

УДК 550.4

О.А. Липатникова¹, Т.Н. Лубкова²

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ВОДОЕМОВ КАНАЛА ИМЕНИ МОСКВЫ И ВОЛГО-БАЛТИЙСКОЙ СИСТЕМЫ

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

На основании полученной ранее авторами гидрохимической информации о водохранилищах канала имени Москвы, Угличском, Рыбинском, Шекснинском, Вытегорском и Белоусовском водохранилищах, а также об Онежском озере проведен термодинамический расчет форм нахождения микроэлементов в водах этих объектов. Показано, что для Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Ni, Co, Cd преобладающие формы представлены свободными ионами, для Cu — фульватными комплексами, для Pb — карбонатными и фульватными комплексами.

Ключевые слова: природные воды, микроэлементы, комплексообразование, термодинамические расчеты, канал имени Москвы, Волго-Балтийская система.

In this paper the thermodynamic calculation of heavy metal speciation in waters of water reservoirs of the Moscow Canal and the Volga-Baltic system (the Uglich, the Rybinsk, the Sheksninsky, the Vytegorsky and the Belousovsky reservoirs and Lake Onega) is presented. It has been shown that Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Ni, Co, Cd are mainly presented in free ions, the main forms for Cu are fulvate complexes and for Pb are carbonate and fulvate complexes.

Key words: natural water, the Moscow Canal, the Volga-Baltic system, trace elements, complexation, thermodynamic calculation.

Введение. В водных системах элементы могут мигрировать в различных формах: взвешенных, коллоидных и истинно растворенных. Истинно растворенные формы включают в себя как свободные ионы, так и комплексные соединения. В ряде работ показано, что для большинства металлов наиболее биодоступны и токсичны их ионные формы [Campbell, 1995; McDonald, Wood, 2001]. При этом концентрация таких свободных ионов ниже общего содержания металлов и заметно варьирует в зависимости от pH, содержания органических лигандов и минерализации воды. Однако это правило распространяется не на все элементы: метилированные формы соединений ртути более активно накапливаются в водных организмах [Комов и др., 2004].

Наиболее простой и удобный способ оценки форм нахождения элементов в растворе — термодинамические расчеты с помощью различных программ. За рубежом наибольшее распространение для моделирования равновесных процессов получила программа MINTEQ (MINEQL+WATEQ, где MINEQL — MINeral EQuilibrium; WATEQ — WATer EQuilibrium), а также разновидность этой программы MINTEQA2, применяемая для моделирования разбавленных растворов. Последняя позволяет рассчитывать перераспределение элементов

между растворенной, сорбированной и осажденной формами в различных условиях [Allison et al., 1991]. Базы данных более поздней версии этой программы Visual-MINTEQ [Gustafson, 2004] были дополнены комплексами металлов с растворенным органическим веществом, а также миналами некоторых микроэлементов, сорбированных на гидроксидах марганца. В 2004 г. Д. Нордстром [Nordstrom, 2004] описал моделирование низкотемпературных геохимических процессов с использованием программы WATEQ4F, в которой применялись частично обновленные базы данных [Nordstrom, Archer, 2003]. Для моделирования процессов в подземных водах активно применяется программа PHREEQC (pH and REdox EQuilibria in C) и ее разновидность PHAST (PHREEQC and Solute Transport) [Parkhurst et al., 2004].

Одна из основных программ для моделирования, используемых в нашей стране, — HCh for Windows. Программный пакет предназначен для термодинамического моделирования химических систем и процессов. В качестве критерия равновесия используется минимум свободной энергии Гиббса системы при заданных температуре, давлении и объемном составе системы. Непосредственно сама система может быть либо закрытой (т. е. не допускается обмен веществами между

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, науч. с.; e-mail: lipatnikova_oa@mail.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, ст. науч. с.; e-mail: tanya_lubkova@mail.ru

системой и окружающей средой), либо открытой. Пакет HCh включает банк данных Unitherm, в котором хранятся термодинамические свойства веществ, и несколько модулей, рассчитывающих значения стандартных свободных энергий Гиббса всех компонентов, включенных в химическую модель. Расчет равновесного состава водного раствора в HCh основан на модели комплексообразования, при этом неидеальность раствора учитывается с помощью расширенной модели Дебая–Хюккеля. Частицы, входящие в водный раствор, могут быть четырех типов: встроенные частицы (H_2O , H^+ и OH^-), базовые частицы (ионы и некоторые комплексы, описываемые моделью Хельгесона–Кирхама–Флауэрса — HKF, например, Na^+ или Cl^-), комплексы, образованные из базовых частиц (описываются моделью Рыженко–Брызгалина, например, $ZnCl^+$ или $PbCO_3^0$) и неэлектролиты (частицы, описываемые моделью Акинфиева–Даймонда, например H_{2aq}). Основное преимущество программы — возможность редактировать содержимое используемой базы данных, дополняя ее новыми, необходимыми для расчетов, комплексными частицами [Шваров, 2008; Shvarov, 2015; Сайт документации..., 2020].

Цель нашей работы — оценка растворенных форм нахождения микроэлементов в воде водохранилищ канала имени Москвы, Угличского, Рыбинского, Шекснинского, Вытегорского и Белоусовского водохранилищ, а также в Онежском озере.

Термодинамические расчеты выполнены в программном пакете HCh for Windows v. 4.6.

Материалы и методы исследований. Основные морфометрические характеристики объектов исследования и их подробная гидрохимическая оценка приведены в работе [Липатникова и др., 2020]. Пробы воды отбирали из поверхностного горизонта с борта маломерной яхты «Гея» в рамках проекта «Geya Sailing Science» в июле 2018 г. Непосредственно на судне измеряли температуру воды, pH и электропроводность; проводили фильтрование аликовты пробы через стерильные фильтрующие насадки из ацетата целлюлозы с диаметром пор 0,45 мкм и консервацию фильтрата HNO_3 (ос.ч.) до $pH < 2$ для последующей оценки содержания главных катионов и микроэлементов. В химической лаборатории кафедры геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова в образцах определяли ХПК фотометрическим методом согласно [ГОСТ 31859-2012], содержание хлорид- и гидрокарбонат-ионов — методами объемного титрования, нитрат-ионов — методом потенциометрии, сульфат-ионов — рентгенофлуоресцентным анализом с предварительным концентрированием аликовты по методу «высушенной капли». Анализ главных катионов и микроэлементов в воде выполняли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанный плазмой (ИСП-МС) в отделе научно-

производственных аналитических работ ФГБУ «ИМГРЭ» на масс-спектрометре «ELAN-6100».

Макрокомпонентный состав вод в точках опробования приведен на рис. 1. Для отображения состава использованы диаграммы Стиффа [Stiff, 1951], построенные с использованием модуля GSS программного пакета The Geochemist's Workbench (GWB).

По классификации О.А. Алекина [Алекин, 1970] воды относятся к гидрокарбонатному классу, кальциевой группе, второму типу; нейтральные (pH 6,2–7,3) ультрапресные и пресные (с минерализацией 40–280 мг/л). В водах водохранилищ канала имени Москвы зафиксировано присутствие нитратов (9–35 мг/л).

Содержание растворенных форм большинства микроэлементов ниже предельно допустимой концентрации (ПДК) вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения [Приказ Росрыболовства..., 2016]. Исключение составляют Cu, Mn, Fe. Содержание Zn превышает ПДК в единичных точках опробования.

Методика термодинамических расчетов. Для определения форм нахождения микроэлементов в водах использовали термодинамические расчеты с помощью пакета программ термодинамического моделирования HCh v.4.6 [Шваров, 2008], в котором в качестве критерия равновесия используется минимум свободной энергии Гиббса системы.

Валовый состав систем задавали по результатам химических анализов. Концентрацию органических ионов оценивали по величине C_{org} по методике, приведенной в [Методы..., 1988], с учетом средней молекулярной массы фульвокислот 1500 [Кириюхин, Швец, 1976].

Моделируемая система включала 20 независимых компонентов — 19 химических элементов (H, O, Ca, Mg, Na, K, C, S, Cl, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Co, Cd, Ni, Ba, Sr) и квазиэлемент — фульвокислоту (Fu). Набор растворенных частиц в расчетах включал 90 простых ионов и комплексов, среди которых 79 неорганических (включая карбонатные, сульфатные, хлоридные, гидроксокомплексы, а также свободные ионы) и 11 органических комплексов. Для более точного регулирования pH система была открыта по CO_2 . Источником термодинамических данных в работе служил банк данных UNITHERM, дополненный эффективными и термодинамическими константами комплексообразования, найденными в литературе.

Расчет растворенных форм нахождения выполнен для 10 микроэлементов — потенциальных загрязнителей природных вод (Ba, Sr, Fe, Mn, Zn, Cd, Ni, Co, Pb, Cu), для которых есть набор согласованных термодинамических констант устойчивости комплексных соединений.

Исходные данные, необходимые для термодинамических расчетов, представлены в табл. 1. Используемые в расчетах константы для микроэлементов приведены в табл. 2.

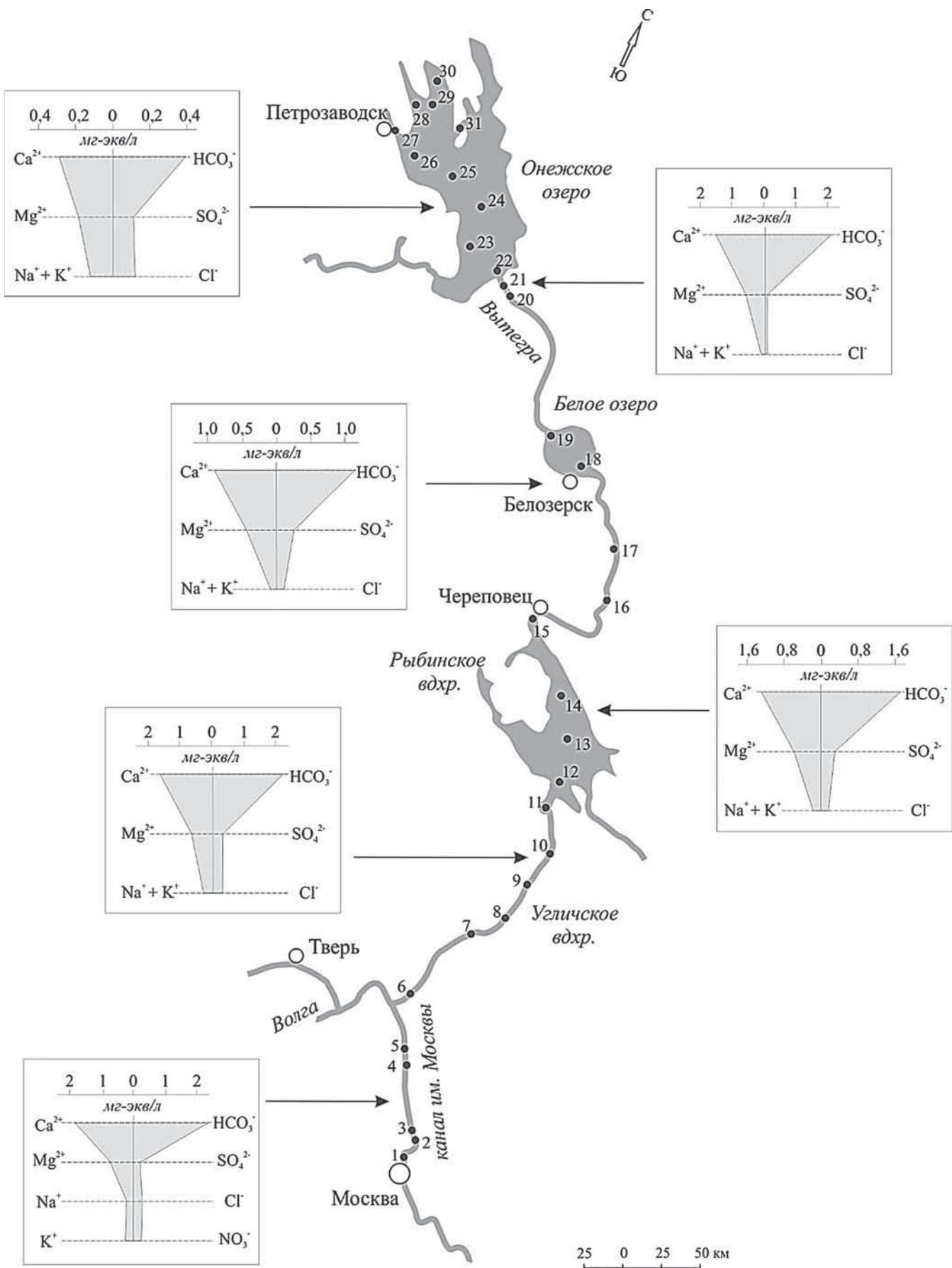


Рис. 1. Расположения точек опробования и макросостав вод изученных объектов, по [Липатникова и др., 2020], с дополнениями

Таблица 1
Исходные данные для термодинамических расчетов (диапазоны измеренных величин)

Показатель	Объекты (номера точек опробования)					
	Вдхр канала имени Москвы (1–6)	Угличское вдхр (7–10)	Рыбинское вдхр (11–15)	Шекснинское вдхр (16–19)	Вытегорское и Белоусовское вдхр (20–21)	Онежское озеро (23–31)
pH	6,94–7,15	7,15–7,29	7,00–7,24	6,69–6,77	7,00–7,13	6,22–6,74
ХПК, мг О/л	49–71	40–103	41–99	31–46	23–27	20–58
Макрокомпоненты, мг/л						
Ca ²⁺	35,5–42,8	32,5–35,4	23,1–28,6	15,4–21,1	29,6–32,8	5,4–6,3
Mg ²⁺	7,9–10,9	7,9–8,9	6,7–7,4	5,0–5,8	6,9–7,5	2,0–2,4
Na ⁺	4,0–7,5	3,8–4,3	2,2–3,4	1,3–1,5	1,9–2,3	1,9–2,6
K ⁺	2,0–19,0	3,5–10,8	0,9–3,2	0,8–0,9	0,9–1,5	0,7–1,4
HCO ₃ [–]	138–170	128–144	93–119	61–79	122–135	21–26
SO ₄ ^{2–}	7,2–11,7	10,9–16,6	11,7–14,8	10,2–14,2	3,0–3,6	2,6–8,6
Cl [–]	7,8–12,6	8,4–10,8	3,6–8,4	3,6–4,0	3,6–3,6	3,6–5,3
NO ₃ [–]	9–35	н/о–8	н/о	н/о	н/о	н/о
Микроэлементы, мкг/л						
Sr	100–178	89–108	65–78	34–60	43–47	16–17
Ba	41–46	40–43	19–35	16–18	29–32	11–12
Mn	2,9–99,8	3,2–16,1	3,0–35,7	3,4–42,5	5,2–6,1	0,8–4,2
Fe	<50	<50	137–225	201–302	111–159	51–195
Pb	0,10–0,31	0,10–0,15	0,11–0,26	0,29–0,34	0,18–0,44	0,08–0,75
Cd	0,01–0,02	0,01–0,02	0,01–0,02	0,01–0,02	0,04–0,06	0,01–0,13
Zn	6,1–15,7	6,0–8,4	4,2–18,7	7,8–10,0	5,0–17,4	3,4–18,6
Cu	1,9–2,3	1,7–2,2	0,9–2,1	1,3–2,0	1,6–3,3	0,9–5,1
Ni	1,6–2,1	1,6–1,9	1,2–1,6	1,1–1,4	1,4–3,3	0,6–1,1
Co	0,12–0,18	0,15–0,16	0,10–0,13	0,08–0,13	0,10–0,15	0,02–0,05

Таблица 2

Эффективные и термодинамические константы комплексообразования $\log K$ (298,15 К, 1 атм), используемые в расчетах

Элемент	Лиганд					
	OH [–]	CO ₃ ^{2–}	SO ₄ ^{2–}	Cl [–]	NO ₃ [–]	Fu ^{2–}
Cu ²⁺	6,503	6,77	2,36	0,2	0,5	7,85
Zn ²⁺	5,003	4,76	2,34	0,4	0,4	4,83
Pb ²⁺	6,403	6,478	2,69	1,55	1,17	6,11*
Cd ²⁺	3,903	4,357	2,37	1,98	0,5	4,57
Co ²⁺	4,303	4,228	2,3	0,539	0,2	4,51
Ni ²⁺	4,103	4,5718	2,3	0,408	0,4	4,98
Ba ²⁺	0,643	2,71	2,16**	–0,49***	0,7	—
Sr ²⁺	0,823	2,81	2,3	–0,18***	0,6	—
Mn ²⁺	3,403	4,1**	2,25	0,1	0,2	4,17
Fe ²⁺	4,603	4,38	2,39	0,14	—	4,67****

Примечания. Если не указано иное, то константы для неорганических комплексов приведены согласно NIST Standard Reference Database 46 (база данных констант устойчивости комплексных соединений металлов, опубликованная Национальным институтом стандартов и технологий США) [<https://www.nist.gov/srd/nist46>]; константы для органических комплексов — согласно [Mantoura et al., 1978]; * [Schnitzer, Skinner, 1967]; ** [Turner, 1981]; *** [Johnson et al., 1992]; **** [Варшал и др., 1979], прочерк — нет данных.

Результаты расчетов и их обсуждение. Полученные результаты расчетов представлены в табл. 3.

Распределение растворенных форм нахождения микроэлементов достаточно закономерно и обусловлено их геохимическими свойствами, физико-химическими характеристиками и макрокомпонентным составом вод.

Среди растворенных форм нахождения Ba и Sr, Mn, а также Fe резко преобладают свободные ионы (99, 95–98 и 90–95% соответственно). Оставшаяся часть представлена для Ba и Sr сульфатными комплексами, для Mn — карбонатными, сульфатными и фульватными комплексами в сопоставимых количествах.

Для железа доля фульватных комплексов $FeFu^0$ варьирует от 2% (Вытегорское и Белоусовское водохранилища) до 6% (Рыбинское водохранилище, Онежское озеро). Относительные значения содержания карбонатного комплекса $FeCO_3^0$ и сульфатного комплекса $FeSO_4^0$ не превышают 2% (для каждого), гидроксокомплексы железа $FeOH^+$ не характерны для исследуемых вод.

Распределение Zn, Ni, Co и Cd по формам нахождения похоже — все четыре элемента на 85–95% находятся в растворе в виде свободных ионов, а содержание сульфатных комплексов не

Таблица 3

Результаты термодинамических расчетов распределения форм нахождения микроэлементов в водах изученных водоемов, % содержания растворенных форм

Эле- мент	Ком- плекс	Объекты (номера точек опробования)					
		Вдхр канала имени Москвы (1–6)*	Угличское вдхр (7–10)	Рыбинское вдхр (11–15)	Шекснинское вдхр (16–19)	Вытегорское и Белоусовское вдхр (20–21)	Онежское озеро (22–31)
Ba	Ba ²⁺	99,2 ± 0,1	98,9 ± 0,2	98,9 ± 0,1	98,9 ± 0,2	99,7 ± 0,1	99,4 ± 0,2
	BaSO ₄	0,68 ± 0,10	1,01 ± 0,20	1,11 ± 0,10	1,07 ± 0,16	0,26 ± 0,03	0,57 ± 0,17
Sr	Sr ²⁺	98,9 ± 0,2	98,5 ± 0,3	98,4 ± 0,1	98,5 ± 0,2	99,6 ± 0,1	99,2 ± 0,2
	SrSO ₄	0,93 ± 0,14	1,39 ± 0,28	1,52 ± 0,13	1,47 ± 0,22	0,37 ± 0,04	0,79 ± 0,24
Fe	Fe ²⁺	—**	—**	90,6 ± 3,0	94,1 ± 0,5	95,1 ± 0,2	93,2 ± 0,9
	FeOH ⁺			0,38 ± 0,06	0,17 ± 0,01	0,41 ± 0,03	0,11 ± 0,03
	FeCO ₃			1,47 ± 0,33	0,47 ± 0,06	2,11 ± 0,3	0,11 ± 0,03
	FeSO ₄			1,73 ± 0,15	1,73 ± 0,26	0,43 ± 0,05	0,91 ± 0,28
	FeFu			5,78 ± 3,01	3,52 ± 0,39	1,93 ± 0,13	5,61 ± 0,89
Mn	Mn ²⁺	96,5 ± 0,3	95,5 ± 0,6	95,5 ± 1,1	96,9 ± 0,3	97,8 ± 0,2	97,2 ± 0,4
	MnCO ₃	1,10 ± 0,24	1,31 ± 0,19	0,81 ± 0,19	0,25 ± 0,03	1,14 ± 0,16	0,06 ± 0,02
	MnSO ₄	1,03 ± 0,15	1,53 ± 0,31	1,68 ± 0,14	1,64 ± 0,25	0,41 ± 0,05	0,87 ± 0,26
	MnFu	1,30 ± 0,16	1,62 ± 0,78	1,94 ± 1,06	1,15 ± 0,13	0,63 ± 0,04	1,85 ± 0,31
Co	Co ²⁺	89,7 ± 1,4	87,5 ± 0,6	89,5 ± 2,2	94,4 ± 0,5	91,3 ± 0,9	94,8 ± 0,7
	CoOH ⁺	0,17 ± 0,03	0,23 ± 0,03	0,19 ± 0,03	0,09 ± 0,01	0,20 ± 0,01	0,06 ± 0,02
	CoCO ₃	6,6 ± 1,4	7,8 ± 1,1	4,9 ± 1,1	1,6 ± 0,2	6,8 ± 0,9	0,4 ± 0,1
	CoSO ₄	0,85 ± 0,12	1,24 ± 0,26	1,39 ± 0,12	1,41 ± 0,21	0,34 ± 0,04	0,76 ± 0,23
	CoFu	2,64 ± 0,33	3,24 ± 1,55	3,97 ± 2,12	2,44 ± 0,27	1,28 ± 0,09	3,95 ± 0,64
Ni	Ni ²⁺	88,3 ± 1,0	85,8 ± 3,5	85,4 ± 5,2	90,9 ± 0,8	92,5 ± 0,2	88,3 ± 1,6
	NiOH ⁺	0,11 ± 0,02	0,14 ± 0,03	0,11 ± 0,02	0,05 ± 0,01	0,13 ± 0,01	0,03 ± 0,01
	NiCO ₃	2,97 ± 0,65	3,51 ± 0,60	2,16 ± 0,49	0,71 ± 0,09	3,19 ± 0,45	0,15 ± 0,05
	NiSO ₄	0,84 ± 0,12	1,22 ± 0,27	1,33 ± 0,13	1,36 ± 0,21	0,34 ± 0,04	0,7 ± 0,22
	NiFu	7,7 ± 0,9	9,3 ± 4,2	11,0 ± 5,4	6,9 ± 0,7	3,8 ± 0,3	10,8 ± 1,6
Cd	Cd ²⁺	92,1 ± 0,8	90,5 ± 1,3	91,2 ± 2,6	94,3 ± 0,4	95,3 ± 0,2	93,6 ± 0,7
	CdOH ⁺	0,07 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,03 ± 0,01	0,08 ± 0,01	0,02 ± 0,01
	CdCO ₃	1,88 ± 0,41	2,24 ± 0,34	1,40 ± 0,32	0,45 ± 0,06	1,99 ± 0,28	0,1 ± 0,03
	CdSO ₄	1,02 ± 0,15	1,50 ± 0,31	1,66 ± 0,14	1,65 ± 0,25	0,41 ± 0,05	0,88 ± 0,26
	CdCl ⁺	1,76 ± 0,29	1,81 ± 0,21	1,08 ± 0,31	0,74 ± 0,01	0,72 ± 0,01	0,90 ± 0,18
	CdFu	3,09 ± 0,37	3,82 ± 1,80	4,61 ± 2,43	2,80 ± 0,31	1,53 ± 0,10	4,47 ± 0,72
Zn	Zn ²⁺	88,2 ± 1,1	85,5 ± 2,0	86,3 ± 3,9	92,0 ± 0,6	91,1 ± 0,6	90,8 ± 1,2
	ZnOH ⁺	0,84 ± 0,13	1,12 ± 0,19	0,90 ± 0,15	0,42 ± 0,02	0,98 ± 0,06	0,27 ± 0,07
	ZnCO ₃	4,6 ± 1,0	5,4 ± 0,8	3,4 ± 0,8	1,1 ± 0,1	4,8 ± 0,7	0,2 ± 0,1
	ZnSO ₄	0,92 ± 0,13	1,33 ± 0,28	1,47 ± 0,13	1,51 ± 0,23	0,37 ± 0,04	0,79 ± 0,24
	ZnFu	5,4 ± 0,6	6,6 ± 3,1	7,9 ± 4,0	5,0 ± 0,5	2,7 ± 0,2	7,9 ± 1,2
Pb	Pb ²⁺	19,8 ± 2,3	16,5 ± 0,9	20,3 ± 4,3	35,7 ± 1,7	21,8 ± 1,8	34,8 ± 3,1
	PbOH ⁺	4,6 ± 0,4	5,4 ± 1	5,2 ± 1,1	4,1 ± 0,2	5,9 ± 0,1	2,5 ± 0,7
	PbCO ₃	52,0 ± 5,3	53,7 ± 9,0	40,4 ± 8,6	22,3 ± 2,5	59,9 ± 3,6	4,9 ± 1,2
	PbSO ₄	0,46 ± 0,08	0,57 ± 0,14	0,77 ± 0,16	1,30 ± 0,16	0,20 ± 0,01	0,68 ± 0,23
	PbCl ⁺	0,14 ± 0,01	0,12 ± 0,02	0,09 ± 0,02	0,10 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,12 ± 0,03
	PbFu	22,9 ± 3,7	23,7 ± 10,7	33,1 ± 12,4	36,5 ± 3,1	12,2 ± 1,8	57,0 ± 3,4
Cu	Cu ²⁺	1,42 ± 0,17	1,31 ± 0,56	1,18 ± 0,50	1,71 ± 0,19	2,66 ± 0,08	1,10 ± 0,14
	CuOH ⁺	0,43 ± 0,09	0,56 ± 0,31	0,39 ± 0,17	0,25 ± 0,03	0,91 ± 0,09	0,10 ± 0,03
	CuCO ₃	7,6 ± 1,8	8,7 ± 4,6	4,6 ± 2,0	2,1 ± 0,4	14,5 ± 2,5	0,3 ± 0,1
	CuFu	90,6 ± 2,0	89,4 ± 5,5	93,8 ± 2,6	95,9 ± 0,6	81,9 ± 2,7	98,5 ± 0,2

Примечания. * Содержание нитратных комплексов элементов 0,03–0,09%, кроме меди (<0,01%); ** содержание растворенных форм Fe в водах ниже предела обнаружения, расчет форм нахождения не проводился.

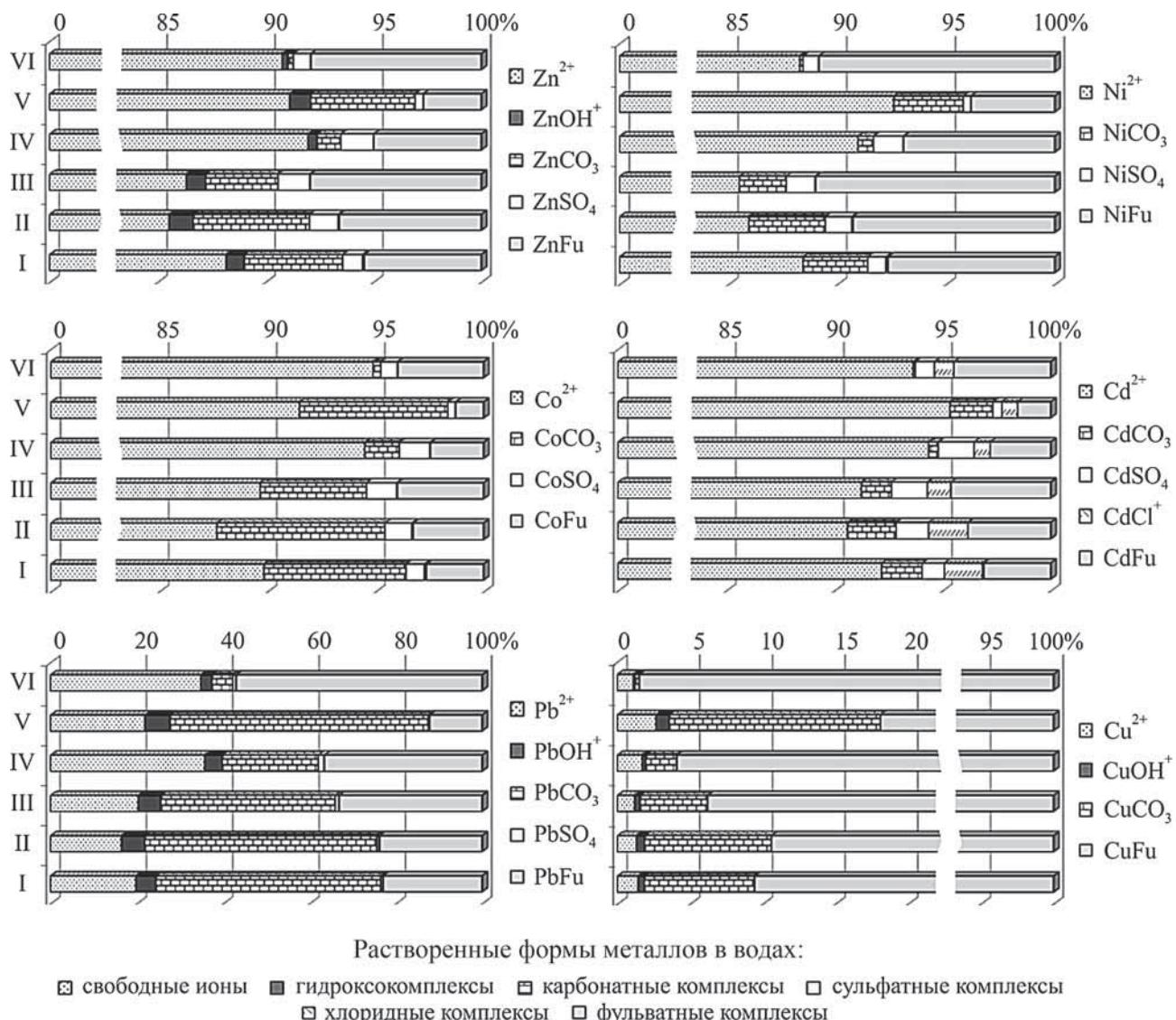


Рис. 2. Результаты термодинамических расчетов распределения основных форм нахождения Zn, Ni, Co, Cd, Pb и Cu в водах водоемов канала имени Москвы и Волго-Балтийской системы: I — вдхр канала имени Москвы ($n=6$), II — Угличское вдхр ($n=4$), III — Рыбинское вдхр ($n=5$), IV — Шекснинское вдхр ($n=4$), V — Вытегорское и Белоусовское вдхр ($n=2$), VI — Онежское озеро ($n=10$)

превышает 2%. В водах канала имени Москвы, Угличском, Рыбинском, Вытегорском и Белоусовском водохранилищах доля карбонатных комплексов составляет (%) для Zn 3–6, Ni 2–4, Co 5–8 и Cd 1–3; в Шекснинском водохранилище не превышает 1,5, а в водах Онежского озера — ≤0,5%. До 1,3% Zn во всех водоемах присутствует в виде гидроксокомплексов. Кадмий — единственный микроэлемент, для которого хотя и в незначительном количестве, но проявлены хлоридные комплексы CdCl^+ (до 2%).

Наиболее значимо связано с макросоставом вод поведение Pb. В водах канала имени Москвы, Угличском, Рыбинском, Вытегорском и Белоусовском водохранилищах доминирует карбонатный комплекс (40–60%), содержание свободных ионов Pb^{2+} составляет 16–22%, гидроксокомплексов PbOH^+ — 4,5–6%, остальная часть находится в виде фульватных комплексов PbFu^0 . В Шекснин-

ском водохранилище доля карбонатного комплекса снижается до 20%, а в маломинерализованных водах Онежского озера до 5%; в обоих водоемах содержание свободных ионов составляет ~35%, а гидроксокомплексов — 2–4%; в виде фульватного комплекса находится более 30% растворенного Pb, причем в водах Онежского озера эти комплексы становятся преобладающими (до 60%).

Практически вся растворенная Cu связана в фульватные комплексы CuFu^0 (81–99%), оставшаяся часть почти полностью приходится на долю карбонатных комплексов CuCO_3^0 (до 14,5%). Сумма наиболее токсичных форм Cu^{2+} и CuOH^+ не превышает 4% от общего содержания меди в растворе.

Полученное в результате термодинамических расчетов распределение форм нахождения микроэлементов в поверхностных водах (рис. 2) в целом согласуется с ранее опубликованными данными

для других пресноводных водоемов, не испытывающих значительной антропогенной нагрузки [Линник, Набиванец, 1986; Lipatnikova et al., 2016; Громова и др., 2016].

Заключение. Термодинамический расчет форм нахождения микроэлементов в поверхностных водах канала имени Москвы, Угличского, Рыбинского, Шекснинского, Вытегорского и Белоусовского водохранилищ, а также Онежского

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 413 с.

Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С. и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов // Геохимия. 1979. № 4. С. 598–607.

Громова В.А., Шестакова Т.В., Липатникова О.А. Эколого-геохимическая оценка состояния поверхностных водотоков в зоне влияния хвостохранилища Урупского горно-обогатительного комбината // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2016. № 5. С. 39–46.

Кирюхин В.К., Швец В.М. Определение органических веществ в подземных водах. М.: Недра, 1976.

Комов В.Т., Степанова И.К., Гремячих В.А. Содержание ртути в мышцах рыб из водоемов Северо-Запада России: причины интенсивного накопления и оценка негативного эффекта на состояние здоровья людей // Актуальные проблемы водной токсикологии. Борок: Изд. ИБВВ, 2004. С. 99–123.

Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. 270 с.

Липатникова О.А., Лубкова Т.Н., Хавина Е.М. Гидрохимическая характеристика водных объектов канала имени Москвы и Волго-Балтийской системы // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2020. № 6. С. 69–76.

Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / Под ред. С.Р. Крайнова. М.: Недра, 1988.

Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (Зарегистрировано в Минюсте России 13.01.2017 № 45203). Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 22.06.2019).

Сайт документации программного пакета HCh for Windows. URL: <http://www1.geol.msu.ru/deps/geochems/soft/index.html> (дата обращения: 22.06.2020).

Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предstawляемые Windows // Геохимия. 2008. № 8. С. 898–903.

Allison J.D., Brown D.S., Novo-Gradac K.J. MINT-EQA2/PRODEFA2, A geochemical assessment model for environmental systems: Version 3.0 Users' Manual. U.S. EPA, Athens, Georgia. 1991.

Campbell P.G.C. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the free ion activity model // Metal speciation and bioavailability in aquatic systems / Eds. A. Tessier, D.R. Turner. Wiley, 1995. P. 45–102.

Gustafson J.P. Visual MINTEQ, Version 2.30: A Windows version of MINTEQA2, version 4.0. 2004.

озера показал, что для Sr, Ba, Fe, Mn, Zn, Ni, Co, Cd преобладающие формы представлены свободными ионами, для Cu — фульватными комплексами, для Pb — карбонатными и фульватными комплексами.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-05-00519 «Развитие экспериментальных и теоретических основ количественной коллоидной геохимии континентальных вод»).

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT 92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C // Computers and Geosciences. 1992. Vol. 18, N 7. P. 899–947.

Lipatnikova O.A., Lubkova T.N., Yablonskaya D.A. Approaches to water quality management in water supply sources (by the example of the Ivankovsky and Vyshevoleotsky reservoirs, Russia // In 16th Intern. multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2016. Conference proceed. Vol. 3 of Water Resources. Forest, Marine and Ocean Ecosystems. Sofia, Bulgaria: «Alexander Malinov», 2016. P. 35–42.

Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley S.P. The complexation of metals with humic materials in natural water // Estuar. Coast. Mar. Sci. 1978. Vol. 6. P. 383–408.

McDonald D.G., Wood C.M. Metal bioavailability and mechanism of toxicity // Proceeding 14 annual SETAC-meeting. Texas, Houston, 2001. P. 23–27.

NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database: Version 8.0. URL: <https://www.nist.gov/srd/nist46> (дата обращения: 05.03.2020).

Nordstrom D.K. Modeling low-temperature geochemical processes // Treatise on Geochemistry / Eds. H.D. Holland. Vol. 5. Amsterdam: Elsevier Pergamon, 2004. P. 37–72.

Nordstrom D.K., Archer D.G. Arsenic thermodynamic data and environmental geochemistry // In Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence. Dordrecht, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2003. P. 1–25.

Parkhurst D.L., Kipp K.L., Engesgaard P., Charlton S.R. PHAST — A Program for simulating ground-water flow, solute transport, and multicomponent geochemical Reactions. U.S. Geol. Surv. Techniques and Methods. 2004. 154 p.

Schnitzer M., Skinner S.I.M. Organo-metallic interaction in soil: 7. Stability constants of Pb, Ni, Co, Ca, Mn and Mg-fulvic acid complexes // Soil Sci. 1967. Vol. 103. P. 247–252.

Shvarov Y.A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the UNITHERM database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements // Applied Geochemistry. 2015. Vol. 55. P. 17–27.

Stiff H.A. The interpretation of chemical water analysis by means of patterns // J. Petroleum Technology. 1951. Vol. 3, N 10. P. 15–17.

Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 °C and 1 atm pressure // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1981. Vol. 45, N 6. P. 855–881.

Поступила в редакцию 02.07.2020

Поступила с доработки 30.10.2020

Принята к публикации 30.10.2020