

СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПЛЁСОВ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Г.Ю. ТОЛКАЧЕВ, Т.А. ИЛЬИНА, Н.В. АБАКУМОВА, И.А. РОДЬКИНА

Аннотация. В настоящее время состояние водных объектов под воздействием техногенных факторов изменяется, как правило, в худшую сторону. Исследования донных отложений водоёмов позволяют установить неблагоприятные участки и определить источники загрязнения. С точки зрения техногенной нагрузки наиболее опасными загрязняющими веществами являются микроэлементы Hg, Cd, Zn, Pb, Cu, Cr, Co, Ni, Fe, Mn, As. В работе приведена оценка донных отложений различных районов Иваньковского водохранилища. Определено содержание подвижных форм существования следующих микроэлементов: Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni и As. Приведены результаты исследований загрязнённости донных отложений суммарными концентрациями подвижных форм микроэлементов, оцененных по игео-классам – по загрязнённости сорбирующей фракции (менее 0,02 мм). Основными загрязняющими элементами являются кадмий и свинец, по которым уровень загрязнения оценивается от слабо до умеренно загрязнённого. Представлена картина как загрязнения донных отложений Иваньковского водохранилища микроэлементами, так и распределения и соотношения их подвижных форм существования в искомым отложениях. Из полученных данных можно сделать вывод, что, несмотря на значительное количество источников загрязнения, загрязнённость донных отложений опасности не представляет.

Ключевые слова: донные отложения, тяжёлые металлы, загрязнение, подвижные формы, игео-класс, сорбирующая фракция, водохранилище.

THE CONTENT AND DISTRIBUTION OF HEAVY METALS IN THE BOTTOM SEDIMENTS OF THE IVANKOVO RESERVOIR PLES

G.Yu. TOLKACHEV, B.I. KORZHENEVSKIY, N.V. KOLOMIYTSSEV, N.V. ABAKUMOVA, I.A. RODKINA

Abstract. Currently, the state of water bodies under the influence of technogenic factors is changing, as a rule, for the worse. Studies of the sediments of reservoirs make it possible to identify unfavorable areas and determine the sources of pollution. From the point of view of technogenic pressure, the most dangerous pollutants are trace elements Hg, Cd, Zn, Pb, Cu, Cr, Co, Ni, Fe, Mn, As. The paper presents an assessment of sediments in various areas of the Ivan'kovo reservoir. The content of mobile forms of existence of the following microelements

was determined: Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni and As. The results of studies of the contamination of bottom sediments by the total concentrations of mobile forms of microelements, estimated by geo-classes - by the contamination of the sorbing fraction (less than 0.02 mm) are presented. The main contaminants are cadmium and lead, which are estimated to be slightly to moderately polluted. A picture is presented of both contamination of the bottom sediments of the Ivan'kovo reservoir with microelements, and the distribution and correlation of their mobile forms of existence in the desired sediments. From the data obtained, it can be concluded that, despite a significant number of pollution sources, at present there is no need to talk about a dangerous load on the studied objects.

Key words: *sediments, heavy metals, pollution, mobile forms, sorption fraction, i-geo class, reservoir.*

Введение. Регулирование речного стока водохранилищами приводит к существенному изменению водного, гидрохимического и гидробиологического режимов не только зарегулированных рек, но и их притоков. При создании водохранилищ устанавливается новый круговорот веществ в единой системе «водные массы – донные отложения». При этом донные отложения (ДО) водохранилищ играют двойную роль, являясь одновременно аккумулятором элементов и их соединений и источником вторичного загрязнения воды. Показатели загрязненности ДО позволяют установить наиболее неблагоприятные в экологическом отношении участки и скорректировать состав и объём гидрохимического и гидробиологического мониторинга. Многообразие природных и техногенных факторов, совокупность которых и определяет особенности этого круговорота, создаёт значительные трудности при его экспериментальном изучении. Особенно это касается изучения круговорота тяжёлых металлов (ТМ), существующих в природных водах и ДО в различных химических формах. Доминирование тех или иных процессов зависит, главным образом, от географического положения водного объекта, его гидрологического режима, особенностей химического состава вод, биопродуктивности, почвенного и растительного покрова водосборной территории, характера антропогенной нагрузки [1]. Проблема загрязнения ДО Иваньковского водохранилища в связи с возрастающей техногенной нагрузкой на его водосборную площадь и ухудшением качества воды, подаваемой в «канал им. Москвы», на протяжении последних десятилетий сохраняет актуальность. В работе приведена оценка загрязнения ДО водохранилища следующими ТМ и микроэлементами: Cd, Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, As, а также Se и Sb.

Валовое содержание ТМ является важным показателем, однако оно ещё не определяет опасность токсических эффектов при вторичном загрязнении водных масс. Большинство исследований, посвященных частицам металлов в природных водных системах (т.е. металлам, связанным с взвешенными веществами или донными отложениями), касаются общей концентрации металлов. Процессы образования форм металлов и их распределение в настоящий момент изучены недостаточно. Концептуально твердый материал может быть разделен на определенные фракции, которые могут быть извлечены избирательно с использованием соответствующих реагентов.

Объекты и методы исследования. Иваньковское водохранилище было образовано в 1937 г. в результате перекрытия русла р. Волги у села Иваньково плотиной гидроэлектростанции, предназначено для регулирования стока р. Волги и водоснабжения г. Москвы. Протяжённость водного пути от г. Твери до г. Дубны – 115 км, площадь водохранилища – 327 км², площадь водосбора – 4100 км² [2].

Отбор ДО производился отборником грейферного типа из приповерхностного слоя – 5-15 см. Пункты отбора проб представлены в таблице 1. Все изученные образцы состоят из близких по минеральному составу компонентов, что позволяет считать результаты оценки сопоставимыми. Отложения весом до 500 гр. помещались в широкогорлую пластиковую посуду, тщательно перемешивались и упаковывались в различные пакеты. Основное требование контроля качества проб – это исключение их загрязнения до начала химанализов. Для упаковки проб использовались полиэтиленовые пищевые пакеты. Далее в лабораторных условиях выделялась мокрым просеиванием «сорбирующая фракция» размером менее 0,020 мм. Она практически полностью состоит из высокодисперсных глинистых минералов, оксидов Fe и Mn, органического вещества, обладающих максимальными сорбционными свойствами [3].

Аккумуляция ТМ в ДО оценивалась по индексу геоаккумуляции [4], который характеризует относительную кратность загрязнения ДО (относительно природного фона) во фракциях грунта <0,020 мм: $I\text{-geo},n = \log_2 (C_n/1,5B_n)$, где C_n – измеренная концентрация элемента n в донных отложениях (фракция менее 20 мкм); B_n – геохимическая фоновая концентрация элемента n по А.П. Виноградову [5] или К. Тюрекиану и К. Видеполу [6].

На основании этого уравнения ДО подразделяются на классы качества по каждому ТМ и As. Выражение $C_n/1,5B_n$ представляет собой коэффициент накопления, где фоновое значение дается с определенным запасом [7].

Таблица 1

Расположение точек отбора проб на Иваньковском водохранилище

№ пп	Место отбора
33	Волжский плёс, д. Мелково, напротив а/моста
34	Волжский плёс, д. Плоски, фарватер
37	Шошинский плёс, между а/мостами, фарватер
35	Волжский плёс, с. Городня, левый берег напротив церкви
40	Иваньковский плёс, ур. Корчева, 1 км выше о. Грабиловка, 100 м от пр. берега
41	Иваньковский плёс, створ о. Клиницы – о. Уходово, 300 м от о. Уходово
45	Иваньковский плёс, фарватер напротив Коровинского залива
48	Иваньковский плёс, вход в канал им. Москвы

При определении распределения микроэлементов особое внимание уделялось выбору фракций, на которые могут повлиять различные условия окружающей среды; были выбраны четыре экстракции и использовался метод А. Тессье [8]. Использование последовательных экстракций требует значительного времени, но даёт детальную информацию о происхождении, способе появления, биологической и физико-химической доступности, мобилизации и транспорте микроэлементов.

Экстракция 1 – это микроэлементы в обменном комплексе. Адсорбция микроэлементов на их основных компонентах ДО (глинах, гидратированных оксидах железа и марганца, гуминовых кислотах); изменения ионного состава воды в водных объектах влияют на процессы сорбции-десорбции.

Экстракция 2 – микроэлементы, связанные с карбонатами. Значительные концентрации металлов могут быть связаны с карбонатами осадка; эта фракция очень восприимчива к изменениям рН.

Экстракция 3 – ТМ, связанные с оксидами железа и марганца. Оксиды железа и марганца существуют в виде конкреций, цементных образований между частицами или просто в виде покрытия на частицах. Они являются поглотителями микроэлементов и термодинамически нестабильны в анаэробных условиях – при низком Eh.

Экстракция 4 – ТМ, связанные с органическим веществом ДО. ТМ связаны с различными формами органического вещества: живыми организмами, детритом, покрытиями на минеральных частицах. В условиях окисления в природных водах органическое вещество может разлагаться, что приводит к выделению растворимых микроэлементов.

Методика приготовления экстрагирующих растворов [8].

Экстракция 1. Навеску 0,5 г осадка экстрагировали при комнатной температуре в течение 1 ч 5-ю мл раствора хлорида магния (1 М MgCl, рН 7,0) при непрерывном перемешивании.

Экстракция 2. Остаток из 1 экстракции выщелачивали при комнатной температуре 5-ю мл 1 М NaOAc, доведенного до pH 5,0 уксусной кислотой (HOAc) при непрерывном перемешивании.

Экстракция 3. Остаток микроэлементов после 2-ой экстракции удаляли 10-ю мл смешанного раствора состава - 0,3 М Na₂S₂O₄ + 0,175 М Na-цитрата + 0,025 М H-цитрата. Экстракция проводилась при 96±3°С с периодическим перемешиванием.

Экстракция 4. К остатку из 3-ей экстракции добавлены 3 мл 0,02 М HNO₃ и 5 мл 30 % H₂O₂, доведенных до pH 2 азотной кислотой (всего объем раствора 10 мл), и смесь нагревали до 85±2°С в течение 2 ч с периодическим перемешиванием. Затем добавляли вторую 3-мл аликвоту 30% раствора H₂O₂, (доведенного до pH 2 добавлением HNO₃) и образец, снова нагревали до 65±2°С в течение 3 ч при периодическом перемешивании. После охлаждения добавляли 5 мл 3,2 М NH₄OAc в 20 % (объемный %) HNO₃ и разбавляли пробу до 20 мл и непрерывно перемешивали в течение 30 мин. Добавление NH₄OAc предназначено для предотвращения адсорбции извлеченных микроэлементов на окисленный осадок.

Определение концентраций микроэлементов в растворе проводилось на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ – Z.ЭТА-Т» (НПО «КОРТЭК», г. Москва). Атомно-абсорбционный спектрометр «КВАНТ – Z.ЭТА-Т» определяет концентрации элементов в анализируемой пробе по селективному поглощению излучения резонансных спектральных линий определяемого элемента атомным паром анализируемой пробы [9]. При использовании адсорбера диапазон линейности концентраций большинства исследованных элементов и аналитического сигнала наблюдается в интервале от 0 до 100 мг/мл. Для этого пробы из пробирок Эппельдорфа разводились дозаторами фирмы «Ленпипет», объемом 100-1000 мкл, до концентрации, находящейся в пределах чувствительности прибора. Стандартная ошибка разведения 2%. Стандартная ошибка прибора составила 0,3-5% [10]. Определения каждой концентрации растворов производились в 3-х кратной повторности.

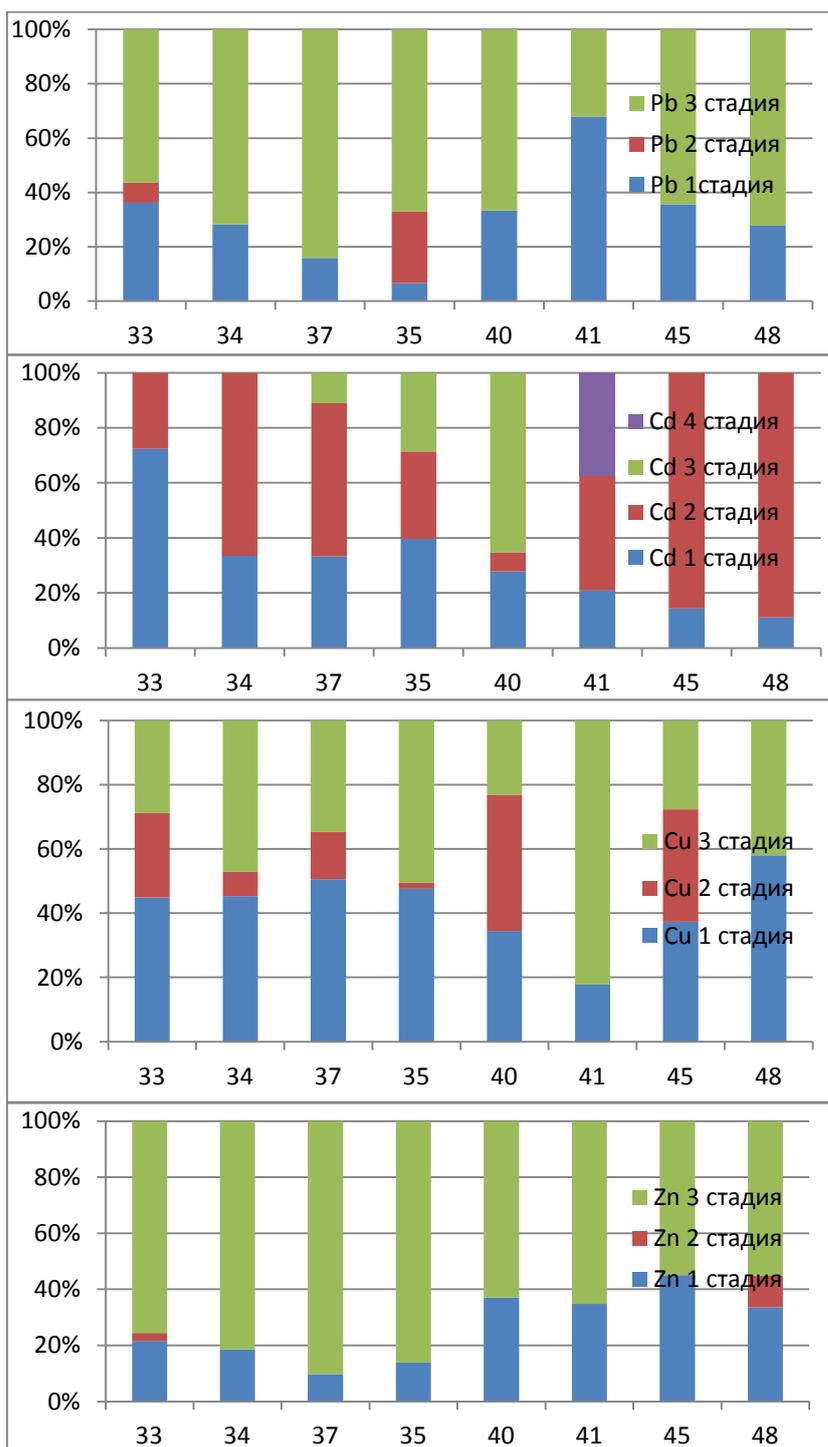
Обсуждение результатов. Распределение содержания исследуемых микроэлементов по формам существования, или подвижным формам, в изученных районах водохранилища приведено в таблице 2. Также на рисунке 1 отображено процентное распределение каждого элемента в подвижных формах, что в свою очередь наглядно отображает соотношение данных форм и даёт возможность оценить зависимость их распределения от района исследуемого объекта.

Как видно из диаграмм, одна из основных форм As – сорбированная в обменном комплексе, как правило – в ДО Иваньковского плёса. В ДО Волжского и Шошинского

плёсов, а также в районе Коровинского залива значительная часть As сорбирована на гидроксидах Fe и Mn. В головной части Иваньковского водохранилища, в районе с. Городня, подавляющая часть As (80%) представлена формой, сорбированной на карбонатах, что может в частности объясняться активным смывом почв с левого берега с их последующим отложением. Что касается Cd, его «обменная» составляющая снижается вниз по течению, от начала к концу водохранилища, в то же время «карбонатная» форма в районе дамбы становится преобладающей. В районе урочища (ур.) Корчева более 60% Cd находится в «гидроксидной» форме, что может объясняться болотистыми берегами с как следствие привнесением железа. Металлы Pb и Zn связаны в основном с «гидроксидной» формой на большей площади водохранилища. Исключение составляет участок от островов Клиницы и Уходово до Коровинского залива, на котором от 40 до 60% составляет ионообменная форма. Определяющая форма существования в ДО Co и Ni – «карбонатная», составляет до 80-90% для Co и 50-60% для Ni. Исключение для Co составляют район Шошинского плёса и вход в канал им. Москвы, где формы связанные с гидроксидами составляют 90% для первого и 60% для второго. В свою очередь, вторая определяющая форма для Ni является «обменная» – таким образом, подвижная фаза Ni целиком практически находится в наиболее доступной фазе, наиболее подверженной распаду с последующим выходом (иммобилизацией) металла в водную массу при изменении гидрохимической обстановки.

Содержание Cu в большинстве исследованных районов также находится в основном в «обменной» и «карбонатной» формах, и порядка 30-40% «гидроксидной» - и только в районе острова Уходово «гидроксидная» форма составляет 80% всей суммы подвижных соединений. Также на гидроксидах железа и марганца сорбировано большинство (70-90%) содержания подвижного Cr.

Рисунок 1. Распределение в процентах подвижных форм существования микроэлементов в ДО исследуемых районов



Для оценки потенциального вторичного загрязнения рассчитаны суммы подвижных соединений микроэлементов, предполагая возможность их полного выхода из донных отложений, и оценить их по системе игео-классов; значения приведены в таблице 3. Наибольший уровень загрязнения ДО отмечен для Cd – 3-й игео-класс в районе с. Городня на входе в водохранилище, и Ивановском плёсе в районе ур. Корчева. В других

изученных районах суммарное содержание Cd в подвижных формах ДО соответствует 2-му игео-классу. Согласно классификации [4] 3-й игео-класс соответствует среднезагрязнённому уровню, 2-ой игео-класс – умеренно загрязнённому уровню. Согласно классификации [3] оба эти класса соответствуют умеренной (умеренно опасной) техногенной нагрузке. Содержание Pb от с. Городня до ур. Корчева находится на уровне 2-го игео-класса. Далее по течению вплоть до канала им. Москвы содержание Pb снижается до 1-го игео-класса, что соответствует «незагрязненному до умеренно загрязненного» уровню загрязнения по [4] и слабой (малоопасной) техногенной нагрузке по [3]. Содержание Cu по всей площади водохранилища находится на уровне 1-го игео-класса, содержание всех остальных изученных элементов находятся либо в пределах фона, либо не превышают нулевой игео-класс – незагрязненный уровень.

Таблица 3

Суммы подвижных форм существования микроэлементов (числитель, мг/кг) и их значения в игео-классах (знаменатель)

Т. отбора	As	Cd	Pb	Zn	Cu	Cr	Co	Ni
33	1,44/ф	1,38/2	82,2/2	64,4/ф	75,2/1	4,84//ф	2,06/ф	64,4/ф
34	2,16/ф	1,78/2	77,4/2	53,8/ф	79,0/1	4,04/ф	1,88/ф	65,6/ф
37	1,60/ф	1,80/2	100,8/2	61,2/ф	82,8/1	4,6/ф	2,52/ф	73,2/0
35	1,00/ф	2,52/3	90,0/2	43,2/ф	108,8/1	3,24/ф	2,26/ф	68,4/0
40	1,28/ф	2,88/3	71,8/2	32,4/ф	75,4/1	2,42/ф	1,80/ф	62,0/ф
41	1,40/ф	0,96/2	32,2/1	28,8/ф	124,4/1	2,16/ф	0,80/ф	77,6/0
45	0,72/ф	1,40/2	39,4/1	17,8/ф	75,0/1	1,34/ф	1,18/ф	62,2/ф
48	0,40/ф	1,80/2	43,0/1	17,8/ф	85,8/1	1,34/ф	1,08/ф	64,4/ф

В предыдущих исследованиях был сделан вывод, что именно изменение содержания ТМ в подвижных формах способствует изменению их валового содержания в ДО [11, 12]. При этом необходимо подчеркнуть, что все подвижные формы существования ТМ в ДО могут участвовать в процессах массопереноса в системе "твёрдая фаза–поровый раствор–вода", а их содержание зависит от ряда факторов: меняющегося соотношения приходной и расходной составляющих баланса веществ, гидродинамической обстановки в придонном слое, физико-химических условий в верхнем 10-см слое ДО. Таким образом, возможный вынос микроэлементов из ДО не будет превышать их суммарные концентрации в подвижных соединениях. Исходя из полученных данных, потенциальный вынос из отложений не является значительным, и о серьёзной опасности вторичного загрязнения исследуемыми элементами говорить не приходится.

ВЫВОДЫ:

1. Такие элементы как Pb, Zn и Cr по всей площади измерений находятся в основном в форме, связанной с гидроксидами железа и марганца; Co, Cd, Ni, Cr и Cu представлены большей частью в ионообменной и карбонатной формах. Содержание и распределение микроэлементов по формам существования зависит от ряда факторов: меняющегося соотношения приходной и расходной составляющих баланса веществ, гидродинамической обстановки в придонном слое, физико-химических условий в верхнем слое ДО.

2. По результатам исследований наибольшие уровни загрязнения ДО водохранилища отмечены для суммарных концентраций подвижных соединений Cd и Pb, которые, однако, не превышают 2-й игео-класс, или «умеренно загрязнённый» уровень. Возможный вынос микроэлементов из ДО не будет превышать данные концентрации, поэтому о серьёзной опасности вторичного загрязнения исследуемыми элементами говорить не приходится.

3. В настоящее время не выявлены четкие пространственные закономерности распределения микроэлементов по формам существования в ДО водохранилища. Вместе с тем, исходя из полученных данных, можно говорить об отсутствии серьезного поступления исследуемых элементов с водосборной площади.