

263

Взр. 4Р

**ИНСТИТУТ ВОДНЫХ ПРОБЛЕМ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК**

На правах рукописи

Островская Елена Васильевна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕНОСА И НАКОПЛЕНИЯ
ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ
р. ВОЛГИ**

11.00.11 – «Охрана окружающей среды и
рациональное использование природных ресурсов»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата географических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Бреховских Вадим Феодосьевич

Москва 2000

Работа выполнена в Институте водных проблем РАН и Каспийском научно-исследовательском институте рыбного хозяйства (КаспНИРХ)

Научный руководитель: Доктор технических наук,
зам.директора ИВП РАН
Бреховских В.Ф.

Официальные оппоненты: Доктор географических наук,
Евсеев А.В.
Доктор физико-математических наук
Веницианов Е.В.


Ведущее учреждение: Астраханский Государственный
Технический Университет

Защита состоится " 9 " июня 2000 г. в 10⁰⁰ час.
на заседании Диссертационного Совета Д.003.37.01 в
Институте Водных Проблем РАН, по адресу: 117971,
Москва, ул. Губкина, 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института водных проблем РАН

Автореферат разослан " 5 " мая 2000 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
Д.Г.-М.Н.

 Р.Г. Джамалов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Несмотря на некоторую стабилизацию или даже снижение антропогенной нагрузки на экосистему Нижней Волги вследствие уменьшения интенсивности хозяйственной деятельности, проблема загрязнения данного района продолжает оставаться актуальной. В частности, в водах Нижней Волги по-прежнему содержатся значительные концентрации соединений меди и цинка, нефтепродуктов, фенолов, нитритного азота и некоторых пестицидов (Бухарицын, 1996; Чуйков и др., 1996). То же можно сказать обо всех водотоках дельты. Поэтому сохраняется необходимость в исследованиях на этом участке реки, тем более, что в последние годы они проводятся нерегулярно.

Значительная часть органических и неорганических веществ, приносимых волжским стоком, осаждается в отмелой зоне устьевого взморья и зоне геохимического барьера в Северном Каспии. Отмелое взморье является важной кормовой рыбохозяйственной базой Северного Каспия, и при разработке рекомендаций по рациональному использованию водных ресурсов дельты Волги необходимо учитывать изменение здесь гидрохимической и токсикологической обстановки. Кроме того, начало разведки и добычи нефти на прилегающей к исследуемому району акватории Каспийского моря (месторождение Тенгиз и другие) также требует тщательного изучения современного состояния его экосистемы.

Цель работы: исследование процессов переноса и накопления в устьевой области Волги тяжелых металлов (ТМ), которые занимают особое место среди заг-



разняющих веществ, так как не подвергаются химической и биологической деградации.

Задачи исследования:

1. Выявить потенциальные источники поступления ТМ в воды Нижней Волги.

2. Определить уровни содержания и особенности распределения металлов в воде, взвешенном веществе и донных отложениях (ДО) исследуемого района.

3. Исследовать распределение ТМ по формам миграции в воде р. Волги и мелководной зоны Северного Каспия.

4. Выявить основные факторы, влияющие на поведение металлов в зоне смешения волжских и каспийских вод.

5. Дать оценку накопления ТМ в отложениях устьевой области р. Волги.

Теоретическое значение и научная новизна. Впервые предпринято комплексное исследование загрязнения тяжелыми металлами Нижней Волги на участке реки от Волгоградского водохранилища, которое считается одним из основных источников загрязнения в регионе, до геохимического барьера в Северном Каспии, где должны происходить основные процессы седиментации и накопления загрязняющих веществ (ЗВ) в донных отложениях.

Выявлены особенности распределения ТМ в воде и ДО исследуемого района, некоторые закономерности пространственной и сезонной динамики соотношения взвешенных и растворенных форм металлов в воде. Дана оценка содержания лабильных форм микроэлементов в ДО дельты Волги. Установлена зависимость содержания металлов в ДО от гранулометрического состава грунта. Показано, что пространственное рас-

пределение ТМ в зоне смешения морских и речных вод в Северном Каспии определяется в основном стоком р. Волги.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Особенности формирования потоков ТМ в водоемы Нижней Волги.

2. Закономерности пространственного и сезонного распределения металлов по формам миграции в воде, заключающиеся в 1) весомой роли в процессах переноса взвешенных форм ТМ; 2) зависимости соотношения этих форм от расходов воды в р. Волге и продукционных процессов.

3. Особенности распределения и накопления металлов в ДО низовьев Волги, состоящие в 1) наличии значимых связей содержания ТМ с фракционным составом отложений; 2) высоком содержании миграционно-активных форм.

4. Закономерности распределения металлов в воде и ДО западной части Северного Каспия, его зависимость от колебаний объема стока р. Волги.

Практическая значимость работы. Полученные характеристики могут быть использованы в экологическом мониторинге Нижней Волги и Северного Каспия как фоновые перед началом промышленной разработки нефтяных месторождений. Выявленные закономерности позволят разрабатывать более эффективные мероприятия по снижению антропогенной нагрузки на водоемы исследуемого района.

Апробация работы. Материалы диссертации неоднократно докладывались на отчетных сессиях КаспНИРХа, конференциях молодых ученых КаспНИРХа, конференции аспирантов и молодых специалистов ИВП РАН, посвященной 275-летию Академии наук

(Москва, 1999); совещании IV Ассамблеи университетов прикаспийских государств (Махачкала, 1999), организационном совещании МОК ЮНЕСКО по созданию «Каспийского плавучего университета» (Астрахань, 1999).

Личный вклад автора. В основу работы положены исследования автора за период 1995-1999 гг., обобщенные в ряде статей и отчетов. Научные разработки, определившие структуру и основные результаты диссертации, выполнены автором самостоятельно. Автор принимала участие в отборе, первичной обработке и химическом анализе проб воды, взвеси и донных отложений.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 16 работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и содержит 32 таблицы и 20 рисунков. Список литературы включает 166 наименований, в том числе 53 иностранных. Текст диссертации изложен на 124 страницах, общий объем работы - 170 страниц.

ГЛАВА 1. ФИЗИКО-ГЕОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАЙОНА ИССЛЕДОВАНИЙ

Устьевая область Волги делится на предустьевый участок (от Волгоградского водохранилища), обширную, площадью около 11000 км², сложноразветвленную дельту; отмелое устьевое взморье с глубинами до 2 м, протяженностью порядка 200 км вдоль морского края дельты и шириной 35-60 км; приглубое устьевое взморье (Северный Каспий) с глубинами 2-20 м (Чуйков и др., 1996).

В верхней части дельты Волга распадается на ряд крупных рукавов, разбиваясь на несколько речных систем – Бахтемир, Бузан, Камызяк, Старую Волгу, Большую Болду, Рычу.

Ниже устьев дельтовых протоков начинается култучная зона, где наиболее интенсивно аккумулируются волжские наносы. Водоемы култучной зоны сильно зарастают высшей водной растительностью. Илистые отложения здесь образуются за счет полуразложившейся растительности, которая, переслаиваясь с грунтом, долго поддерживает осадок в рыхлом, неуплотненном состоянии.

Вдоль култучной зоны, отделяя ее от моря, расположено обширное мелководное пространство – авандельта. В авандельте распространена преимущественно погруженная водная растительность. Дно межкостровных пространств выстлано алевритом, с включением раковин солонатоводных и пресноводных моллюсков, и местами заилено. Мощный растительный покров предохраняет грунты от разрушающего воздействия морских нагонных ветров. Отрицательно сказываются на отложениях и, как следствие, на развитии пелофильной фауны зимние попуски воды системой волжских водохранилищ.

Северный Каспий, средние глубины которого не превышают 6,2 м, представляет собой слабонаклоненную к югу площадку, где обнаруживается реликтовый рельеф и русла палеорек. Здесь выделяют следующие типы осадков: галька, гравий, пески, крупные алевриты, мелкоалевритовые и глинистые илы (Проблемы седиментогенеза Каспийского моря, 1989).

По величине солености и ее пространственному распределению на взморье Волги выделяют три основ-

ных зоны: пресных или почти пресных вод (0,3-2‰); смешанных речных и морских вод (2-12‰), морских вод (>12‰) (Гидрология и гидрохимия Каспийского моря, 1986). Большая часть зоны смешения волжских и морских вод, называемая также зоной геохимического барьера, располагается между изобатами 3-8 м. Местоположение и размеры этой зоны зависят в первую очередь от стока Волги. В период половодья морская граница зоны смешения под воздействием стокового течения смещается в сторону моря, а в межень – к дельте. Здесь происходят основные процессы коагуляции, флоккуляции и осаждения органических и неорганических веществ, выносимых рекой.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сбор материала проводился в 1996-1999 гг. во время летне-осенних экспедиционных работ в нижнем течении р. Волги и северной части Каспийского моря.

Пробы воды и донных отложений отбирались по основному руслу р. Волги, на участке от г. Волгограда до взморья (Главный банк), в ее рукавах – Бахтемир и Кизань (Кировский банк, в 1997 г.), Бузан и Ахтуба, в некоторых рукавах дельты – Старая Волга, Кривая Болда, Кизань, Бушма, Рыча, выходных каналах-рыбоходах – Кировском, Белинском, Кулагинском (в 1998 г. дополнительно).

Станции отбора проб представлены на рис. 1.

Отбору проб предшествовала эхолотная съемка поперечного профиля дна реки для выбора соответствующих вертикалей. Пробы воды отбирались на 7-9 вертикалях на горизонте 0,2h при глубинах до 6 м и на

горизонтах 0,2h и 0,8h при глубинах более 6 м. Таким образом, создавалась интегральная проба, которая затем использовалась для анализов. В них определялось содержание кислорода, биогенных веществ (в т.ч. минеральные и органические формы), тяжелых металлов, нефтепродуктов, органического вещества, доля взвешенного вещества, рН.

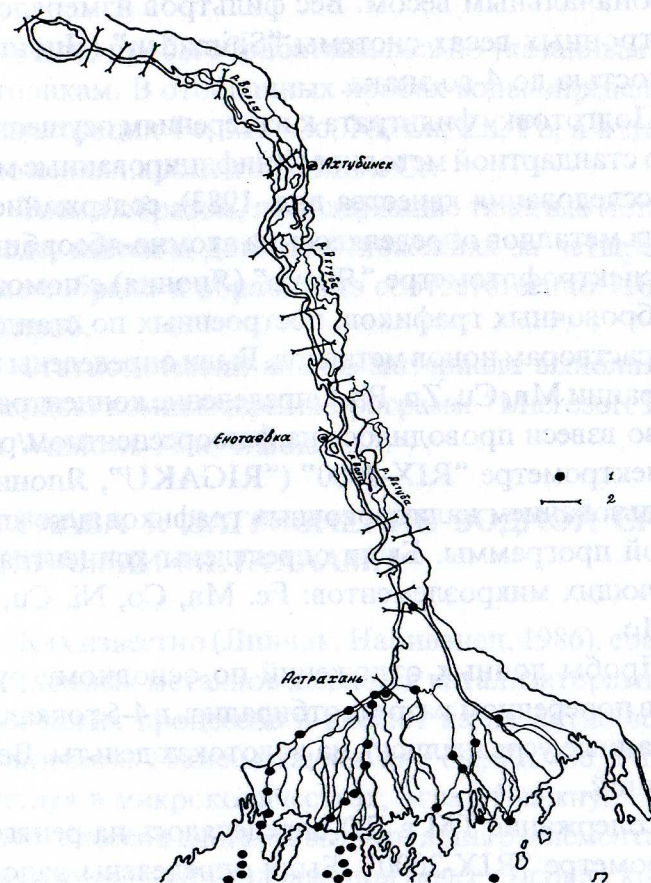


Рис. 1. Схема отбора проб: 1 - станции, 2 - створы.

Пробы воды объемом 2 л каждая фильтровались через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм (Millipore, Япония), которые предварительно взвешивались. Затем фильтр высушивался в сушильном шкафу при температуре около 40°C до постоянного веса. Масса взвешенных веществ вычислялась как разница между весом высушенного фильтра и его первоначальным весом. Вес фильтров измерялся на электронных весах системы "Shimadzu" (Япония) с точностью до 4-го знака.

Подготовку фильтра к измерениям осуществляли по стандартной методике (Унифицированные методы исследования качества вод, 1983), содержание тяжелых металлов определялось на атомно-абсорбционном спектрофотометре "Янако" (Япония) с помощью калибровочных графиков, построенных по стандартным растворам ионов металлов. Были определены концентрации Mn, Cu, Zn, Pb. Определение концентраций TМ во взвеси проводилось на флюоресцентном рентгенспектрометре "RIX-2000" ("RIGAKU", Япония) с использованием калибровочных графиков и компьютерной программы. Были определены концентрации следующих микроэлементов: Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Mo.

Пробы донных отложений по основному руслу реки в поперечном разрезе отбирались в 4-5 точках (затем данные усреднялись), на водотоках дельты Волги – в одной.

Содержание TМ в ДО определялось на рентгенспектрометре "RIX-2000". Были определены валовые концентрации Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Mo.

В работе использованы материалы экспедиций в северной части Каспийского моря летом и осенью 1996

и 1997 гг., когда проводились стандартные гидрометеорологические наблюдения: измерения температуры и рН воды, солености, содержания растворенного кислорода (в поверхностном и придонном слоях), а также отбирались пробы воды и донных отложений для определения содержания в них тяжелых металлов. Съемки велись по стандартной сетке квадратов КаспНИР-Ха.

Далее пробы обрабатывались по указанным выше методикам. В отобранных пробах воды определялись концентрации Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, а в донных отложениях, кроме того, Mo и Cr.

Таким образом, на содержание тяжелых металлов в воде, взвеси и донных отложениях за четыре года было собрано и обработано соответственно 110, 93 и 300 проб.

Статистический анализ материала выполнялся с помощью компьютерных программ "Microsoft Excel" для Windows-97 и "Stadia 5.1".

ГЛАВА 3. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДНОЙ СРЕДЫ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Как известно (Линник, Набиванец, 1986), соединения тяжелых металлов являются катализаторами биохимических процессов и влияют на развитие водных организмов. Такие металлы, как Cu, Zn, Cd, Ni, присутствуя в микроколичествах, играют важную роль в биологической системе, выступая микроэлементами питания организмов. Однако при более высоких концентрациях они могут ингибировать реакции с ферментами и в ряде случаев проявлять высокую токсичность.

В отличие от других загрязняющих веществ, осо-

бенно органических, тяжелые металлы, в зависимости от их химических свойств, находятся в природных водах в виде частиц с различной степенью дисперсности, в частности в виде взвесей и коллоидов, простых и сложных гидратированных катионов и анионов, гидрокомплексов, низко- и высокомолекулярных комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами разной структуры и прочности, оказывающих различное воздействие на физиологические функции биологических объектов.

Среди абиотических факторов водной среды, влияющих на физиологическую активность, и в том числе степень токсичности ионов металлов, выделяют следующие (Линник, Набиванец, 1986): адсорбция на взвешенных частицах и гидроксидах железа и марганца; образование малорастворимых неорганических соединений (например, сульфидов, фосфатов, карбонатов и др.) и их выпадение из толщ водной массы в осадок; окисление металлов, обладающих несколькими степенями окисления в зависимости от рН и Eh воды (например, Fe, Mn, Cr и др.); поглощение и захоронение ионов металлов донными отложениями водоемов; рН, щелочность и жесткость воды; гидролиз и комплексообразование в условиях природных вод и некоторые др.

Результаты многочисленных натурных наблюдений и балансовых расчетов показывают, что металлы в пресных поверхностных водах мигрируют главным образом в виде взвесей – 50-60% и более (Гордеев, 1983; Никаноров, Жулидов, 1992).

При осаждении взвешенных частиц происходит сопряженное удаление из столба воды металлов. Как показано Н.И. Разенковой и др. (1994), до 50-70% Cu,

Zn и возможно Ni и Pb антропогенного происхождения представлены легко- и относительно растворимыми соединениями. Поэтому при изменении окислительно-восстановительных свойств среды ДО могут служить источником вторичного загрязнения водоемов.

Перераспределение металлов между растворенной и взвешенной фракциями происходит в зоне смешения речных и морских вод. Снижение скорости течения приводит к осаждению основной массы взвеси. Большие градиенты изменения температуры, солености, рН, Eh вызывают процессы коагуляции и флокуляции коллоидов. И, наконец, смена биоты в зоне геохимического барьера существенно меняет характер накопления и трансформации веществ (Лапин и др., 1990).

Тяжелые металлы являются одними из доминирующих токсикантов на Нижней Волге. В волжской воде и воде дельтовых водотоков концентрации меди и цинка в последние годы в несколько раз превышают ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Металлы поступают сюда с транзитным стоком, а также в составе промышленных, хозяйственно-бытовых и дренажно-коллекторных сточных вод, сбрасываемых на территории Астраханской области. Влияние этих источников загрязнения на качество воды неравнозначно.

По данным В.А. Селезнева (1994), в бассейне р. Волги насчитывается около 6000 водовыпусков. По его приближенным оценкам, объем сбрасываемых сточных вод составляет 23 км³/год (1/10 часть стока Волги) и продолжает расти, а в водохранилища Волги сточные воды приносят 14000 т нефтепродуктов, 90 т фенолов, около 400 т меди и более 1000 т цинка.

Применяемая в настоящее время методика подсчета поступающих в Волгу ЗВ весьма несовершенна, по-

сколькo практически не учитывает сведения о поверхностном стоке, атмосферных осадках, вклад таких загрязнителей, как водный транспорт, рекреации и т.п. Сравнение материалов, характеризующих точечные источники загрязнения, с данными о выносе токсикантов с речным стоком показывает, что неучтенные источники значительно ухудшают качество вод.

Особую опасность для водных и наземных экосистем Нижнего Поволжья представляет Астраханский газоконденсатный комбинат (АГКК). Согласно С.Н. Некрасову и др. (1987), в 1986-1987 гг. район Волго-Ахтубинской поймы, где только содержание ртути и меди в отдельных случаях превышало рыбохозяйственные ПДК, можно было считать незагрязненным ТМ. Исследования, проведенные КаспНИРХом в 1986-1987 гг., выявили, что в результате пуска первой очереди АГКК в водотоках Волго-Ахтубинской поймы (находящихся в 8-15 км от комплекса) рН снизилась до 6,03-6,18 единиц, содержание двуокси углерода возросло в 8-10 раз, а также повысились концентрации свинца, кадмия, алюминия.

Источником значительного поступления ТМ в природные воды является сельское хозяйство (Мур, Рамаурти, 1987; Balls, 1989). Только с территории Астраханской области в Волгу и ее рукава ежегодно сбрасывается 1159 млн. м³ сточных вод, причем 1059 млн. м³ из них – с сельскохозяйственных угодий (Кирьянов, Афанасьева, 1992). За один вегетационный период с сотен тысяч рисовых чеков, расположенных вдоль реки, несколько раз спускается вода, насыщенная ядохимикатами и минеральными удобрениями (Кукса, 1992).

Все это существенно ухудшает качество как реч-

ных, так и морских вод. Ю.М. Сытник и др. (1994) показали, что концентрации Cu, Zn, Cd, Pb, Ni в водах Каспийского моря тоже превышают ПДК.

Практически во всех рукавах, за исключением Бахтемира, отмечается снижение объема взвешенных веществ, что дает основание предполагать накопление ЗВ в водотоках дельты и возможное усиление загрязненности Северного Каспия при экстремальных ситуациях, вызывающих промыв дельты.

ГЛАВА 4. ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ р.ВОЛГИ

Данные экспедиционных исследований 1996-1999 гг. подтвердили сделанные ранее (Бухарицын, 1996; Материалы к государственному докладу, 1995, 1996; Устьевая область р. Волги..., 1998; Чуйков и др., 1996) выводы о том, что соединения меди и цинка являются наиболее распространенными загрязняющими веществами в Волго-Каспийском районе. Концентрации растворенных форм этих металлов в воде р. Волги и ее дельты в среднем в 2-6 раз превышали рыбохозяйственные ПДК. Содержание растворенных форм других металлов было значительно ниже ПДК (табл. 1).

Повышенные концентрации минеральных форм азота и фосфора в воде регулярно регистрируются ниже с. Ушаковка и в верхней части дельты, в районе г. Астрахани (рис. 2). На этих участках вдоль реки находятся основные массивы сельскохозяйственных угодий, в том числе рисовые чеки (общей площадью 25 тыс. га), где в больших количествах используются минеральные удобрения и пестициды.

Таблица 1
Содержание взвешенных и растворенных форм ТМ в воде р. Волги и Северного Каспия, МКГ/л

Район	Пара метр	Cu		Zn		Fe		Mn		Ni		Pb		Co	
		Р-р	Взв.	Р-р	Взв.	Р-р	Взв.	Р-р	Взв.	Р-р	Взв.	Р-р	Взв.	Р-р	Взв.
Волга	Сред	3,4	9,1	30,7	7,11	-	232	2,7	12,9	-	7,1	1,86	10,2	-	6,7
	σ	2,7	0,6	21,6	1,6	-	131	0,6	4,7	-	5	1,2	4,8	-	1,4
Сев. Каспий	Сред	15,1	6,0	13,7	5,3	59	412	8,1	50,6	11,6	5,1	5,6	4,7	1,9	0,74
	σ	17,6	1,4	11,4	3,5	56	410	6,7	27	9,2	1,3	9,6	1,7	2,3	0,46

14
Таблица 2
Содержание металлов в донных отложениях Нижней Волги и Северного Каспия, МКГ/г

Металл	Фон В. Волги	Коренное русло			Дельта			Зона смещения			Глубоководье		
		Сред.	σ	Кв, %	Сред.	σ	Кв, %	Сред.	σ	Кв, %	Сред.	σ	Кв, %
Cu	35	16,6	9,6	58	24	7,9	33	10,8	5,7	53	8,5	2,1	25
Zn	37	30,7	27,8	91	54	24	44	23,8	14,6	61	14	3,4	24
Fe	-	22030	11330	51	32400	10130	33	11200	7119	64	5714	1188	21
Mn	-	670	420	63	820	580	71	268	135	50	180	52	29
Cr	-	142	59	42	158	46	29	73	22	31	69	33	48
Ni	11	33,5	16,9	50	47,7	15	31	22	10	45	13	4,9	38
Pb	19	10	3,9	39	14	2,8	20	4,2	2,1	50	2	1,9	95
Co	6,8	3,5	1,9	54	5	1,7	34	4,7	2,6	55	2,6	1,1	42
Mo	3,3	4,8	0,4	8	5,5	0,4	7	3,5	1,2	34	3,6	1,9	52

Известно, что сельское хозяйство – один из главных источников загрязнения речных вод медью и цинком (Брукс, 1982; Мур, Рамамурти, 1987, Balls, 1989). При изъятии на сельскохозяйственные нужды из Волги 22 км³ воды в год в реку ежегодно возвращается 11-12 км³ (Чуйков и др., 1996). При этом сельскохозяйственные сбросы, составляющие 90% всех сточных вод в указанном районе, до настоящего времени, независимо от их состава, относят к категории «нормативно чистых» и учитывают только по объему.

Проведенные исследования показали, что важно учитывать кроме растворенной и взвешенную форму, поскольку для многих металлов (Fe, Mn, Co, Ni) именно она является доминирующей. Цинк в водах Нижней Волги присутствует преимущественно в растворенном виде (до 90%). У меди и свинца соотношение этих форм может сильно различаться в разных водотоках.

Из материалов по сезонной динамике видно, что межгодовые изменения в соотношении двух форм во многом определяются водностью р. Волги. К тому же годовой ход взвешенных форм Fe и Mn хорошо согласуется с массой взвешенных веществ в воде, а Cu, Zn, Ni, Pb, Co – еще и с биомассой фитопланктона (рис. 3).

Донные отложения в коренном русле реки представлены в основном крупнозернистыми песками с отдельными выходами глин и ила; в дельте и отмелей зоне устьевого взморья преобладают илистые отложения, реже встречается мелкий песок и остатки растительности. Содержание металлов в ДО исследуемого района приведено в табл. 2. Анализ полученных результатов по критериям однородности Фишера и Стьюдента ($\alpha = 0,05$) показал, что межгодовая изменчивость содержания ТМ в воде и ДО исследуемого района значительна.

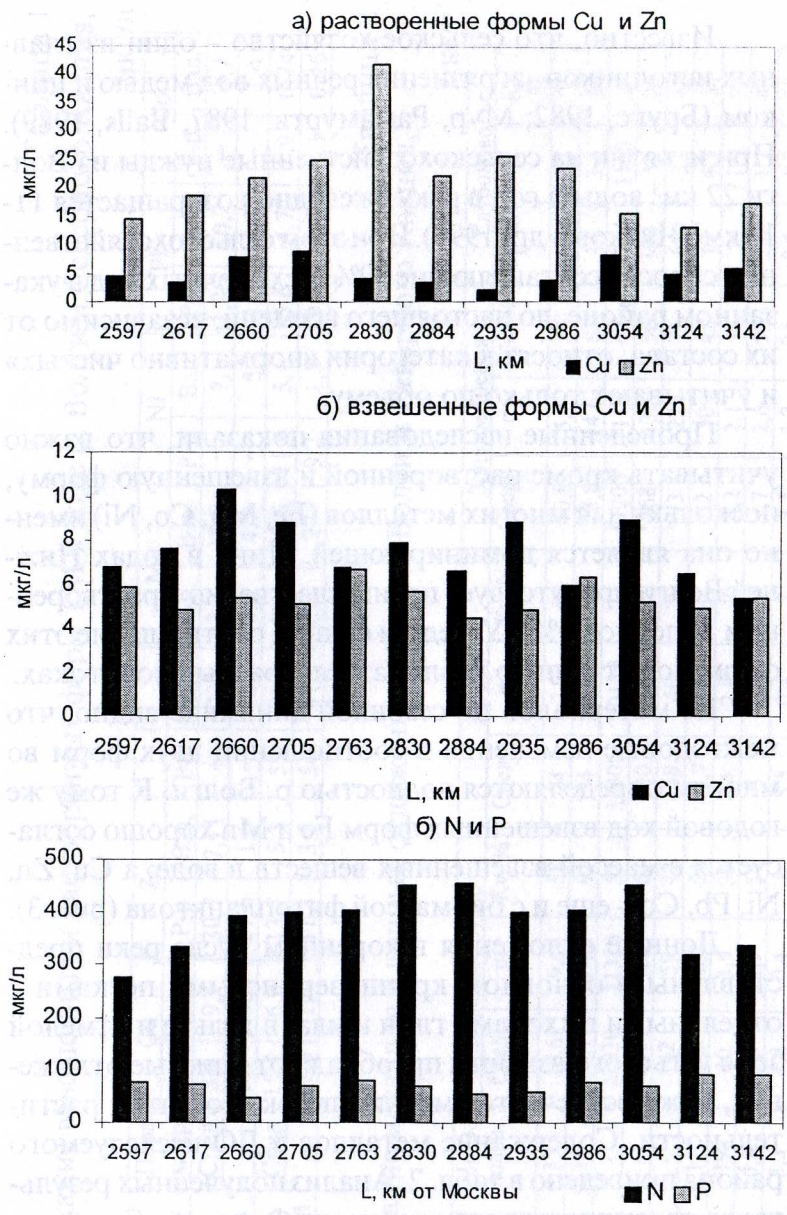


Рис. 2. Содержание растворенных и взвешенных форм Cu и Zn и минеральных форм N и P в воде коренного русла р. Волги, мкг/л (1997-1998 гг.)

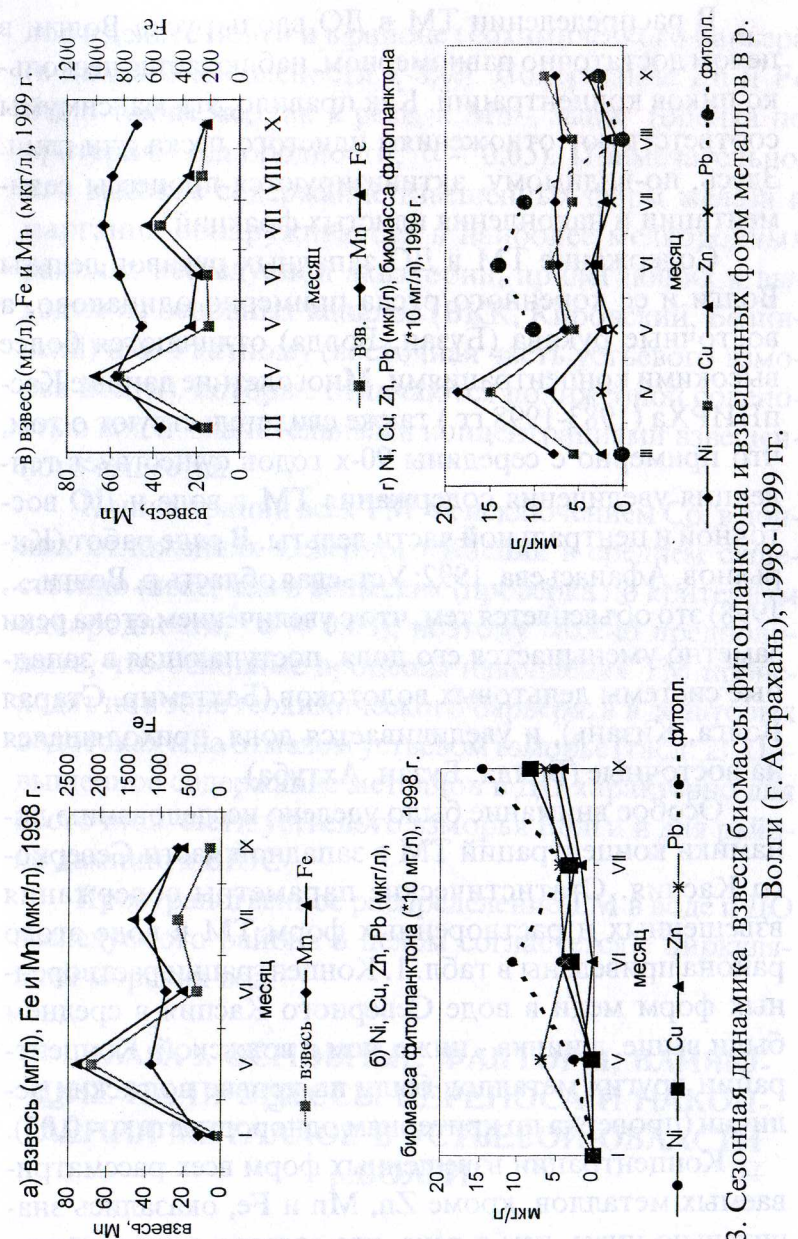


Рис. 3. Сезонная динамика взвеси биомассы фитопланктона и взвешенных форм металлов в р. Волги (г. Астрахань), 1998-1999 гг.

В распределении ТМ в ДО вдоль русла Волги, в целом достаточно равномерном, наблюдается несколько пиков концентраций. Как правило, эти максимумы соответствуют отложениям илистого песка или глин. Здесь, по-видимому, активизируются процессы седиментации и накопления илистых фракций.

Содержание ТМ в ДО западных рукавов дельты Волги и ее коренного русла примерно одинаково, а восточные рукава (Бузан, Болда) отличаются более высокими концентрациями. Многолетние данные КаспНИРХа (1983-1998 гг.) также свидетельствуют о том, что примерно с середины 90-х годов существует тенденция увеличения содержания ТМ в воде и ДО восточной и центральной части дельты. В ряде работ (Кирьянов, Афанасьева, 1992; Устьевая область р. Волги..., 1998) это объясняется тем, что с увеличением стока реки заметно уменьшается его доля, поступающая в западные системы дельтовых водотоков (Бахтемир, Старая Волга, Кизань), и увеличивается доля, приходящаяся на восточные (Болда, Бузан, Ахтуба).

Особое внимание было уделено исследованию динамики концентраций ТМ в западной части Северного Каспия. Статистические параметры содержания взвешенных и растворенных форм ТМ в воде этого района приведены в табл. 1. Концентрации растворенных форм меди в воде Северного Каспия в среднем были выше, а цинка - ниже, чем в волжской. Концентрации других металлов были на уровне волжских величин (проверка по критериям однородности, $\alpha = 0,05$).

Концентрации взвешенных форм всех рассматриваемых металлов, кроме Zn, Mn и Fe, оказались значительно ниже, чем в реке, что связано с осаждением основной массы взвеси и сорбированных на ней метал-

лов в дельте Волги и в районе геохимического барьера (в диапазоне солёности 2-8‰). Содержание Zn и Fe было таким же, как в реке, а Mn - выше (оценка по критериям однородности, $\alpha = 0,05$). Примечательно, что высокое содержание взвешенных форм железа и марганца обнаруживалось в наиболее мелководных районах исследуемой акватории, прилегающих к выходам из основных каналов (ВКК, Кировский, Белинский) и о. Укатному (восточная часть устьевого взморья Волги), которые отличаются пониженной солёностью вод и значительными концентрациями взвешенного вещества.

Концентрации всех ТМ, за исключением Со, в донных отложениях Северного Каспия в среднем существенно ниже, чем в волжских (проверка по критериям однородности, $\alpha = 0,05$), поэтому можно предположить, что основные процессы накопления ТМ происходят не в зоне геохимического барьера, а в дельтовых водотоках и на отмеле устьевом взморье (табл. 2). Повышенное содержание металлов в ДО характерно для восточной части устьевого взморья Волги и для района дампинга ВКК.

Пространственное распределение ТМ в воде и ДО исследуемого района в целом согласуется с циркуляцией морских вод.

ГЛАВА 5. ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА И НАКОПЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В УСТЬЕВОЙ ОБЛАСТИ р.ВОЛГИ

В проведенных ранее исследованиях (Афанасьева и др., 1993; Чуйков и др., 1996) отмечалось, что до 98%

загрязняющих веществ поступает в низовья Волги с транзитным стоком. Основная доля при этом приходится на сбросы из Волгоградского водохранилища.

Действительно, концентрации ТМ в воде Волгоградского водохранилища (2,5 км выше плотины) и в створе на границе Волгоградской и Астраханской областей практически одинаковы (табл. 3).

Таблица 3

Содержание ТМ в воде Волгоградского водохранилища и р. Волги ниже плотины

Микроэлемент, мкг/л	Волгоградское водохранилище		Граница Волгоградской и Астраханской областей	
	1995	1996	1995	1996
Железо общее	130	40	110	50
Цинк	12	9	7	7
Медь	4,3	3,8	4,1	3,9
Никель	8	4	7	5
Марганец	7	9	6	8

Волгоград сбрасывает в реку бытовые и промышленные стоки, большей частью неочищенные (Чуйков и др., 1996). Однако, по модельным расчетам (Бреховских и др., 1999), даже при увеличенном в несколько раз сбросе его влияние на границе Астраханской и Волгоградской областей ощущаться не будет. Кроме транзитного стока поступление ТМ в воды Нижней Волги обеспечивают сточные воды местных производств, особенно гальванических цехов заводов, АГКК, а также смыв ядохимикатов и удобрений с полей. В главе 3 показано, что в немалой степени загрязнению речных вод медью и цинком способствуют сельскохозяйственные стоки.

Все эти факты указывают на то, что наряду с транзитным стоком в исследуемом районе имеются другие источники ЗВ.

Влияние г. Астрахани на изменение содержания металлов в водотоках дельты также трудно выявить. Три крупных очистных комплекса суммарно сбрасывают в реку 93 т Fe, 18 т Mn, примерно 12 т Pb за год (Чуйков и др., 1996). В то же время, если перевести это количество на расход вещества в секунду и принять среднегодовой расход воды в реке в 4000 м³/с (расход створа Бахтемир), прирост концентраций указанных микроэлементов составит соответственно 0,75; 0,15 и 0,1 мкг/л, что как минимум на порядок меньше реально наблюдаемых величин.

Кроме того, в ходе исследований выяснено, что при большом поступлении ТМ со стоком Волги накопление их в ДО ее устьевой области невелико.

При сравнении содержания ТМ в ДО этого участка реки с фоном для Верхней Волги выясняется, что концентрации меди превышали его в 1997 г. всего в 6 случаях из 47 (13%). В то же время в 60% проб ДО Нижней Волги содержание меди было в 2,5-3 раза меньше фонового значения, равного 35 мкг/г сухого веса. А содержание в ДО Нижней Волги цинка оказалось в 1997 г. ниже фонового в 65% проб (37 мкг/г). Фоновые значения получены А.Г. Кочаряном (ИВП РАН) для ДО р. Волги выше г. Ржева (пески и суглинки). В 1998 г. концентрации Cu и Zn были еще ниже фоновых (5 и 19% соответственно). При этом превышение фона, как правило, отмечается в дельтовых водотоках. Содержание Co превышало фон в 15% (1997 г.) и 64% (1998 г.) проб, Mo - в 100% (1997 г.) и 19% (1998 г.) проб. Концентрации Pb были ниже, а Ni выше фоновых в оба года. Таким образом, оказывается, что в ДО Нижней Волги концентрируются в основном Ni, и в меньшей степени Co и Mo. Однако говорить о накоплении здесь

металлов нельзя, поскольку содержание ТМ в ДО характеризуется довольно высокой временной изменчивостью.

Корреляционный анализ ($\alpha = 0,05$) подтвердил наличие устойчивых связей между содержанием ТМ в ДО Нижней Волги и гранулометрическим составом отложений. Причем для характерных участков Нижней Волги (коренное русло, дельта, отмелая зона устьевого взморья) эти связи различны.

В коренном русле Волги максимальные коэффициенты корреляции имеют место между содержанием фракции $<0,05$ мм и Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Pb (0,64...0,7). Мо коррелирует только с фракцией 0,25-0,5 мм (0,65), Cr – с фракцией 0,05-0,1 мм (0,58), в которых эти металлы, вероятно, и концентрируются в наибольшей степени. Иная картина наблюдается в дельте Волги, что, видимо, связано с дополнительным поступлением металлов со сточными водами г. Астрахани, г. Камызяка, АГКК и применением ядохимикатов в верхней части дельты. При этом вновь поступающие микроэлементы не успевают пройти сортировку по определенным фракциям. Здесь положительные значимые связи ($r=0,6...0,78$) получены для Mn, Fe, Cu, Zn, Co, Ni с фракциями 0,5-1,0 мм. В отмелой зоне устьевого взморья существует тесная положительная связь Co, Ni, Cu, Zn и Pb с частицами $<0,05$ мм ($r=0,74...0,9$), что характерно для коренного русла, а также с частицами крупностью 0,25-0,5 мм (0,64...0,78). Интересно, что на этом участке отсутствуют связи перечисленных металлов с Fe и Mn, которые, в свою очередь, не обнаруживают связей с определенными фракциями отложений. Однако здесь снова проявляются устойчивые связи Мо с фракцией 0,1-0,25 мм и Cr с частицами >1 мм. Т.е.,

Мо на этом участке концентрируется в более мелких фракциях, чем в ДО коренного русла, а Cr, наоборот, в более крупных.

Большое количество металлов задерживается зарослями высшей водной растительности, причем ТМ накапливаются как в самих растениях, так и в ДО. Согласно «ГИС Астраханского заповедника» (1999), в настоящее время в растительности даже относительно благополучной по загрязнению территории Астраханского заповедника концентрации ТМ в несколько десятков раз превышают фоновые значения в палеообразцах 1870-1940 гг. В зарослях растительности по сравнению с ДО каналов отмелой зоны содержание ТМ выше в 1,4-2 раза. Повышенное содержание ТМ, как в воде, так и в ДО, характерно для восточной части дельты Волги, что объясняется прежде всего сосредоточением волжского стока в восточных рукавах в период увеличения водности реки (Устьевая область р. Волги..., 1998).

Исследования показали, что в ДО дельты Волги велико содержание миграционно-активных форм металлов. Доля подвижных форм у Mn и Cu выше, чем у других металлов (70 и 40% от валового содержания соответственно), у Fe, Zn, Pb она составляет 20-25%, у Cr - 10%.

Несмотря на высокую фильтрующую способность дельты Волги, в Северный Каспий поступает большое количество ТМ. Основная часть зоны смешения речных и морских вод соответствует диапазону солености 2-8 ‰. Ее местоположение и размеры определяются расходами воды р. Волги. При переходе геохимического барьера соотношение форм и миграционная способность металлов резко меняются - значительное их

количество в результате флокуляции органических и неорганических частиц осаждается со взвесью.

Большая часть металлов выносятся с волжским стоком в Северный Каспий, где в зоне геохимического барьера осаждаются взвешенные вещества, вместе с которыми переводится в осадок до 40-70% взвешенных форм Cu, Ni, Pb, Co (табл. 4). Расположение этой зоны зависит от стока Волги и интенсивности гидродинамических процессов в море. Концентрирование металлов в ДО этой зоны также обусловлено их фракционным составом, поскольку между концентрациями металлов имеются тесные корреляционные связи ($r > 0,65$).

Из-за мелководности устьевое взморье Волги подвержено достаточно интенсивному взмучиванию ДО, в результате которого часть отложений и связанных с ними металлов переходит во взвешенное состояние, а растворенные формы ТМ из илового раствора поступают в воду (Ковалев и Хрусталеv, 1992). В настоящее время трудно оценить: в какой степени влияет на концентрации взвешенных и растворенных форм ТМ волжский сток, а в какой - процессы обогащения металлами из ДО взморья.

Таблица 4

Взвешенные формы металлов в р. Волге и в зоне барьера "река-море"

	Fe	Mn	Cu	Zn	Ni	Pb	Co
Среднее по Волге	99*	82,5	76,5	21,8	93,9*	80,5	96,5*
Взвеси Сев. Каспия	87	80	26,8	18,5	25,5	39	25
Потери на г/х барьере	12	2,5	49,7	3,3	68,4	41,5	71,5

*- по данным Гордеева В.В. (1983).

Пространственное распределение ТМ в ДО моря

зависит от местоположения геохимического барьера, а его определяет в первую очередь сток р. Волги. Так, 1996 г. был экстремально маловодным, сток Волги оказался минимальным за последние 20 лет и составил 177,8 км³, в то время как в 1997 г. он достигал 242,8 км³ и находился в пределах нормы за период повышенной водности Волги и подъема уровня Каспийского моря (с 1978 г.). В связи с этим маловодный 1996 г. отличался более высокими значениями солености вод Северного Каспия по сравнению с 1997 г. Изогалина 3‰ наблюдалась в 1996 г. уже в районах замыкающих створов каналов. Причем почти всю исследуемую акваторию занимали воды соленостью 5-10‰, в то время как в 1997 г. – соленостью 2-8‰. Это заметным образом отразилось на содержании ТМ в донных отложениях. В 1997 г. изогалинии концентраций почти всех изучаемых металлов располагались параллельно изогалинам и как бы оконтуривали дельту. Абсолютные концентрации ТМ в целом уменьшались с глубиной, а максимальными были в зоне геохимического барьера. Распределение же ТМ в 1996 г. описанной закономерности практически не подчинялось. Возможно, это связано с усилившимся воздействием гидродинамических факторов.

Анализ данных табл. 2 показывает, что основные процессы концентрирования ТМ в отложениях имеют место в дельтовых водотоках и на отмелем устьевом взморье р. Волги, а не в зоне смешения. Кроме того, в ДО Северного Каспия лишь в единичных случаях концентрации меди и цинка превышают фоновые значения.

Таблица 5

Среднее содержание растворенных форм тяжелых металлов в воде Волгоградского водохранилища, дельты Волги, Северного и Среднего Каспия, мкг/л

Район отбора проб	Cu	Zn	Mn	Pb
Волгоград. водохранилище	4	10,5	8	-
Волга и дельта	5,8	25,3	2,6	1,9
Северный Каспий	15	13,7	8	5,6
Средний Каспий	7,4	15	5,2	3,2

В связи с этим встает вопрос о том, что происходит с металлами, переносимыми течением в Каспийском море. Здесь нужно отметить, что концентрации растворенных форм металлов остаются достаточно высокими и на границе Северного и Среднего Каспия (табл. 5). Это может означать, что большая часть микроэлементов в растворенной фазе преодолевает границу зоны смешения речных и морских вод и поступает в открытое море.

По расчетам А.Л. Бондаренко (1988), объем вод, участвующих в обмене между Северным и Средним Каспием, возрос в период подъема уровня моря и составляют сейчас примерно 2000 км³. Это достаточно большая цифра, и, вероятно, для многих металлов этот вынос за пределы Северного Каспия способствует тому, что в абиотических компонентах его экосистемы отсутствуют признаки сильного загрязнения ими.

ВЫВОДЫ

Проведенный анализ позволил выявить следующие закономерности переноса и накопления ТМ в устьевой области р. Волги:

1. Распределение концентраций ТМ в воде русла и дельты Волги отличается довольно высокой простран-

ственной и временной изменчивостью. Большое влияние на качество воды в реке оказывает транзитный сток ЗВ, однако существуют и местные источники загрязнения, прежде всего сельскохозяйственные сбросы. При этом содержание растворенных форм наиболее токсичных металлов (Cu и Zn) в воде как коренного русла, так и дельты Волги по-прежнему остается высоким, в среднем в несколько раз превышая рыбохозяйственные ПДК.

2. Важная роль в миграции ТМ в водах Нижней Волги принадлежит взвешенным формам, которые являются для Fe, Mn, Ni, Co доминирующими. Цинк переносится, как правило, в растворенном виде, а для Cu и Pb обе эти формы могут быть равноценными. Их соотношение может сильно варьировать в зависимости от конкретных условий среды и сезона года. В целом внутригодовые изменения в соотношении этих двух форм ТМ во многом определяются объемом стока р. Волги. Кроме того, содержание взвешенных форм Fe и Mn обычно зависит от общей массы взвеси, а остальных металлов - еще и от степени развития фитопланктона.

3. Содержание ТМ в донных отложениях Нижней Волги характеризуется значительной пространственной неоднородностью. Это объясняется зависимостью их концентраций от фракционного состава отложений, которую подтвердил корреляционный анализ ($r > 0,65$). Он также показал, что в ДО характерных участков Нижней Волги (русловая часть, дельта, отмеляя зона устьевого взморья) металлы концентрируются в разных фракциях, что объясняется различиями в условиях формирования отложений на этих участках.

4. В дельте и отмелой зоне устьевого взморья важную роль играет высшая водная растительность, которая способствует осаждению взвесей и аккумуляции металлы. Так, в зарослях растительности по сравнению с ДЮ каналов отмелого устьевого взморья содержание Mn, Ni, Co, Cu, Zn, Pb в 1,4-2 раза выше.

5. Отложения дельты Волги характеризуются довольно высоким содержанием подвижных форм металлов, особенно Mn и Cu (70 и 40% от валового). Доля подвижных форм Zn, Pb, Fe составляет 20-25%, Cr - 10%.

6. Распределение металлов в воде и донных отложениях в зоне смешения волжских и морских вод характеризуется довольно высокой неоднородностью и в целом зависит от стока р. Волги, а также водообмена со Средним Каспием и восточной частью Северного. Концентрации растворенных форм ТМ в воде мелководной зоны Северного Каспия в среднем не ниже, чем в волжской воде. В зоне смешения происходит осаждение взвеси и связанных с ней металлов (до 40-70% Cu, Ni, Pb, Co), однако значительная доля ТМ, особенно в растворенной фазе, вероятно, выносится за пределы приглубой зоны устьевого взморья р. Волги.

7. Особенно заметно колебания стока Волги сказываются на распределении ТМ в донных отложениях Северного Каспия. В маловодные годы, когда увеличивается солёность вод Северного Каспия, зона геохимического барьера смещается к дельте, и связанные с ней седиментационные процессы происходят там. Их влияние на характер распределения металлов в отложениях становится более слабым, а влияние гидродинамических факторов усиливается. Обнаружены тесные корреляционные связи ($r > 0,65$) между концентра-

циями Fe, Mn, Ni, Zn, Cu, Pb, Co в ДЮ Северного Каспия.

8. Основные процессы концентрирования ТМ в ДЮ исследуемого района происходят в дельтовых водотоках и отмелой зоне устьевого взморья Волги, поскольку содержание металлов в отложениях этих участков выше, чем в зоне геохимического барьера. В отложениях устьевой области Волги в основном концентрируются Ni, Fe, Mn, Cr и в меньшей степени Co и Mo, но говорить о накоплении металлов в отложениях нельзя из-за достаточно высокой временной изменчивости их содержания. Концентрации цинка и меди в отложениях лишь в некоторых случаях превышают фоновые значения для Верхневолжских озёр, а содержание свинца ниже фонового. Следовательно, в настоящее время уровень загрязнения ДЮ Нижней Волги наиболее токсичными микроэлементами (Cu, Zn, Pb) не является критическим.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

1. Курапов А.А., Островская Е.В., Сапрыкин В. П. Многолетний сток токсикантов в дельту р. Волги// Тез. докл. Всерос. конф. "Экосистемы морей России в условиях антропогенного стресса (включая промысел)". - Астрахань, 1994. - С. 123.
2. Островская Е.В. и др. Многолетний сток меди и цинка в дельту р. Волги// Тез. докл. итоговой научной конф. АГПИ. - Астрахань, 1995. - С. 77.
3. Ковина В.П., Островская Е.В., Швырев А.В. Некоторые закономерности формирования стока загрязняющих веществ в Каспийское море// Тез. докл. городской межвузовской конф. молодых ученых. - Астрахань, 1997. - С. 49-51.
4. Островская Е.В. Некоторые особенности распределения тяжелых металлов в грунтах дельты реки Волги// Тез. докл. конф. молодых ученых и специалистов. - Астрахань: Изд-во КаспНИРХ, 1998. - С. 73-74.
5. Катунин Д.Н., Курочкина Т.Ф., Островская Е.В. и др. Эколого-токсикологическая характеристика дельты р. Волги и Северного Каспия в условиях антропогенного воздействия на биоресурсы и среду обитания// Рыбохозяйственные исследования на Каспии. - Астрахань, 1998. - С. 14-22.
6. Островская Е.В. Тяжелые металлы в воде, взвешенном веществе и донных отложениях Нижней Волги// Тез. докл. межвузовской конф. молодых ученых. - С. Пб., 1998. - (в печати).
7. Катунин Д.Н., Островская Е.В. Тяжелые металлы в донных отложениях Нижней Волги//

Рыбохозяйственные исследования на Каспии. - Астрахань, 1999. - С. 44-48.

8. Островская Е.В., Катунин Д.Н., Попова О.В. К вопросу о роли взвешенных форм в процессах переноса тяжелых металлов в р. Волге// Рыбохозяйственные исследования на Каспии. - Астрахань, 1999. - С. 48-57.
9. Островская Е.В. Перенос взвешенных и растворенных форм тяжелых металлов на Нижней Волге и в Северном Каспии// Тез. докл. конф., посвящ. 80-летию Астраханского государственного запovedника. - Астрахань, 1999. - С. 69-70.
10. Островская Е.В. Пavedение тяжелых металлов в устьевой области р. Волги// Тез. докл. XI Всерос. конф. по промысловой океанологии. - М., 1999. - С. 32.
11. Бреховских В.Ф., Катунин Д.Н., Островская Е.В., Перекальский В.М., Попова О.В. Процессы переноса и накопления тяжелых металлов на Нижней Волге// Волные ресурсы. - 1999. - Т. 26. - № 4. - С. 451-460.
12. Островская Е.В. Содержание тяжелых металлов во взвешенном веществе р. Волги// Тез. докл. конф. молодых ученых. - Владивосток: ТИНРО-Центр, 1999. - С. 170-171.
13. Островская Е.В., Дегтярева Л.В. Фосфор, органическое вещество и тяжелые металлы в донных отложениях Северного Каспия// Тез. докл. конф. молодых ученых. - Владивосток: ТИНРО-Центр, 1999. - С. 171-173.
14. Островская Е.В., Швырев А.В. Влияние гидролого-гидрохимических факторов на содержание тяжелых металлов в воде и взвешенном веществе Северного Каспия// Тез. докл. конф. молодых ученых. - Владивосток: ТИНРО-Центр, 1999. - С. 173-174.

15. Островская Е.В., Швырев А.В. Влияние гидролого-гидрохимических факторов на содержание тяжелых металлов в донных отложениях Северного Каспия// Материалы IV Ассамблеи Ассоциации университетов прикаспийских государств. - Махачкала, 1999. - С. 129-130.

16. Островская Е.В. Исследование процессов переноса и накопления меди и цинка на устьевом участке р. Волги //Материалы семинара совещания МОК-ЮНЕСКО по организации Плавуячого Каспийского Университета. Астрахань, 1999. (в печати).

ЛП № 31-01 от 4.08.98
Подписано к печати 21.04.2000 г. Ксерокопирование. Бум. тип.
Усл. печ. л. 2,0 Уч.-изд. л. 2,1 Тираж 100 экз. Заказ № 015

Издательство Каспийского научно-исследовательского
института рыбного хозяйства
414056, Астрахань, ул. Савушкина, 1. КаспНИРХ