

4816

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
И КОНТРОЛЮ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

ГИДРОХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Для служебного
использования
ПОДАНО
31.3.1988
На правах рукописи

РОМАНОВА Галина Ивановна

МИГРАЦИЯ И НАКОПЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, МАРГАНЦА, МЕДИ И ЦИНКА
В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Специальность 11.00.10 - Гидрохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата географических наук

Москва 1987

Работа выполнена в институте "Мосводоканал/Ипроект" Управления водопроводно-канализационного хозяйства Мосгорисполкома

- Научный руководитель - доктор геолого-минералогических наук Красинцева В.В.
- Научный консультант - кандидат технических наук
Калукин А.И.
- Официальные оппоненты - доктор географических наук
Пелешенко В.И.
- кандидат химических наук
Коновалов Г.С.

Ведущая организация - Ростовский Государственный университет.

Защита состоится 24 июля 1987г. в _____ часов на заседании специализированного совета Д 024.01.01 в Гидрохимическом институте Госкомгидромета по адресу: 344091 г. Ростов-на-Дону, пр. Стачки, 198, зал заседаний.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Гидрохимического института.

Автореферат разослан 22 мая 1987г.

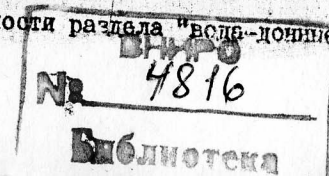
Ученый секретарь специализированного совета
Л.В. Бражникова Л.В. Бражникова

Актуальность проблемы. В водохранилищах постоянно идут накопительные процессы. Различные химические элементы, в том числе тяжелые металлы, влияют в той или иной степени на функционирование экосистемы водохранилищ и увеличение концентраций этих веществ в воде и в донных отложениях может привести к изменению состава и свойств воды.

Таким образом, проблема накопления тяжелых металлов в водохранилищах, особенно питьевого назначения, заслуживает особого внимания. Ивановское водохранилище является одним из важнейших источников питьевого водоснабжения г. Москвы и поэтому актуальность изучения данной проблемы очевидна.

Изучение накопления тяжелых металлов в водохранилищах, как в СССР, так и за рубежом, носит в основном эпизодический характер и ограничивается лишь констатирующими сведениями о содержании ряда металлов в воде и донных отложениях некоторых водохранилищ. До сих пор недостаточно ясны пути поступления тяжелых металлов в осадки и почти не исследована их дальнейшая судьба. В результате сложных внутриводоемных процессов может происходить накопление металлов в донных отложениях или обеднение ими осадков при одновременном увеличении содержания их в водной массе.

Проведенные исследования на отдельных водохранилищах показали необходимость более детального изучения элементов баланса, определяющего скорость накопления тяжелых металлов в водоеме, отдельных звеньев круговорота и их количественных характеристик, процессов трансформации соединений металлов в донных отложениях, форм нахождения металлов в воде и донных отложениях и процессов, происходящих на поверхности раздела "вода-донные отложения". Ре-



шение этих вопросов позволит выявить роль донных отложений в формировании состава воды водохранилищ.

Цель работы. Целью настоящей работы является определение скорости накопления железа, марганца, меди и цинка в Ивановском водохранилище и влияние этого накопления на изменение состава и свойств воды водоема.

Основные задачи, которые были решены в процессе проведения исследования, следующие.

1. Выбор методики исследования, которая включает в себя методы отбора проб и подготовки для анализа и методы анализа почти всех составляющих экосистемы водохранилища.
2. Изучение источников поступления тяжелых металлов в водоем.
3. Изучение распределения и процессов миграции изучаемых элементов в донных отложениях водохранилища.
4. Определение влияния донных отложений на формирование современного состава воды Ивановского водохранилища и возможного влияния их как потенциального источника вторичного загрязнения воды водоема металлами, накопившимися в донных отложениях.
5. Составление баланса железа, марганца, меди и цинка в Ивановском водохранилище с учетом круговорота вещества, то есть с учетом поступления элементов с аллохтонным веществом и процессов миграции их внутри водоема в связи с созданием автохтонного органического вещества.

Научная новизна.

1. Диссертация носит комплексный характер, поскольку работа охватывает вопросы гидрохимии, гидрологии и гидробиологии. При этом особое внимание уделено физико-химическим процессам,

происходящим в водоеме.

2. Для получения надежных данных по накоплению тяжелых металлов в донных отложениях Ивановского водохранилища, на основе литературных данных и собственных исследований, был выбран метод извлечения элементов из илов, который обладает высоким экстрагирующим эффектом, является довольно простым и приемлемым для перийного анализа.

3. Впервые изучено распределение железа, марганца, меди и цинка в донных отложениях и иловых растворах Ивановского водохранилища.

4. Впервые была получена скорость накопления изучаемых элементов в донных отложениях водохранилища.

Практическая ценность. Результаты изучения накопления тяжелых металлов в Ивановском водохранилище могут быть использованы при разработке прогнозов качества воды водохранилищ с близкими природными характеристиками. Разработанный методический подход к изучению накопительных процессов может быть положен в основу изучения накопления других микроэлементов, влияющих на функционирование экосистемы водохранилищ.

Реализация и внедрение результатов исследования. Полученные материалы исследования были реализованы институтом Гидропроект им. С.Я. Жука Министерства энергетики СССР при разработке мероприятий по уменьшению отрицательных последствий накопительных процессов в Ивановском водохранилище, Минводхозом РСФСР при проведении дноуглубительных работ на Шопинском плесе водохранилища и использованы Институтом водных проблем АН СССР при разработке прогноза качества воды Ивановского водохранилища на перспективу до 1990 г.

Абстракция работы. Основные результаты диссертации были доложены на научных семинарах ИВП АН СССР (Москва, 1977-1982), Всесоюзной конференции по оценке и классификации качества поверхностных вод (Харьков, 1979), Всесоюзном научно-техническом совещании по влиянию водохранилищ ГЭС на хозяйственные объекты и природную среду (Ленинград, 1979), IV Всесоюзном симпозиуме по современным проблемам самоочищения водоемов и регулирования качества воды (Таллин, 1979), V Всесоюзном лимнологическом совещании (Лиственничное на Байкале, 1981), 2-м Международном симпозиуме по геохимии природных вод (Ростов-на-Дону, 1982), Научно-техническом совете МосводоканалНИИпроект (Москва, 1984) и секции Ученого Совета ГХИ (Ростов-на-Дону, 1976).

Публикации. По материалам настоящей работы опубликовано 4 статьи и 7 тезисов докладов, представленных на конференциях.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, шести глав, выводов и списка использованной литературы. Диссертация изложена на 193 страницах машинописного текста, включает 55 таблиц и 13 рисунков. Список литературы содержит 251 работу, из них 69 на иностранных языках.

Основные положения, представляемые к защите.

1. Для изучения процессов накопления тяжелых металлов в водохранилищах необходимо учитывать процессы круговорота вещества в водоеме, то есть учитывать изменение содержания их в воде, взвешенном веществе, водных растениях и донных отложениях.

2. При обработке экспериментального материала для решения поставленных задач выбран метод извлечения тяжелых металлов из донных отложений "царской водкой" при комнатной температуре, который обладает высоким экстрагирующим эффектом, обеспечивает

достаточную воспроизводимость результатов, является довольно простым и приемлемым для серийного анализа.

3. Накопительные процессы в донных отложениях Ивановского водохранилища в современных условиях (достаточно высоких Eh и pH) не приводят к значительному увеличению концентрации тяжелых металлов в водной массе водоема.

4. Исследованиями установлено, что экосистема водохранилища находится в состоянии динамического равновесия, но при изменении окислительно-восстановительных условий в воде, в частности, при уменьшении содержания растворенного кислорода, сопровождающееся уменьшением Eh и pH , может произойти выделение накопленных элементов из донных отложений в воду, что приведет к изменению состава воды, а следовательно, качество ее не будет соответствовать требованиям потребителя.

Содержание работы.

В первой главе описано состояние изученности процессов накопления химических элементов в соленых и пресных водоемах по материалам отечественной и зарубежной литературы. Дано подробное описание и установлено единство основных закономерностей седиментогенеза тяжелых металлов в донные отложения водоемов и диагенетических преобразований различных форм химических элементов в верхнем слое осадков соленых и пресных водоемов, в том числе водохранилища, отличающихся между собой по направлению и интенсивности процессов, зависящих от физико-химических и других природных условий в осадках и в воде.

Сделан вывод, что при низких pH и Eh , создаваемых в результате биохимических процессов круговорота, донные отложения водохранилищ могут быть источником накопления в воде тяжелых ме-

таллов. Перечислены и другие факторы, способствующие накоплению тяжелых металлов в водной массе водохранилища. Установлено, что до сих пор недостаточно ясны пути поступления металлов в осадки водохранилищ и почти не исследовано влияние аккумуляции последних в водоеме на формирование состава воды. Затем дана постановка задачи применительно к Ивановскому водохранилищу, так как до сих пор в данном водоеме не изучалось накопление тяжелых металлов с учетом всего комплекса внутриводоемных процессов.

Во второй главе приводится краткое описание геологического строения, рельефа, климата, почв, растительности, гидрографической сети бассейна водохранилища и краткая характеристика самого водохранилища — одного из первых в нашей стране водоемов комплексного назначения, площадь водосбора которого составляет 41000 км².

Ивановское водохранилище расположено в южной части Верхневолжской низины и относится к долинному типу, мелководно, средняя глубина при НПУ составляет 3,4 м, наибольшая — 19 м. Глубины от 0 до 2 м занимают 40% площади. Водоохранилище делится на три плеса — Волжский (от г. Калинина до д. Слобода, находящийся в зоне переменного подпора), Шошинский (образовавшийся при затоплении низкой поймы р. Шоши от ее устья до с. Тургиново, мелководен) и Ивановский плес (озерообразное расширение, никогда не выходящее из зоны подпора и занимает участок от д. Слобода до плотины Ивановского гидроузла, наиболее глубоководная (до 19 м) и широкая (до 8 м) часть водохранилища) (рис. 1).

В водохранилище впадает 10 рек длиной более 10 км. По объему годового стока на первом месте среди притоков стоит р. Вол-

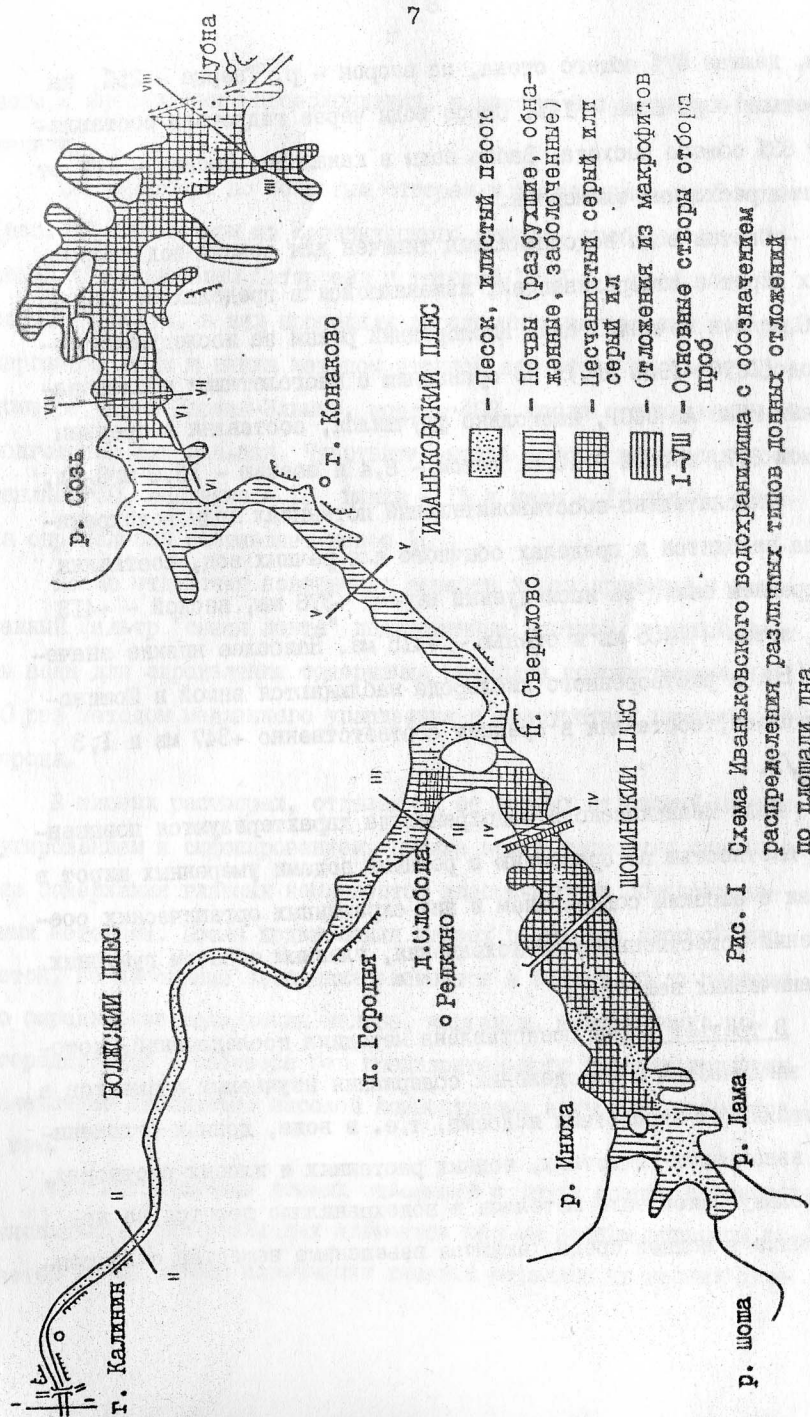


Рис. 1 Схема Ивановского водохранилища с обозначением распределения различных типов донных отложений по площади дна

са, дающая 57% общего стока, на втором - р. Тверца - 25%, на третьем - р. Шоша - 11%. Сброс воды через гидроузел составляет 83% общего расхода. Забор воды в канал им. Москвы - 14% от суммы расходных элементов.

Состав воды водохранилища типичен для речных вод умеренных широт с минерализацией, изменяющейся в пределах от 140 до 380 мг/л в течение года. Кислородный режим за исследуемый период (1976 - 1980 гг.), по сравнению с многолетними исследованиями ИБВВ АН СССР, несколько улучшился, составляя в среднем зимой 6,7, весной - 10,6, летом - 8,4 и осенью - 13,0 мгО₂/л.

Окислительно-восстановительный потенциал воды водохранилища находится в пределах обычного для речных вод, составляя в среднем зимой за исследуемый период +378 мВ, весной - +413 мВ, летом - +405 мВ и осенью - +415 мВ. Наиболее низкие значения E_h и растворенного кислорода наблюдаются зимой в Шошинском плесе, составляя в среднем соответственно +347 мВ и 1,3 мгО₂/л.

Воды Ивановского водохранилища характеризуются повышенной цветностью по сравнению с речными водами умеренных широт в связи с высоким содержанием в них окрашенных органических соединений естественного происхождения, главным образом гумусных органических веществ.

В третьей главе представлена методика исследований, которая заключается в определении содержания изучаемых элементов в составляющих экосистемы водоема, т.е. в воде, донных отложениях, взвешенных веществах, водных растениях и иловых растворах, поскольку накопление металлов в водохранилище делится на накопление в водной среде, включая взвешенные вещества автохтон-

ного и автохтонного происхождения, и накопление в донных отложениях.

После отбора по основным створам водохранилища проб воды (рис. 1) батометром из органического стекла, проб донных отложений дночерпателем Петерсена и трубкой ГОИН-1 и проб водной растительности, в них проводили определение содержания железа, марганца, меди и цинка методом атомной абсорбции на спектрофотометре фирмы Перкин-Эльмер, модель 403, после предварительной подготовки для анализа. Чувствительность метода для железа составляет 50, марганца - 10, цинка - 15 и меди - 10 мкг/л. Ошибка определений составляет менее 10%.

После отделения взвешенных веществ через промывной и высушенный фильтр "синяя лента" подкисленные азотной кислотой пробы воды для определения содержания металлов концентрировали в 20 раз методом медленного упаривания в присутствии перекиси водорода.

В иловых растворах, отделенных от донных отложений центрифугированием и сифонированием, прежде всего проводили определение содержания главных компонентов классическими общепризнанными методами. После подкисления иловых растворов азотной кислотой, во избежание выпадения элементов в осадок, было проведено определение содержания железа, марганца, меди и цинка непосредственно в растворе без предварительного концентрирования вследствие достаточно высокой концентрации изучаемых элементов в нем.

При исследовании донных отложений с точки зрения процессов накопления в них различных элементов весьма важным вопросом является выбор метода извлечения тяжелых металлов из донных отло-

жений, так как до настоящего времени не существует общепризнанного метода извлечения химических элементов из донных отложений для поставленной нами цели. В связи с этим возникла необходимость выбрать нестандартный метод и проверить его, сравнив с другими существующими методами.

Американские ученые Стилл и Вагнер (*Steele K.F., Wagner B.H., 1955*) экстрагировали 8 элементов из 16 образцов донных отложений двумя методами, один из которых обеспечивал неполную экстракцию "царской водкой" при комнатной температуре, а другой обеспечивал полное разложение плавиковой кислотой. Было показано, что наибольшим экстрагирующим эффектом "царская водка" при комнатной температуре обладает по отношению к железу, марганцу, меди, цинку и свинцу.

Нами было проведено сравнение этих же методов на 13 образцах донных отложений Ивановского водохранилища, которое подтвердило выводы американских исследователей, кроме данных по меди (табл. I).

Таблица I

Степень извлечения тяжелых металлов "царской водкой" из образцов илов по отношению к полному разложению плавиковой кислотой, %

Степень извлечения тяжелых металлов	Тяжелые металлы			
	марганец	цинк	железо	медь
По данным американских исследователей	105	95	71	66
По данным исследований настоящей работы	100	93	72	89

При сравнении данных, полученных методом разложения "царской водкой" с данными, полученными другими методами, сделан вы-

вод, что для изучения процессов накопления некоторых элементов в экосистеме водохранилищ можно рекомендовать использование в лабораторной практике метода разложения "царской водкой" при комнатной температуре, как обладающего высоким экстрагирующим эффектом по отношению к ряду элементов, в том числе изучаемых нами. Этот метод является довольно простым, приемлемым для серийного анализа и обеспечивает достаточную воспроизводимость результатов. Данным методом мы пользовались для определения содержания изучаемых элементов не только в донных отложениях, но и во взвешенных веществах и водных растениях после соответствующей подготовки проб по методам, описанным в литературе.

Четвертая глава посвящена изучению источников поступления тяжелых металлов в воды и донные отложения Ивановского водохранилища.

При изучении содержания тяжелых металлов в атмосферных осадках (в виде снега) были получены следующие результаты анализа 43 проб лежалого снега за 4 года наблюдений (мкг/л): железа - 25,0±160,0 (86,0), марганца - 15,0±60,0 (32,0), меди - 3,0±9,0 (5,0) и цинка - 22,5±75,0 (44,6). В скобках указаны средние величины. Концентрации марганца, меди и цинка в некоторых пробах лежалого снега, по нашим данным, выше, чем в речных водах и в водах Ивановского водохранилища. Таким образом, талые воды во время весеннего половодья вносят некоторое количество этих элементов в воды водохранилища.

Содержание изучаемых элементов в подземных водах карбона данного района довольно сильно варьирует, составляя, по нашим данным, (мкг/л): железа - 90,0±1795,0 (534,0), марганца - 6,5±74,0 (29,0), меди - 8,0±43,5 (20,0), цинка - 20,0±124,0 (45,0)

Содержание железа и марганца в грунтовых водах изменяется от 70,0 до 726,0 и от 42,0 до 280,0 мкг/л соответственно. Уровень содержания меди (5,0±15,0 (8,5)) лишь немного выше, чем в речных водах (5,0 мкг/л). Концентрация цинка в грунтовых водах (21,5±461,5 (128,9)) в большинстве проб значительно превосходит содержание его в подземных водах данного района. Следовательно, генезис его связан главным образом с поверхностными процессами.

Таким образом, подземные и, в особенности, грунтовые воды вносят некоторое количество изучаемых элементов в воды водохранилища.

Изучался состав воды р. Волги от истока до Иваньковского водохранилища. Содержание железа и марганца в волжских водах изменяется в широких пределах во все сезоны, однако зимой, как правило, концентрации их выше и составляют 97,5±740,0 (267,0) и 11,0±655,0 (137,0) мкг/л соответственно. Минимальные концентрации этих компонентов летом в воде Верхней Волги объясняются высокой продуктивностью верхневолжских озер и аккумуляцией их водными растениями (железа - 60,0±125,0 (94,0) и марганца - 5,0±33,0 (11,4) мкг/л). Концентрация меди мало изменяется в течение года и за редким исключением составляет 4-5 мкг/л. Содержание цинка, определенное во время зимней и летней межени, составляет в среднем 19,5 и 31,2 мкг/л соответственно. Сравнительно незначительное содержание меди и цинка в верхневолжских озерах постепенно повышается по течению р. Волги.

Изучение содержания тяжелых металлов в водах 12 притоков Иваньковского водохранилища показало, что оно примерно соответствует уровню содержания их в р. Волге. Значительное количество

этих элементов вносится в водохранилище с водами притока Перемычки, куда поступают после очистки промышленно-бытовые сточные воды г. Калинин. Содержание железа, марганца и меди на порядок, а цинка - почти на два порядка выше, чем в воде водохранилища.

Представлены результаты изучения содержания железа, марганца, меди и цинка в воде водохранилища по сезонам 1977-1980 гг. Наибольший разброс концентраций наблюдается для железа и марганца, что объясняется слабой растворимостью их окисленных соединений (табл. 2). Максимальное содержание этих элементов наблюдается во время зимней межени вследствие понижения величины растворенного кислорода и соответственно величины E_h и снижения pH воды. В некоторые годы было обнаружено превышение ПДК для источников водоснабжения. Во время летней и осенней межени значительное влияние должно оказывать развитие водной растительности. Поглощение из воды и выход этих элементов при отмирании растений приводит к резким изменениям их концентраций во времени и пространстве, что действительно и наблюдается.

Содержание меди в воде водохранилища довольно постоянно в течение всего года и, за редким исключением, находится в пределах 5-6 мкг/л.

Содержание цинка в воде водохранилища достигает наибольшей величины во время зимней межени. В остальные сезоны оно обычно снижается до 20,0±32,0 мкг/л. Естественный привнос его довольно значителен, как это можно видеть по составу лежалого снега, подземных и грунтовых вод. Но в то же время большое количество цинка привносится в водоем в результате деятельности человека.

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов в воде Иваньковского водохранилища в среднем по сезонам и за год

Год, сезон	Изучаемые элементы			
	железо	марганец	медь	цинк
1977 г. - зима	430	258	8,7	59,8
- весна	279	50	6,5	17,7
- лето	177	58	5,0	22,8
- осень	160	25	5,1	32,7
Среднее за 1977 г.	261	98	6,3	33,2
1978 г. - зима	181	121	6,8	52,6
- весна	197	21	5,7	не опр.
- лето	85	13	6,8	4,0
- осень	не опр.	18	6,3	не опр.
Среднее за 1978 г.	227	43	6,4	-
1979 г. - зима	251	135	5,9	30,3
- весна	226	24	5,1	23,9
- лето	177	65	5,5	23,5
- осень	108	17	6,3	19,0
Среднее за 1979 г.	190	60	5,7	24,2
1980 г. - зима	118	69	4,5	29,0
- весна	114	21	4,4	17,6
- лето	159	41	7,4	не опр.
Среднее за 1980 г.	130	44	5,4	-

Таким образом, поступающие в водоем растворенные металлы в результате внутриводоемных процессов, т.е. сорбции, окисления, поглощения водными организмами, в конечном итоге будут обогащать взвешенные вещества и донные отложения.

Результаты изучения состава взвешенных веществ, отфильтрованных из проб воды водохранилища, представлены в таблице 3.

Таблица 3

Среднее содержание изучаемых элементов во взвесах водохранилища по сезонам за период исследования, г/кг сухого вещества

Элементы	Исследуемый период года			
	зима	весна	лето	осень
Железо	12,1	19,7	36,0	23,5
Марганец	0,7	2,0	8,2	5,3
Медь	0,2	0,2	0,2	0,3
Цинк	1,2	1,0	2,7	1,4

По сравнению с концентрацией металлов во взвесах некоторых незагрязненных северных рек, которые содержат в среднем 1,39 г/кг марганца, 0,37 г/кг цинка и 0,19 г/кг меди, взвешенные вещества водохранилища характеризуются резко повышенным содержанием марганца и цинка и слегка повышенным содержанием меди, что свидетельствует о значительном привносе этих элементов в водоем.

Результаты изучения величины аккумуляции изучаемых элементов различными видами водных растений показывают, что биогенная миграция химических элементов является важным фактором, оказывающим значительное влияние на содержание элементов в водах водохранилища и на процессы осаждения в донные отложения.

Отобранные растения были разделены в соответствии с характером их произрастания на следующие группы: воздушно-водные, плавающие, погруженные и свободно-плавающие, в которых соответственно содержится (г/кг): железа - 0,93, 1,10, 1,57, 3,08; марганца - 0,88, 1,07, 1,83, 4,05; меди - 0,012, 0,020, 0,022, 0,024; цинка - 0,059, 0,135, 0,155, 0,258.

Для вычисления коэффициента биологического поглощения были взяты данные по свободно-плавающим растениям, так как прикрепленные растения получают металлы не только из воды, но и из донных отложений, где находится их корневая система. Коэффициент биологического накопления для железа составлял 1700, марганца - 9000, цинка - 1160 и меди - 414. Высокая степень поглощения элементов свободно-плавающими растениями должна способствовать удалению их из раствора. Однако жизненный цикл названных растений очень короток и после их гибели и разложения элементы вновь переходят в раствор, а частично накапливаются в илах и могут служить источником вторичного загрязнения.

Пятая глава посвящена изучению распределения и процессов миграции железа, марганца, меди и цинка в донных отложениях Иваньковского водохранилища.

Показано, что среднегодовое накопление отложений в водохранилище, по данным исследований, составляет 0,13 см по Волжскому плесу, 0,44 см - по Шопинскому и 0,83 - по Иваньковскому плесу. С увеличением глубины мощность отложений увеличивается. Максимальное осадконакопление происходит в глубоководных частях Иваньковского плеса, где средняя высота слоя отложений составляет 90 см. В верхней части Волжского плеса накопления донных отложений почти не происходит, высота слоя достигает 6,0 и 6,5 см. 40% площади дна занимают разбухшие и заболоченные почвы, 8% - пески и илистые пески, 46% - песчанистые серые и серые илы, 6% - отложения из макрофитов (рис. 1). Песчанистые серые и серые илы содержат приблизительно около 12% органического вещества (по потере в весе при прокаливании). Все илы в среднем без разделения на слои характеризуются слабокислой реакцией и сла-

боотрицательной окислительно-восстановительной обстановкой ($Eh = -20... -69$ мв).

Для определения содержания тяжелых металлов было отобрано 100 проб тонкодисперсных илов (песчанистых серых и серых), в которых следовало ожидать их накопление (табл. 4).

Таблица 4

Содержание тяжелых металлов в песчанистых серых и серых илах Иваньковского водохранилища (по данным 1976-1980 гг.)

Пункты отбора проб	Количество образцов	Микроэлементы, г/кг сухого веса		
		марганец	цинк	медь
III створ, д. Слобода	20	0,20-3,98 0,60	0,21-1,00 0,49	0,04-0,380 0,097
IV створ, устье Шопинского плеса	29	0,13-0,91 0,56	0,03-0,22 0,11	0,01-0,098 0,034
V створ, Карачарово	20	0,19-1,48 0,69	0,28-1,57 0,61	0,03-0,170 0,084
VI створ, Машковичский залив	7	0,15-0,48 0,33	0,12-0,38 0,24	0,012-0,110 0,054
VII створ, Корчева	13	0,37-0,87 0,59	0,14-0,62 0,38	0,032-0,310 0,129
VIII створ, плотина гидроузла	20	0,17-1,67 0,78	0,20-1,62 0,59	0,011-0,500 0,290
Среднее по водохранилищу	100	0,60	0,40	0,11

Примечание: в числителе показаны пределы содержания элементов в пробах, в знаменателе - среднее содержание по данному створу.

Высокие величины содержания меди и цинка у д. Слобода связаны с поступлением сточных вод г. Калинина. Элементы сорбируются взвешенными веществами, которые в значительной степени оседают вследствие замедления течения воды при переходе в водо-

хранилище. В Шошинском плесе содержание этих элементов гораздо ниже, поскольку он заполняется наиболее чистыми водами рр. Лама и Шоца.

Ниже по течению у п. Карачарово (У створ) содержание всех элементов вновь увеличивается вследствие влияния оседающих в этом месте атмосферных выбросов Конаковской ГРЭС, а также сточных вод близрасположенных домов отдыха. У УП створа содержание меди становится еще выше, а концентрации марганца и цинка несколько снижаются. Таким образом, влияние сбросных вод Конаковской ГРЭС сказывается только на содержание меди. У плотины гидроузла в области замедленного течения постепенно оседают наиболее тонкодисперсные частицы, поэтому здесь наблюдаются самые высокие концентрации изучаемых элементов в илах.

Среднее содержание меди и цинка в песчанистых серых и серых илах водохранилища в 6 раз выше, чем в илах исследованных нами верхневолжских озер, а также, чем в среднем в осадочных породах и почвах. Это свидетельствует об антропогенном происхождении некоторой части цинка и меди в илах водохранилища. Данные карты распределения металлов по площади дна водоема.

Значительная часть элементов, как было показано нами, вносится в илы вместе с органическим веществом. Остатки водных организмов постепенно разлагаются в них в аэробных или анаэробных условиях при воздействии различного рода микробов. Эти диагенетические процессы наиболее ярко отражаются на составе иловых растворов. По нашим данным, содержание растворенного органического вещества в иловых растворах довольно высокое и составляет 110-195 мг/л $C_{орг}$. В результате создавшихся восстановительных условий в иловых растворах будут постепенно восстанавливаться и

переходить в раствор гидроокислы марганца и железа, а вместе с ними сорбированные ими металлы.

Нами было исследовано 8 образцов иловых растворов на общий и элементный состав и 25 образцов на элементный состав. Концентрации изучаемых элементов во всех иловых водах в десятки раз выше, чем в речных (табл. 5).

Таблица 5

Содержание изучаемых элементов в иловых растворах и речных водах, мг/л

Объект исследования	Изучаемые элементы			
	железо	марганец	медь	цинк
Иловые растворы донных отложений, в среднем	9,5	3,3	0,051	0,69
Воды водохранилища за период исследования, в среднем				
зима	0,25	0,180	0,008	0,043
лето	0,17	0,046	0,006	0,022

Почему, однако, значительный градиент концентраций между иловыми растворами и речными водами на протяжении всего периода исследований практически не менялся и при каких условиях может произойти выделение изучаемых элементов из донных отложений водохранилища? Для того, чтобы ответить на поставленные вопросы нами было проведено измерение содержания изучаемых металлов в образцах донных отложений, отобранных на глубине до 10 см от поверхности дна и ниже 10 см (табл. 6).

Как правило, содержание всех металлов в нижнем слое значительно меньше, чем в верхнем. Это дало основание предположить, что в связи с различием окислительно-восстановительных условий

Таблица 6

Содержание тяжелых металлов в донных отложениях по глубине колонки ила, разделенной по 10 см

Место отбора проб	Глубина от дна, см	Металлы, г/кг сухого вещества		
		марганец	медь	цинк
У створ, Карачарово	0-10	0,772	0,032	0,220
	10-20	0,299	0,014	0,079
VII створ, Корчева	0-10	0,454	0,122	0,484
	10-20	0,372	0,066	0,161
VIII створ, плотина	0-10	0,791	0,495	1,427
	10-20	0,764	0,238	0,463

в иловых растворах и речных водах, между водой и донными отложениями существует граничный окислительный слой, в котором происходит окисление и выпадение в осадок диффундирующих из нижнего восстановительного слоя железа и марганца и сорбция на их гидроокислях меди и цинка.

Измерение Eh по глубине осадков показало наличие этого граничного окислительного слоя в 2-4 см, где значение Eh составляет +30...+70 мв, которое с глубиной сменяется отрицательным, достигая в восстановительном слое до -200 мв. Однако, при уменьшении содержания растворенного кислорода в воде до 0,1% насыщения нарушается динамическое равновесие между водой и донными отложениями, граница "окисления-восстановления" в донных отложениях приблизится, а затем совпадет с границей "вода-донные отложения", что приведет к диффузии тяжелых металлов из донных отложений в воду. Это явление наблюдалось нами в зимний период в Шопинском плесе в 1979 г., который является мелководным и ма-

лопроточным, когда содержание кислорода в воде составляло 0,2-0,3 мг O_2 /л, концентрация железа превышала ПДК для источников водоснабжения в 3 раза, а марганца - в 5 раз.

В связи с возможностью вторичного влияния донных отложений на изменение состава воды водоема представляет интерес выявление форм нахождения химических элементов, присутствующих в иловых растворах и речных водах, така как разные соединения одного и того же элемента имеют различные коэффициенты молекулярной диффузии и, поэтому, скорости переноса их будут различные. Сотрудниками МГУ был проведен расчет форм нахождения определенных нами изучаемых элементов в иловых растворах водохранилища трех образцов путем термодинамического расчета равновесных составов 17-компонентной гомогенной системы, моделирующей природные воды. Расчеты выполнялись на ЭВМ "Минск-32" по программе ГИБЕС, в которой реализован поиск минимума свободной энергии Гиббса системы.

Было установлено, что основная часть железа, марганца и цинка в иловых растворах составляют свободные ионы (табл. 7). Основная часть меди находится, главным образом, в виде комплексов с органическими кислотами. Наибольшая скорость диффузии в граничный слой между донными отложениями и водой должна наблюдаться для железа и марганца вследствие высоких градиентов концентраций и незначительного содержания комплексов с большой молекулярной массой, наименьшая - у меди. В речных водах намечаются такие же тенденции распределения форм нахождения, однако в количественном отношении они более сглажены.

С учетом форм нахождения изучаемых элементов, полученных сотрудниками МГУ, принимая ряд допущений, был проведен теорети-

Таблица 7

Распределение форм нахождения изучаемых элементов в иловых растворах Иваньковского водохранилища (среднее из трех проб)

Комплекс	Тяжелые металлы, моль%			
	железо (II)	марганец (II)	цинк	медь
Свободный ион	87,0	61,4	80,1	0,2
Гидрохлоридный комплекс	0,2	0	0,4	0,2
Карбонатный и бикарбонатный	-	34,4	0	4,1
Сульфатный	1,1	1,0	1,5	0
Сульфидный	11,7	2,8	15,5	42,6
Гуматный	-	0,4	2,5	52,9

Численный расчет скорости диффузии их из иловых растворов в водную толщу, при условии снижения содержания растворенного кислорода в воде до 0,1% насыщения, по уравнению диффузии (I закон Фика).

$$J = -D \frac{dc}{dh} = -\frac{D}{\Delta h} (C_1 - C_0) \quad , \text{ где}$$

- J - молекулярно-диффузионный поток, $\frac{\text{мкг}}{\text{см}^2/\text{с}}$;
 D - коэффициент молекулярной диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$;
 Δh - толщина слоя донных отложений, см ;
 C_1 - концентрация элементов в иловом растворе, $\text{мкг}/\text{л}$;
 C_0 - концентрация металлов в придонном слое воды, $\text{мкг}/\text{л}$.

По скорости диффузии металлы можно расположить в следующий убывающий ряд: $Fe > Mn > Zn > Cu$. Время полного выделения растворенных элементов составит около суток. При этом средняя концентрация Fe будет превышать ПДК для источников водоснабжения на 48%. Mn - на 22%.

В шестой главе представлены элементы баланса изучаемых ме-

таллов, определяющие скорость накопления их в Иваньковском водохранилище.

Для составления элементов баланса были использованы данные по содержанию металлов в воде водохранилища и притоков, атмосферных осадках, донных отложениях и водных растениях.

Расчеты показали, что значительная часть изучаемых металлов от поступления в водоем в растворенном состоянии оседает в водохранилище: железа - 560 т (23,9%), цинка - 89,6 т (25,5%), марганца - 36,8 т (6,6%) и меди - 1,05 т (1,6%). Общее поступление тяжелых металлов в донные отложения за год, как из растворенного состояния, так и в составе взвешенных веществ аллохтонного происхождения, составляет: железа - 19600 т, марганца - 294 т, меди - 54 т и цинка - 196 т. При этом значительная часть этих элементов поступает в илы в составе глинистых минералов и аллохтонного органического вещества (97,1% Fe , 87,5% Mn , 98% Cu). Основным процессом выведения железа, марганца и меди из растворенного состояния является биологическое накопление их водными растениями.

В отношении цинка баланс показывает, что, наряду с поступлением его в составе аллохтонного вещества (54,3% от общего поступления), значительная часть поступает в донные отложения из раствора в результате сорбции твердым веществом, взвешенным в воде водоема (41% от поступления из раствора).

Был проведен расчет скорости накопления тяжелых металлов в донные отложения, которая составляет ($\frac{\text{мкг}}{\text{см}^2/\text{с}}$) для Fe - $0,4 \cdot 10^{-3}$ Mn - $0,5 \cdot 10^{-5}$, Cu - $0,1 \cdot 10^{-5}$ и Zn - $0,4 \cdot 10^{-5}$. По скорости накопления изучаемые элементы можно расположить в следующий убывающий ряд: $Fe > Mn > Zn > Cu$.

Основные выводы.

1. Для изучения процессов накопления тяжелых металлов в водохранилищах и для выявления направленности водоохранных мероприятий, необходимо учитывать процессы круговорота вещества в водоеме, т.е. учитывать изменение содержания их в воде, взвешенном веществе, водных растениях, донных отложениях и иловых растворах.

2. Для решения поставленных задач при обработке экспериментального материала был выбран метод извлечения тяжелых металлов из донных отложений "царской водкой" при комнатной температуре, который обладает высоким экстрагирующим эффектом, является довольно простым, приемлемым для серийного анализа и обеспечивает достаточную воспроизводимость результатов.

3. Впервые экспериментально изучено распределение марганца, меди и цинка в донных отложениях и иловых растворах Ивановского водохранилища. Установлено, что содержание цинка и меди в песчаных серых и серых илах в 6 раз выше, чем в илах незагрязненных Верхневолжских озер, а также, чем в среднем в осадочных породах и почвах. Это свидетельствует об антропогенном происхождении некоторой их части в илах водохранилища. Содержание изучаемых элементов в иловых растворах превышает содержание их в речных водах по железу, марганцу в среднем в 50 раз, по цинку - в 20 раз и по меди - в 10 раз.

4. Впервые экспериментально изучено распределение тяжелых металлов в донных отложениях Ивановского водохранилища по глубине залегания по слоям в 10 см. Было установлено, что в донных отложениях ниже 2-4 см от поверхности дна идут восстановительные процессы и в иловых растворах накапливаются растворенные формы изучаемых элементов. Под влиянием диффузии, вследствие образующихся градиентов концентраций между иловыми и речными водами, металлы перемещаются в верхний слой илов, однако процессы окисления и сорбции при существ-

ующих условиях в водоеме приводят к накоплению их в верхних слоях без выделения в придонные воды.

5. Накопительные процессы в донных отложениях Ивановского водохранилища в современных условиях (достаточно высоких pH и Eh) не приводят к значительному выделению изучаемых тяжелых металлов в водную массу водоема.

6. Исследованиями установлено, что экосистема водохранилища находится в состоянии динамического равновесия, но при изменении окислительно-восстановительных условий в воде, в частности, при уменьшении содержания растворенного кислорода, сопровождающееся уменьшением Eh и pH, может произойти выделение накопленных элементов из донных отложений в воду, что приведет к изменению состава воды, а следовательно, качество ее не будет соответствовать требованиям потребителя. Этот процесс может наблюдаться на мелководных и малопроточных участках водохранилища во время ледостава, когда доступ кислорода из воздуха ограничен.

7. Балансовые расчеты, определяющие скорость накопления тяжелых металлов в донных отложениях водохранилища, показали, что основная часть железа, марганца и меди от общего поступления их в водоем поступает в илы в составе глинистых минералов и аллохтонного органического вещества. В отношении цинка баланс показывает, что, наряду с поступлением его в составе аллохтонного вещества, значительная часть поступает в донные отложения в составе автохтонного минерального и органического вещества (45,7% от общего поступления). По скорости накопления, изучаемые элементы можно расположить в следующий убывающий ряд: $Fe > Mn > Zn > Cu$.

Материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Кадукин А.И., Красинцева В.Б., Романова Г.И. Режим соединения металлов в Ивановском водохранилище. - В кн.: Материалы

VI Всесоюзн. симпозиум по совр. пробл. самоочищ. водоемов и регул. качества воды. I. Таллин, 1979, с. 197-199.

2. Кадукин А.И., Красинцева В.В., Романова Г.И., Тарасенко Л.В., Турунина Н.В. Баланс органического вещества, биогенных элементов и микроэлементов в Ивановском водохранилище. - Водные ресурсы. 1980, № 4, с. 120-131.

3. Кадукин А.И., Красинцева В.В., Романова Г.И., Тарасенко Л.В., Турунина Н.В., Федорова Л.П. Комплексное изучение формирования состава и свойств воды в условиях водохранилища. - Тезисы докл. V Всесоюзн. лимнол. совещ. "Круговорот вещ. и энергии в водоемах". Выпуск VIII. Листвничное на Байкале, 1981, с. 25-26.

4. Красинцева В.В., Гричук Д.В., Романова Г.И., Кадукин А.И. Процессы миграции и формы нахождения химических элементов в поровых водах донных отложений Ивановского водохранилища. - Геохимия, 1982, № 9, с. 1342-1354.

5. Кадукин А.И., Красинцева В.В., Романова Г.И., Тарасенко Л.В. Аккумуляция железа, марганца, цинка, меди и хрома у некоторых водных растений. - Гидробиологический журнал, том XVIII, вып. I, 1982, с. 79-82.

6. Красинцева В.В., Гричук Д.В., Романова Г.И., Кадукин А.И. Накопление и комплексобразование микроэлементов в поровых водах речных отложений. - В кн.: Междунар. симпозиум по геохим. прир. вод. 2-й. Ростов-на-Дону, 1982, с. 134-135.

7. Романова Г.И. Сравнительная оценка методов извлечения микроэлементов из донных отложений. - Гидрохимические материалы, 1986, Т. 103. с.

Подписано к печати 6.01.87г. Формат 60x84 1/16
Заказ № 2559 Объем I уч.изд.л. Тираж 100 экз.

Отпечатано на ротапринтере в институте "МОСВОДО-КАНАЛНИИПРОЕКТ".