

УДК 550.40

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

© 2014 г. О. А. Липатникова*, Д. В. Гричук*, И. Л. Григорьева**, А. И. Хасанова*, Т. В. Шестакова*, А. Ю. Бычков*, С. М. Ильина***, В. В. Пухов*

* *Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, Ленинские горы, Москва, 119992 Россия.*

E-mail: lipatnikova_oa@mail.ru

** *Институт водных проблем РАН, ул. Губкина, 3, Москва, 119333 Россия.*

E-mail: Irina0103@yandex.ru

*** *Университет Поля Сабатье, лаборатория наук об окружающей среде Тулузы, авеню Эдуарда Белина, 14, Тулуза, 31400 Франция.*

E-mail: svetlana.ilina@get.obs-mip.fr

Поступила в редакцию 03.06.2012 г.

Микроэлементы в донных отложениях могут находиться в различных формах, но наибольший интерес представляют подвижные формы, как наиболее биодоступные. В работе проведено исследование форм нахождения микроэлементов в донных отложениях Иваньковского водохранилища по методике Тессье с аналитическим окончанием методом ИСП-МС. Показано, что у Mn, Ba и Cd преобладают обменные и связанные с карбонатами формы; Cu и Ni в основном связаны с органическим веществом, а у Zn, Pb и Co около 50% миграционноспособных форм связано с гидроксидами Fe и Mn. Выявлено влияние литологических особенностей и содержания органического вещества в осадке на распределение микроэлементов.

Ключевые слова: донные отложения, микроэлементы, подвижные формы, последовательные вытяжки, Иваньковское водохранилище.

ВВЕДЕНИЕ

Донные отложения (ДО) в условиях интенсивного антропогенного воздействия играют значительную роль во внутриводоемных процессах. ДО, обычно являющиеся депонирующей средой для токсичных микроэлементов, при изменении физико-химических условий в водоеме могут стать источником их вторичного поступления сначала в поровые воды, а затем и в поверхностные. Для оценки этих процессов большое значение имеет изучение распределения химических веществ в разнотипных осадках и определение миграционноспособных форм нахождения элементов.

Цель данной работы – определение форм нахождения микроэлементов в ДО методом последовательных экстракций и выявление зависимостей между этими формами нахождения и характеристикой ДО.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования – Иваньковское водохранилище – один из основных источников во-

доснабжения Москвы, что предъявляет особые требования к качеству воды в нем.

Территория водосборного бассейна Иваньковского водохранилища расположена в центральной части Среднерусской возвышенности, в основном в Тверской области. Геоморфологические особенности затопленной территории определили довольно сложную конфигурацию водоема. По форме котловины, очертаниям и характеру берегов водохранилище подразделяется на три плёса: Иваньковский, Волжский и Шошинский. Основные морфометрические показатели плёсов представлены в табл. 1.

Мониторинг качества воды и состояния ДО Иваньковского водохранилища в течение многих лет проводится сотрудниками Института водных проблем РАН, в результате чего накоплен большой объем данных по валовым содержаниям тяжелых металлов (ТМ) в воде и твердой фазе ДО [1, 3, 4, 6 и др.]. Сведения о химическом составе поровых вод ДО Иваньковского водохранилища имеются в работах [3, 10], в которых отмечено значительное обогащение поровых вод металлами по сравнению с водой придонных горизонтов.

Таблица 1. Морфометрические характеристики плесов Ивановского водохранилища [1]

Характеристика	Название плеса		
	Иваньковский	Волжский	Шошинский
Длина, км	27	84	36
Наибольшая ширина, км	8.0	2.1	5.0
Средняя ширина, км	5.9	0.9	4.0
Островность, %	10.8	6.3	21.6
Площадь при НПУ, км ²	141	74	112
% от площади водохранилища	43	23	34
Средняя глубина при НПУ, м	3.3	4.9	1.7
Коэффициент развития береговой линии	6.6	–	10.1
Объем при НПУ, км ³	0.46	0.47	0.19

НПУ – нормальный подпорный уровень.

Из приведенных в этих работах данных следует, что содержания всех изученных микроэлементов, кроме Fe и Mn, не превышают ПДК вредных веществ для водоемов хозяйственно-питьевого водоснабжения. Повышенные концентрации Fe постоянно присутствуют в воде Ивановского водохранилища, что связывают прежде всего со значительной заболоченностью водосбора [2, 3].

Сведения о формах нахождения ТМ в ДО более информативны для прогноза их миграции в сравнении с валовыми содержаниями. В последнее десятилетие формами нахождения ТМ в ДО Ивановского водохранилища начали заниматься, как в ИВП РАН [3, 9, 10], так и на геологическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова [12]. В работе [3] отмечено, что содержание подвижных форм, которые могут обогащать поровые воды, весьма низкое (не выше 4% от валового содержания), и основная масса металлов, не связанная с органическим веществом и гидроксидами Fe и Mn, находится в кристаллической структуре алюмосиликатов. Согласно исследованиям Г.Ю. Толкачева [9, 10], доля миграционноспособных форм микроэлементов составляет обычно 10–25% от валового содержания и повышается до 50% для Fe, Zn и Cd (сильно различаясь по точкам опробования для Cu и Cr). По данным Е.С. Шепелевой [12] наибольшее извлечение миграционноспособных форм достигается вытяжкой 1%-ным раствором HCl, при этом в раствор переходит 20–40% Pb, Ni, Co, Fe; для Cu, Zn, Mn степень извлечения составляет 70–90%. Ввиду небольшого числа точек опробования зависимость доли миграционноспособных форм от характеристик ДО не была выявлена.

К сожалению, из-за разных методик исследования сопоставить результаты предшествующих работ по распределению индивидуальных форм

ТМ не представляется возможным. Из обзора литературных источников, приведенных выше, можно сделать вывод, что к гидроксидной форме тяготеют Fe, Pb, Co и Zn, к органической – Cu и Ni, а Mn и Cd связаны преимущественно с глинистой фракцией осадков.

В целом распределение форм нахождения ТМ в ДО Ивановского водохранилища, по-видимому, достаточно типично для пресноводных водоемов нечерноземной зоны России [7, 8].

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использованы материалы геохимического опробования донных отложений, проведенного на Ивановском водохранилище летом 2009 г. Пробы донных отложений отбирались дночерпателем Паттерсона из слоя осадков 0–10 см на наблюдательных створах Ивановской научно-исследовательской станции ИВП РАН (рис. 1), охватывающих разнообразие субкавальных ландшафтов водохранилища, с глубины водоема от 0.5 до 11.5 м. Всего было взято 13 проб.

Непосредственно после пробоотбора в береговой лаборатории были измерены pH осадка, влажность, а затем – содержание органического вещества и гранулометрический состав (табл. 2). Был изучен состав глинистых минералов, которые в донных отложениях представлены преимущественно каолинитом (39–60%), гидрослюдой (16–33%) и хлоритом (8–25%).

Из осадка были выделены и проанализированы поровые воды. Формы нахождения элементов в твердой фазе осадков определены методом последовательных селективных вытяжек по схеме Тессье [14]. Макрокомпоненты поровых вод анали-

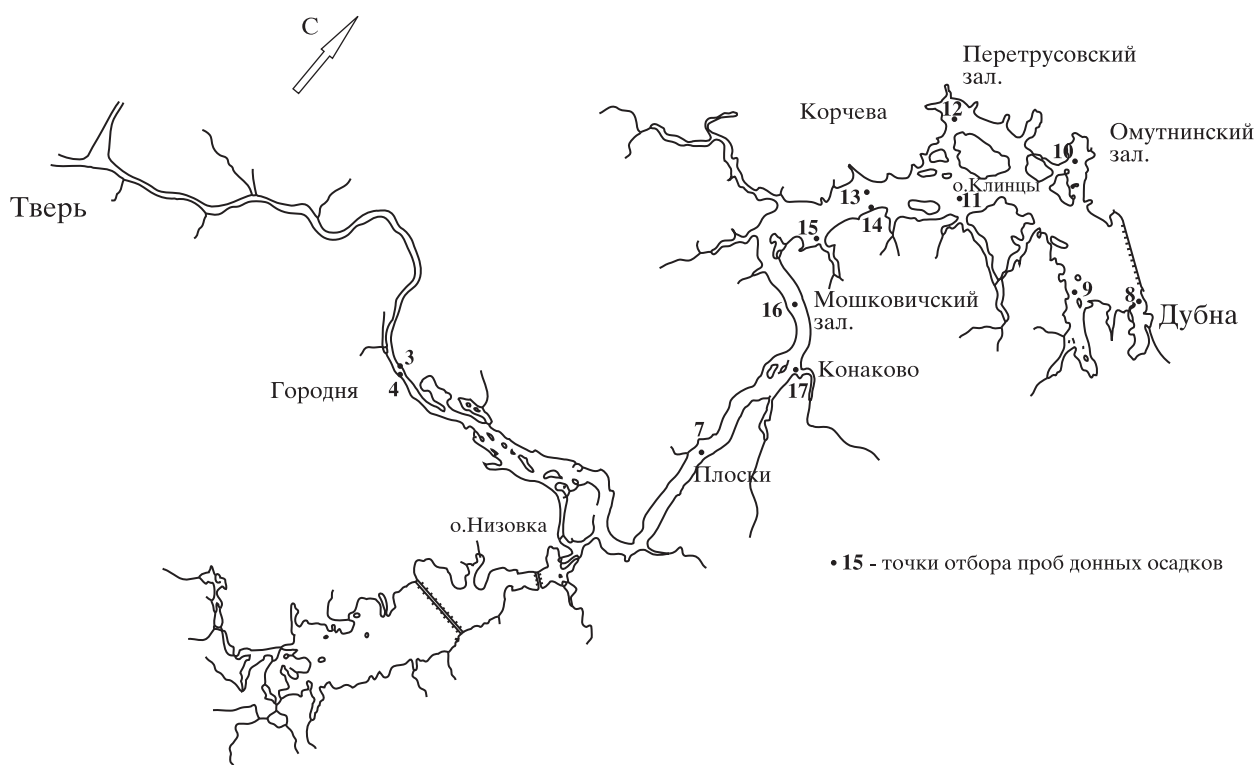


Рис. 1. Схема пробоотбора.

зировали стандартными химическими методами, микроэлементы в поровых водах и вытяжках – методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Валовое содержание микроэлементов в осадках измерено методом атомно-эмиссионного спектрального анализа в Александровской опытно-методической экспедиции.

Для отжима поровых вод использовали лабораторный пресс фирмы Perkin-Elmer и титановую пресс-форму (оригинальной конструкции сотрудников кафедры геохимии), давление отпрессовывания достигало 250 кг/см² [5].

Использованная схема анализа по Тессье позволяет выделить следующие миграционноспособные формы металлов разной степени подвижности:

1) вытяжка ацетатно-аммонийным буфером (pH 4.8) – обменные катионы и специфически сорбированные формы, а также металлы, связанные с карбонатами;

2) вытяжка солянокислым гидроксиламином (pH 2) – связанные с аморфными гидроксидами Fe и Mn;

3) вытяжка 30%-ным раствором H₂O₂ при pH 2 – связанные с органическим веществом.

В качестве аналитического окончания использовался метод ИСП-МС. Измерения проводились на одноколлекторном масс-спектрометре ELEMENT 2 фирмы Thermo Finnigan (кафедра геохимии МГУ).

Для определений необходим постоянный фон раствора, который создавался 3%-ной азотной кислотой. Выбор необходимой степени разбавления для анализа на ИСП-МС осуществляли после предварительного измерения реперных элементов (Zn, Pb, Cu) методом инверсионной вольтамперометрии (ИВАМ) с использованием прибора АКВ-07-МК с трехэлектродным датчиком. На основании полученных данных вытяжки ацетатно-аммонийным буфером и солянокислым гидроксиламином разбавляли в 1000 раз, а вытяжка перекисью водорода – в 100 раз. Растворы реактивов, которые использовались для экстрагирования микроэлементов, разбавляли аналогично.

Для учета интенсивности подачи пробы в нее добавлялся внутренний стандарт In с концентрацией 10 мкг/кг. Калибровочные растворы для определения концентраций приготовлены из 69-элементного стандарта фирмы “Merk” путем последовательного разбавления на аналитических весах Ohaus Analytical Plus AP 250D. Для разбавления использовалась дважды дистилли-

Таблица 2. Характеристика отобранных проб донных осадков Иваньковского водохранилища

№ пробы	Место отбора	Гранулометрическая характеристика	Глубина водоема, м	Влажность, %	Содержание С орг, %	pH осадка
3**	Городня, левый берег	Супесь легкая пылеватая	0.5	55	1.1	7.2
4*	Городня, правый берег	Песок полидисперсный мелкий	0.5	27	0.4	6.9
7**	Плоски, русло	Суглинок тяжелый пылеватый	9.5	337	5.6	7.0
8**	Дубна	Суглинок легкий пылеватый	7.0	163	2.4	7.2
9**	Залив Доньховский	Суглинок тяжелый пылеватый	3.0	450	10.7	6.8
10**	Залив Омутнинский	Глина пылеватая	3.5	506	9.0	6.9
11**	Клинцы, русло	Глина пылеватая	11.5	402	6.0	7.0
12**	Перетрусковский залив	Суглинок тяжелый пылеватый	2.5	475	15.1	6.7
13**	Корчева, русло	Глина пылеватая	12.0	360	5.6	7.0
14*	Корчева, правый берег	Песок гравелистый полидисперсный крупный	0.5	22	0.1	7.1
15*	Мошковичский залив	Песок пылеватый полидисперсный мелкий	1.5	32	0.4	7.3
16**	Конаково, русло	Суглинок тяжелый пылеватый	11.0	350	5.4	7.4
17**	Устье Донховки	Суглинок тяжелый пылеватый	5.5	357	6.6	6.9

* Гранулометрический состав определен ситовым методом, название дано по классификации Е.М. Сергеева [11].

** Гранулометрический состав определен ареометрическим методом, название дано по классификации В.В. Охотина [11].

рованная вода, очищенная системой Easy pureII. Азотная кислота использовалась марки “ос.ч”, перегнанная без кипячения. Учет фона проводили относительно измерения образца, приготовленного из этих реактивов.

Сходимость результатов измерений методом ИСП–МС оценивалась по параллельным измерениям растворов ($n = 9$) как относительное стандартное отклонение σ и составила 1–3%. Для контроля воспроизводимости результатов измерений растворы одной из вытяжек (перекисной) по всем пробам были проанализированы повторно в Лаборатории механизмов транспорта в геологии (Тулуза, Франция) на приборе ICP–MS Agilent 7500. Воспроизводимость для Zn, Pb, Cu, Ni и V находится в интервале 4–8%, а для Mn, Cd, Co, Cr и As – на уровне 15–20%.

Для контроля правильности измерений был проанализирован стандартный образец BCR–2. Полученные значения близки к рекомендованным [15] и входят в допустимый интервал значений.

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макросостав поровых вод приведен в табл. 3. По классификации О.А. Алекина, воды относятся к гидрокарбонатному классу кальциевой группы.

Минерализация вод в среднем находится в интервале 280–530 мг/л. Несколько повышенная минерализация (730 мг/л) получена для т. 4, что скорее всего вызвано воздействием локального антропогенного фактора – автотрассы Москва – Санкт–Петербург, которая проходит в непосредственной близости от точки опробования. Согласно [1], поверхностные воды Иваньковского водохранилища относятся к гидрокарбонатно-кальциевому типу с общей минерализацией в интервале от 300 до 500 мг/л. Полученные авторами данные по макрокомпонентам в поровой воде и ее минерализации незначительно превышают значения этих показателей в поверхностных водах Иваньковского водохранилища.

Содержания микроэлементов в поровых водах донных отложений приведены в табл. 4 (столбец 2). Из числа изученных ТМ в поровых водах Fe и Mn присутствуют в концентрациях на уровне n мг/л, Sr и Zn – $0.1n$ мг/л, Ba, Cu – $0.01n$ мг/л, Pb, Ni, V, As – n мкг/л, и Co, Cd, Cr – $0.1n$ мкг/л. Сравнение полученных концентраций микроэлементов в поровых водах с величинами ПДК вредных веществ в воде объектов хозяйственно–питьевого назначения, как и у предшествующих исследователей [3, 9, 10], нигде не показало превышений для всех исследованных элементов, за исключением Mn и Fe.

Таблица 3. Макросостав поровых вод донных отложений Иваньковского водохранилища

Номер пробы	Макрокомпоненты, мг/л							Минерализация, мг/л
	НСО ₃ ⁻	Сl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	
3	377	20	7	92	22	8	4	530
4	512	28	8	131	22	15	12	728
6	244	17	15	66	13	6	4	365
8	179	17	42	57	13	5	3	317
9	208	14	26	55	13	7	4	328
10	305	17	6	68	20	10	4	430
11	300	21	8	73	20	6	4	432
12	140	17	57	55	11	6	3	288
13	210	17	12	57	13	6	3	318
14	256	22	13	54	16	21	6	389
15	246	20	26	66	16	9	4	387
16	216	20	31	59	14	9	4	354
17	325	20	6	81	17	8	5	463

Из приведенных в табл. 4 данных видно, что концентрации микроэлементов в поровых водах сильно варьируют. Наибольшие вариации установлены для Mn, Fe, V, As и Pb, содержания которых в исследованной выборке проб различаются на 1.5–3 порядка. Наименее изменчивы содержания Sr, Ba, Zn, Ni, Co, разброс концентраций которых не превосходит 0.5 порядка величины. Промежуточное положение занимают Cu, Cd и Cr. Из приведенных наборов элементов видно, что наибольшая неоднородность состава поровых вод характерна для элементов, чувствительных к развитию восстановительных условий в осадках (Fe, Mn), а концентрации малых элементов V и As оказались сильно связанными с этими элементами (коэффициенты корреляции более 0.7). Природа этой корреляции может быть обусловлена преобладающей формой нахождения V и As – сорбированной на гидроксидах Fe и Mn (см. ниже). Сильная изменчивость содержаний Pb,

по-видимому, имеет другую природу (концентрации Pb в поровых водах не коррелируют с Fe и Mn). В исследованной выборке есть одна проба (т. 4) с высоким содержанием Pb, что, очевидно, обусловлено локальным загрязнением от автодороги Москва – Санкт-Петербург.

В целом следует отметить, что состав поровых вод по макрокомпонентам не коррелирует с такими макрокопическими показателями донных отложений, как C_{орг} и доля глинистой фракции (коэффициенты корреляции незначимы – см. рис. 2).

Валовые содержания микроэлементов в твердой фазе донных отложений приведены в табл. 4 (столбец 7). Fe присутствует в концентрациях на уровне 10n г/кг, Mn – 0.n г/кг, Zn – 0.n мг/кг, Cu, Pb, Ni, V, Cr, Co – 0.0n мг/кг. Полученные валовые содержания ТМ в ДО находятся в тех же диапазонах, что и в работах [3, 12].

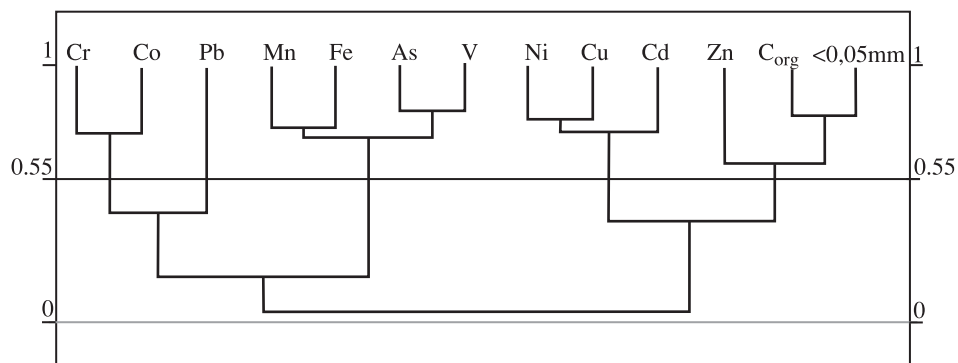


Рис. 2. Дендрограмма корреляционных зависимостей для микроэлементов в поровой воде донных отложений Иваньковского водохранилища.

Таблица 4. Микроэлементы в поровой воде и твердой фазе донных отложений Иваньковского водохранилища

Элемент	Концентрации в поровой воде, мкг/л	Суммарное содержание миграционно-способных форм, мг/кг	Формы нахождения, % суммы миграционно-способных форм			Валовое содержание, мг/кг
			подвижные	связанные с Fe-Mn	связанные с органикой	
1	2	3	4	5	6	7
Fe	$\frac{60 \div 7440}{1730}$	$\frac{1450 \div 18100}{10000}$	$\frac{10 \div 30}{20}$	$\frac{42 \div 81}{62}$	$\frac{9 \div 48}{18}$	$\frac{6.5 \div 58.8^*}{38.2}$
Mn	$\frac{16 \div 4540}{2310}$	$\frac{106 \div 1690}{792}$	$\frac{47 \div 77}{71}$	$\frac{19 \div 50}{25}$	$\frac{2 \div 6}{4}$	$\frac{290 \div 2240}{1150}$
Sr	$\frac{160 \div 445}{258}$	$\frac{2.8 \div 51.1}{25}$	$\frac{63 \div 78}{71}$	$\frac{17 \div 29}{23}$	$\frac{5 \div 11}{7}$	$\frac{80 \div 220}{120}$
Ba	$\frac{33 \div 143}{69.4}$	$\frac{15 \div 217}{129}$	$\frac{35 \div 72}{51}$	$\frac{21 \div 47}{35}$	$\frac{7 \div 24}{14}$	не опр.
Zn	$\frac{73 \div 295}{149}$	$\frac{7.9 \div 418}{190}$	$\frac{23 \div 47}{38}$	$\frac{31 \div 52}{46}$	$\frac{10 \div 46}{16}$	$\frac{37 \div 514}{262}$
Pb	$\frac{0.08 \div 7.32}{1.30}$	$\frac{1.5 \div 22.8}{7.9}$	$\frac{16 \div 37}{29}$	$\frac{22 \div 59}{44}$	$\frac{15 \div 61}{27}$	$\frac{5 \div 76}{31}$
Ni	$\frac{4.4 \div 11.5}{7.3}$	$\frac{1.8 \div 15.2}{8.3}$	$\frac{9 \div 22}{15}$	$\frac{28 \div 43}{39}$	$\frac{37 \div 63}{46}$	$\frac{29 \div 95}{57}$
Cu	$\frac{2.4 \div 35.0}{16.2}$	$\frac{1.4 \div 52.6}{18.4}$	$\frac{2 \div 34}{12}$	$\frac{2 \div 18}{6}$	$\frac{54 \div 96}{82}$	$\frac{30 \div 89}{55}$
Co	$\frac{0.34 \div 1.52}{0.94}$	$\frac{0.53 \div 7.76}{4.44}$	$\frac{10 \div 35}{22}$	$\frac{35 \div 77}{49}$	$\frac{13 \div 51}{29}$	$\frac{2 \div 41}{21}$
Cd	$\frac{0.04 \div 0.31}{0.15}$	$\frac{0.02 \div 0.88}{0.55}$	$\frac{28 \div 88}{52}$	$\frac{8 \div 56}{38}$	$\frac{3 \div 34}{10}$	н/о
Элементы с переменной степенью окисления						
V	$\frac{0.1 \div 7.1}{2.6}$	$\frac{1.1 \div 19.4}{9.0}$	$\frac{2 \div 27}{14}$	$\frac{30 \div 85}{54}$	$\frac{10 \div 63}{32}$	$\frac{8 \div 160}{74}$
Cr	$\frac{0.11 \div 1.53}{0.75}$	$\frac{1.4 \div 24.5}{13.3}$	$\frac{5 \div 14}{9}$	$\frac{10 \div 51}{27}$	$\frac{39 \div 85}{65}$	$\frac{20 \div 150}{90}$
As	$\frac{1.4 \div 26.1}{8.8}$	$\frac{0.6 \div 6.3}{2.3}$	$\frac{10 \div 36}{21}$	$\frac{35 \div 72}{55}$	$\frac{13 \div 55}{24}$	$\frac{7 \div 28}{17}$

Над чертой минимальное и максимальное из полученных значений, под чертой – среднее значение (n = 13);

* Значения валового содержания приведено в г/кг; н/о – ниже пределов обнаружения; не опр. – не определяли.

Суммарные содержания миграционно-способных форм микроэлементов в твердой фазе ДО приведены в табл. 4 (столбец 3). По полученным данным, доля миграционно-способных форм от вала составляет в среднем для большинства микроэлементов 10–25%, повышаясь до 35% для меди и до 70% для Zn и Mn, что в общем согласуется с данными, опубликованными Г.Ю. Толкачевым [9, 10].

Распределение миграционно-способных форм на подвижные, связанные с гидроксидами Fe и Mn и органическим веществом приведено в табл. 4 (столбцы 4, 5, 6). Полученные результаты анализов позволяют сделать следующие выводы

о распределении миграционно-способных форм микроэлементов в твердой фазе ДО.

В среднем около 50% от суммы миграционно-способных форм Zn, Pb и Co в ДО Иваньковского водохранилища связаны с гидроксидами железа и марганца; у Mn, Ba и Cd преобладают (до 70%) подвижные формы; Cu и Ni в основном связаны с органическим веществом (80 и 45% соответственно).

Для элементов с переменной степенью окисления, таких как V, Cr и As, методика Тессье не адаптирована, и для достоверной интерпретации результатов требуется более подробный анализ их геохимии. По полученным данным, V и As в

основном извлекаются вытяжкой солянокислым гидроксиламином, тогда как Cr – преимущественно вытяжкой 30%-ным раствором H₂O₂ при pH 2. Эти результаты можно предварительно интерпретировать как связь V и As с гидроксидами Fe и Mn, для Cr – либо как связь с органическим веществом, либо как переход в раствор вследствие окисления до хроматов.

Для дальнейшего анализа результатов все пробы были разделены на три группы в зависимости от литологии и содержания органического вещества, а также мест пробоотбора:

А – пески и супеси (точки 3, 4, 14, 15);

Б – глинистые и суглинистые отложения с незначительным (3–6%) содержанием органического вещества (точки 7, 8, 11, 13, 16, 17);

В – глинистые и суглинистые отложения с высоким (9–15%) содержанием органического вещества (точки 9, 10, 12).

Проведенная группировка хорошо согласуется с положением точек пробоотбора в субаквальных ландшафтах. Группа А объединила прибрежные осадки, группа Б – русловые, а группа В – пробы осадков, отобранные в зарастающих заливах.

На рис. 3 приведены графики изменения валового содержания и суммарного количества миграционноспособных форм, а на рис. 4 показаны данные по формам нахождения микроэлементов, осредненные на основании изложенного выше деления проб на группы в зависимости от литологии и содержания органического вещества.

В глинистых отложениях, по сравнению с песчаными, возрастает как абсолютное, так и относительное (процент от валового) содержание миграционноспособных форм всех микроэлементов за исключением Mn. Снижение концентрации Mn в глинистых отложениях с высоким содержанием органического вещества, по сравнению с глинистыми отложениями с незначительным содержанием органики, можно объяснить тем, что увеличение содержания органики способствует поддержанию более восстановительных условий, в которых Mn более подвижен и труднее удерживается на сорбентах.

Кроме того, для пробы 17 (попавшей в соответствии с предложенным делением в группу Б) получены максимальные валовые содержания и содержание миграционноспособных форм Pb и Sr. Сведения о повышенных содержаниях свинца в донных отложениях в этой точке есть и в предшествующих работах [3, 12]. Содержание Sr

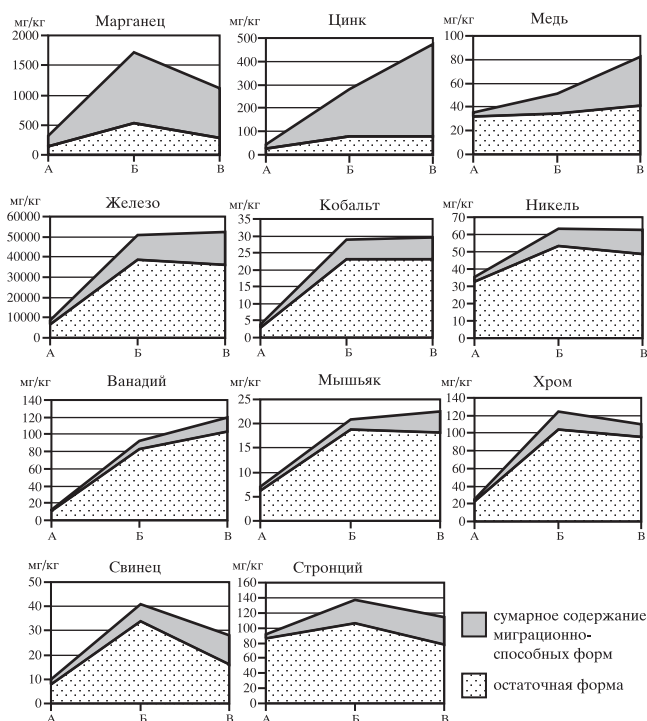


Рис. 3. Распределение валовых содержаний и миграционно-способных форм нахождения микроэлементов в различных типах донных отложений: А – пески и супеси; Б – глинистые и суглинистые отложения с незначительным содержанием органического вещества; В – глинистые и суглинистые отложения с высоким содержанием органического вещества.

в донных отложениях прежде не изучалось. Возможно, повышенные концентрации этих элементов связаны с воздействием Конаковской ГРЭС. Стоит отметить, что, несмотря на высокие абсолютные содержания Pb и Sr в пробе 17, относительное распределение миграционноспособных форм в этой пробе соответствует распределению в группе Б, куда она и была отнесена изначально. Из этого можно заключить, что как минимум для этих элементов относительное распределение по формам в зависимости от характеристик осадка сохраняется независимо от абсолютного содержания миграционноспособных форм.

Совместный анализ табл. 4 и рис. 4 позволяет говорить о том, что в осадках, обогащенных органическим веществом (группа В), вклад форм, связанных с органикой, возрастает для Fe, Co, Pb, Cu, Ni (и, возможно, As, V, Cr) и не меняется для Mn, Zn, Cd, Ba и Sr, причем для таких микроэлементов, как Co и Pb, эта форма становится преобладающей среди миграционноспособных форм.

На рис. 5 приведено распределение форм нахождения микроэлементов, нормированное на суммарное содержание миграционноспособных

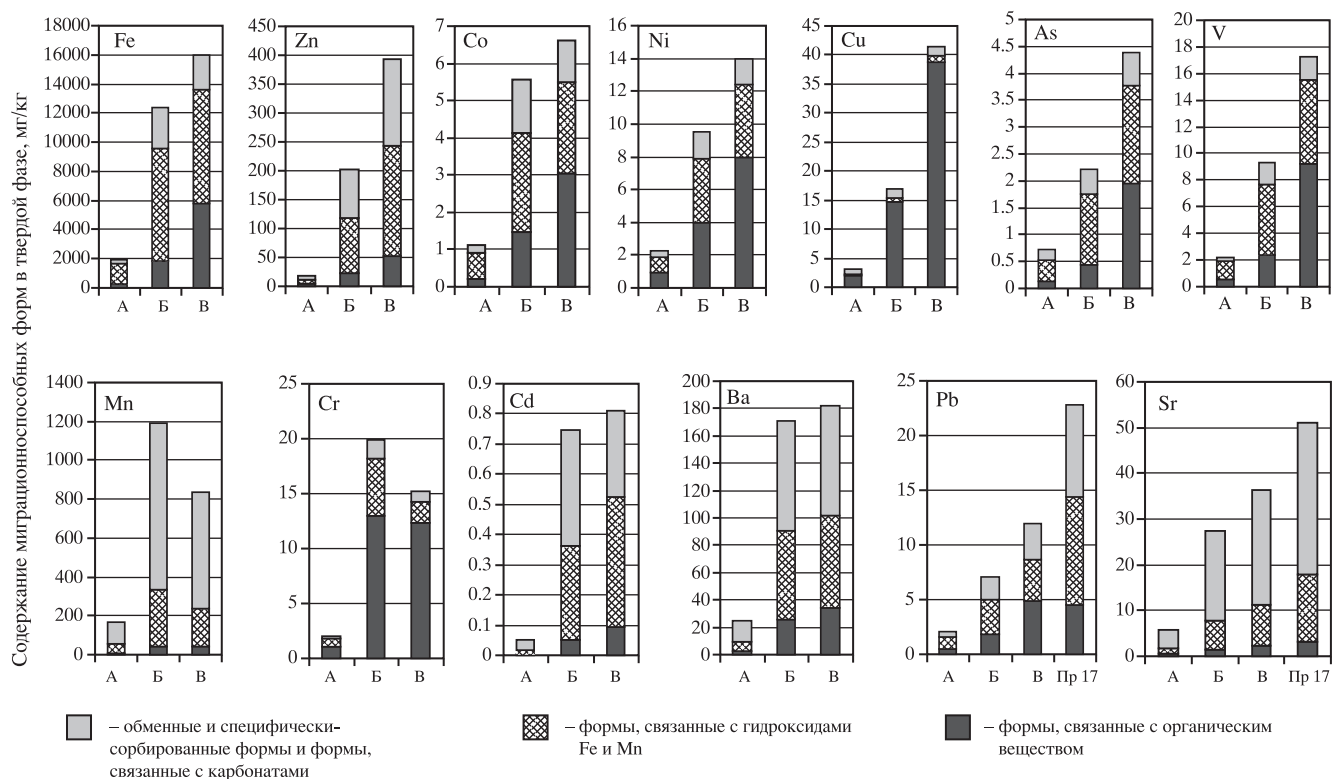


Рис. 4. Распределение абсолютных содержаний миграционноспособных форм нахождения микроэлементов для различных типов донных отложений: А – пески и супеси; Б – глинистые и суглинистые отложения с незначительным содержанием органического вещества; В – глинистые и суглинистые отложения с высоким содержанием органического вещества.

форм. Из рис. 5 видно, что с увеличением доли глинистой фракции в отложениях (при переходе от группы А к группе Б) растет и вклад форм Fe, Mn, Co, Zn и Pb, извлекаемых вытяжкой ацетатно-аммонийным буфером, тогда как для Cd и Ba он уменьшается. Это, вероятно, указывает на преобладание для Fe, Mn, Co, Zn и Pb среди легкоподвижных форм – обменной, а для Cd и Ba – карбонатной.

Рассмотрим подробно распределение по формам каждого из микроэлементов.

В песчаных отложениях порядка 70% от общего количества извлеченного **железа** находятся в виде аморфных гидроокислов, в глинистых отложениях эта цифра составляет в среднем 62%, а с увеличением содержания органического вещества в твердой фазе осадка может упасть и до 42%. Распределение железа между легкоподвижными формами и формами, связанными с органикой, примерно поровну для крупнодисперсных отложений, а для глинистых осадков увеличение содержания форм, связанных с органическим веществом, и, вследствие чего, уменьшение легкоподвижных форм идет соразмерно с ростом содержания органики в пробе.

Марганец присутствует в основном в легкоподвижной форме (до 77%). Практически вся оставшаяся часть подвижных и условно подвижных форм марганца находится в виде гидроксидов марганца и извлекается вытяжкой солянокислым гидроксиламином. Доля форм, связанных с органическим веществом, мала (2–6%).

На поведение **цинка** тип отложений практически не влияет: 30–40% находятся в легкоподвижной форме, до 50% связано с гидроксидами Fe и Mn и 10–20% – с органическим веществом.

Распределение **свинца** одинаково для песчаных проб и глин с невысоким содержанием органического вещества: 20–30% – легкоподвижные формы, порядка 50% – формы, связанные с гидроксидами Fe и Mn, и 20–30% – формы, связанные с органическим веществом. Но при увеличении содержания органического вещества процент форм, связанных с ним, может возрасти до 60% за счет уменьшения количества форм, сорбированных гидроксидами Fe и Mn.

Для **никеля** характерны те же закономерности. Для песчаных проб и глин с невысоким содержанием органического вещества легкоподвижные

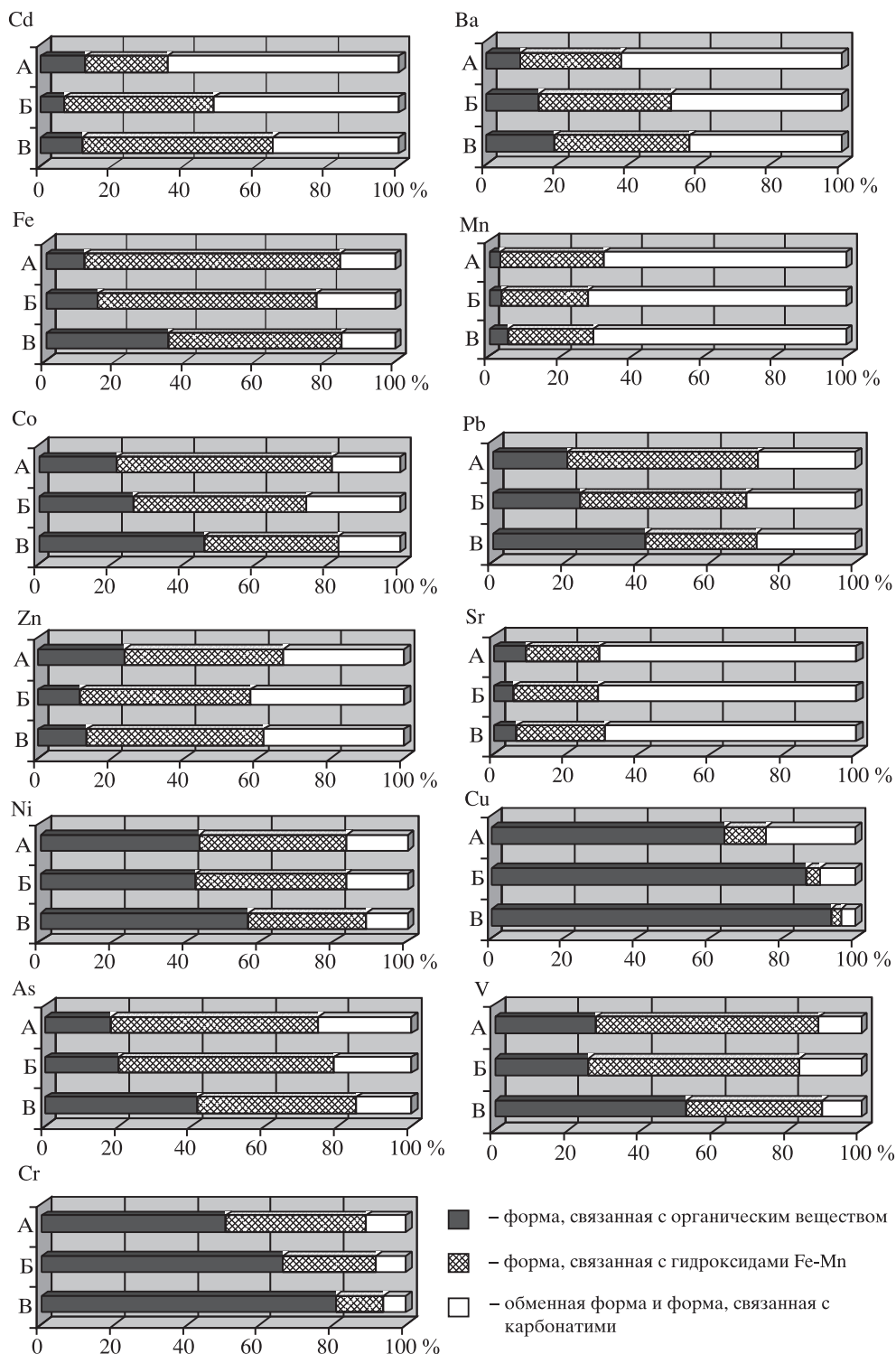


Рис. 5. Относительное распределение миграционноспособных форм нахождения микроэлементов для различных типов донных отложений: А – пески и супеси; Б – глинистые и суглинистые отложения с незначительным содержанием органического вещества; В – глинистые и суглинистые отложения с высоким содержанием органического вещества.

формы составляют 15–20%, а на оставшиеся две формы приходится примерно по 40%. В пробах осадков с повышенным содержанием органического вещества доля форм, связанных с ним, может возрастать до 60%.

Распределение **кобальта** по формам нахождения также зависит от типа осадков. В песчаных отложениях около 60% суммы всех извлеченных форм кобальта связано с гидроксидами Fe и Mn, на оставшиеся две формы приходится

примерно по 20%. В глинистых отложениях с невысоким содержанием органического вещества количество кобальта, связанного с гидроксидами Fe и Mn, уменьшается до 50%, при этом равномерность распределения по двум оставшимся формам сохраняется. При увеличении содержания органического вещества в твердой фазе осадка количество кобальта, связанного с ним, также возрастает за счет равномерного уменьшения количества легкоподвижных форм и форм, связанных с гидроксидами Fe и Mn.

Медь в донных отложениях связана с органическим веществом. В илах в этой форме находятся 80–95% меди. В песчаных отложениях, где крайне мало органики, лишь 60–70% меди связаны с ней, с гидроксидами Fe и Mn связано порядка 10%, а в легкоподвижных формах находится до 30% от суммы подвижных и условно подвижных форм меди.

В песчаных пробах до 80% **кадмия** находятся в легкоподвижной форме, тогда как в глинистых отложениях эта цифра не превышает 60% и соизмерима с содержанием кадмия, сорбированного на гидроксидах Fe и Mn. Доля кадмия, связанного с органическим веществом, мала (10–15%).

Распределение **стронция** не зависит от типа отложений: порядка 70% находятся в легкоподвижных формах, около 20% связано с гидроксидами Fe и Mn и 10% – с органическим веществом.

На распределение **бария** хотя и слабо, но влияет дисперсность отложений. В песчаных отложениях порядка 60% – легкоподвижные формы, около 30% связаны с гидроксидами Fe и Mn и 10% – с органическим веществом. В глинистых отложениях подвижные формы и формы, связанные с гидроксидами Fe и Mn, составляют примерно по 40%, а формы, связанные с органическим веществом, – около 20%.

Не более 20% **ванадия** извлекаются вытяжкой ацетатно-аммонийным буфером. В песчаных и глинистых пробах с невысоким содержанием органического вещества до 60% ванадия извлекаются вытяжкой солянокислым гидроксиламином и лишь 20–30% – вытяжкой 30%-ным раствором H_2O_2 при pH 2. В глинистых пробах с высоким содержанием органики количество ванадия, извлекаемого перекисной вытяжкой, увеличивается до 50% за счет уменьшения концентраций в вытяжке солянокислым гидроксиламином.

Хром в основном извлекается вытяжкой 30%-ным раствором H_2O_2 при pH 2 (до 80%). Это можно объяснить как тем, что перекись является

сильным окислителем, а хром обретает подвижность в окислительной обстановке, в результате чего выходит в раствор, так и тем, что он связан с органическим веществом в донных отложениях, так как по мере роста содержания органического вещества в твердой фазе осадка количество хрома, извлекаемого перекисной вытяжкой, увеличивается.

Порядка 50% **мышьяка** в пробах извлекаются вытяжкой гидроксиламином. Это можно объяснить как тем, что он сосредоточен в форме, связанной с железомарганцевыми оксидами, что не противоречит литературным данным [13], так и тем, что гидроксиламин — хороший восстановитель, а мышьяк в восстановительной обстановке обретает подвижность и может переходить в раствор. Надо отметить, что с увеличением содержания органики в пробе количество мышьяка, извлекаемого перекисной вытяжкой, увеличивается.

ВЫВОДЫ

1. Сравнение полученных концентраций микроэлементов в поровых водах донных отложений Ивановского водохранилища с величинами ПДК вредных веществ в воде объектов хозяйственно-питьевого назначения не показало превышений для всех исследованных элементов, за исключением Mn и Fe (что связано, вероятно, со значительной заболоченностью водосбора).

2. Доля миграционноспособных форм от валовых содержаний микроэлементов в твердой фазе ДО Ивановского водохранилища составляет в среднем для большинства изученных микроэлементов 10–25%, повышаясь до 35% для меди и до 70% для Zn и Mn.

3. В среднем около 50% от суммы миграционноспособных форм Zn, Pb и Co в ДО Ивановского водохранилища связаны с гидроксидами железа и марганца; у Mn, Ba и Cd преобладают (до 70%) подвижные формы; Cu и Ni в основном связаны с органическим веществом (80 и 45% соответственно).

4. В глинистых отложениях по сравнению с песчаными возрастает как абсолютное, так и относительное (процент от валового) содержание миграционноспособных форм всех микроэлементов.

5. В осадках, обогащенных органическим веществом, вклад форм, связанных с органикой возрастает для Fe, Co, Pb, Cu, Ni (и, возможно, As, V, Cr), и не меняется для Mn, Zn, Cd, Ba и Sr, причем

для таких микроэлементов, как Co и Pb, эта форма становится преобладающей среди миграционно-способных форм.

6. С увеличением доли глинистой фракции в отложениях растет и вклад форм Fe, Mn, Co, Zn и Pb, извлекаемых вытяжкой ацетатно-аммонийным буфером, тогда как для Cd и Ba он уменьшается. Причина наблюдаемой зависимости, вероятно, в том, что ацетатно-аммонийный буфер извлекает две легкоподвижные формы – обменную (на глинах) и карбонатную. Соответственно, обменная форма преобладает у Fe, Mn, Co, Zn и Pb, а карбонатная – у Cd и Ba.

7. По полученным данным, V и As в основном извлекаются вытяжкой солянокислым гидроксиламином, тогда как Cr – преимущественно вытяжкой 30%-ным раствором H₂O₂ при pH 2. Эти результаты можно предварительно интерпретировать, как связь V и As с гидроксидами Fe и Mn, а для Cr – либо как связь с органическим веществом, либо как переход в раствор вследствие окисления до хроматов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абакумов В.А., Ахметьева Н.П., Бреховских В.Ф. и др.* Ивановское водохранилище. Современное состояние и проблемы охраны. М.: Наука, 2000. 344 с.
2. *Ахметьева Н.П., Лапина Е.Е., Лола М.В.* Экологическое состояние природных вод водосбора Ивановского водохранилища и пути по сокращению их загрязнения. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 240 с.
3. *Бреховских В.Ф., Казмирук Т.Н., Казмирук В.Д.* Донные отложения Ивановского водохранилища: состояние, состав, свойства. М.: Наука, 2006. 176 с.
4. *Григорьева И.Л., Ланцова И.В., Тулякова Г.В.* Геоэкология Ивановского водохранилища и его водосбора. Конаково, 2000. 248 с.
5. *Гурский Ю.Н.* Геохимия литогидросферы внутренних морей. Т. 1. М.: ГЕОС, 2003. 332 с.
6. *Казмирук В.Д., Казмирук Т.Н., Бреховских В.Ф.* Зарастающие водотоки и водоемы: динамические процессы формирования донных отложений. М.: Наука, 2004. 310 с.
7. *Манихин В.И., Никаноров А.М.* Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеиздат, 2001. 182 с.
8. *Лапина Т.С.* Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем: Аналит. обзор. / Сер. Экология. Вып. 62. Новосибирск, ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН. 2001. 58 с.
9. *Толкачев Г.Ю.* Геоэкология: особенности форм нахождения тяжелых металлов в водных системах // Инж. экология. 2003а. № 3. С. 39–48.
10. *Толкачев Г.Ю.* Тяжелые металлы в воде и донных отложениях Ивановского водохранилища // Мелиорация и водное хозяйство. 2003б. № 3. С. 6–9.
11. *Трофимов В.Т., Королев В.А., Вознесенский Е.А. и др.* Грунтоведение. М.: Изд-во МГУ, 2005. 1024 с.
12. *Шепелева Е.С.* Эколого-геохимические исследования поведения тяжелых металлов в водных и наземных экосистемах Ивановского водохранилища // Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 2004.
13. *Bauer M., Blodau C.* Arsenic distribution in the dissolved, colloidal and particulate size fraction of experimental solutions rich in dissolved organic matter and ferric iron // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. V. 73. № 3. P. 529–542.
14. *Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.* Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace // *Anal. Chem.* 1979. V. 51. № 7. P. 844–851.
15. Официальный сайт базы данных справочных материалов института Макса Планка <http://georem.mpch-mainz.gwdg.de>, дата обращения 01.06.2012.

FEATURES OF DIFFERENT FORMS OF TRACE ELEMENTS IN BOTTOM SEDIMENTS OF IVANKOVSKOE WATER RESERVOIR

O. A. Lipatnikova^{*}, D. V. Grichuk^{*}, I.L. Grigorieva^{}, A. I. Khasanova^{*},
T. V. Shestakova^{*}, A. Yu. Bychkov^{*}, S. M. Il'ina^{***}, V. V. Puhov^{*}**

^{}Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia. E-mail: lipatnikova_oa@mail.ru*

*^{**}Institute of Water Problems, Russian Academy of Sciences, ul. Gubkina 3, Moscow, 119333 Russia.
E-mail: Irina0103@yandex.ru*

*^{***}University Paul Sabatier, Laboratory Geosciences Environment Toulouse, avenue Edouard Belin 14,
Toulouse, 31400 France.
E-mail: svetlana.ilina@get.obs-mip.fr*

Trace elements in bottom sediments can be present in different forms, but mobile forms are of the greatest interest since they are the most plant-available. The study of different forms of trace elements in bottom sediments of the Ivankovskoe water reservoir is presented in this paper. The Tessier sequential extraction scheme and the ICP-MS method as an analytical completion are used. It has been shown that Mn, Ba and Cd are mainly presented in exchangeable and carbonate forms; Cu and Ni are mainly associated with organic matter; and 50% of mobile and potentially mobile forms of Zn, Pb и Co are related to iron and manganese hydroxides. Effects of particle size and organic matter content in sediments on distribution of mobile and potentially mobile forms of trace elements have been revealed.

Keywords: *bottom sediments, different forms of trace elements, sequential extraction, Ivankovskoe reservoir.*