра, *Там же*, 24 (1997) 494.
- 10 J.W. Ball, D.K. Nordstrom, *User's Manual for WATEQ4F*, U.S. Geological Survey, Menlo Park, California, 1992.
- 11 L. Ruzie, *Anal. Chim. Acta*, 140 (1982) 99.
- 12 Б.С. Смоляков, В.И. Белеванцев, А.П. Рыжих и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 575.
- 13 Б.С. Смоляков, Д.Ф. Плеханов, *Журн. экол. химии*, 3 (1994) 201.

