

УДК УДК 556.55+ 550.4+ 504.45.054(470.53)

Геохимические горизонты и микроэлементный состав донных отложений Воткинского водохранилища

Н.Н. Назаров, А.В. Сунцов

Пермский государственный университет

Введение

Необходимость изучения качественного состава донных отложений крупных водохранилищ определяется воздействием, которое осадконакопление оказывает на экологические характеристики водоемов в целом, сроки их эксплуатации. Качественный состав донных отложений является важнейшим фактором состояния окружающей среды, поскольку определяет величину депонирования загрязняющих веществ, а также масштабы и скорость их поступления в водные массы и биоту. Выявление особенностей радиальной дифференциации состава донных отложений водохранилищ позволяет восстановить историю осадконакопления, количество и динамику химических элементов в наносах, осуществить прогноз потенциального ухудшения качества воды и послужить отправной точкой для других видов исследований.

Среди загрязняющих веществ, определяющих качество воды, особое место занимают микроэлементы и тяжелые металлы, которые при определенных концентрациях становятся одними из наиболее сильных токсикантов, оказывающих неблагоприятное воздействие на живые организмы.

Материал и методика

Грунтовые съемки производились в пределах нижней, наиболее широкой и глубоководной, части Воткинского водохранилища, характеризующейся постоянным подпором в течение всего года. Станции отбора проб донных отложений размещались на поперечных профилях с учетом разнообразия форм рельефа дна водоема (рис.1).

Отбор проб проводился с помощью трубчатого пробоотборника гравитационного типа длиной 1 м, позволяющего отбирать керны донных грунтов с ненарушенной структурой. После извлечения керны донных отложений разделялись на отдельные горизонты по цвету и консистенции для дальнейшего анализа их химического состава. Из 38 отобранных колонок донных грунтов водоема в 19 удалось достичь первичных грунтов, слагавших почвы долины р. Камы до затопления. Наличие их в кернах свидетельствовало о том, что отобранные колонки илов отражают полную историю илонакопления начиная с 1961 г. (начало заполнения водохранилища) до 2005 г. (время грунтовой съемки). Анализ проб донных грунтов на содержание металлов и микроэлементов проводился в лицензированной лаборатории стандартным атомно-эмиссионным методом на ДФС-1.

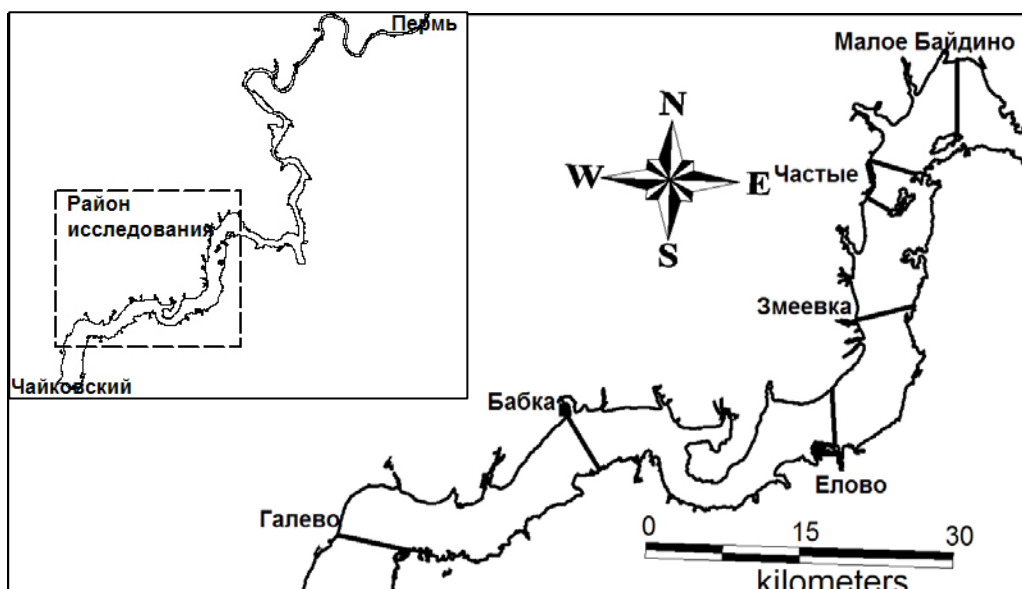


Рис.1. Местоположение профилей грунтовой съемки

Результаты и обсуждение

Толщи донных грунтов Воткинского водохранилища четко дифференцированы на горизонты, различающиеся по цвету. Как правило, верхний горизонт представлен рыжим или коричневым илом. Четко выделяется слой серого, темно-серого, сизого или черного ила. Между ними залегает маломощный переходный горизонт серо-коричневого или сизовато-бурого цвета. На затопленной пойме и надпойменных террасах субстратом для нижнего слоя донных отложений выступает гумусовый горизонт затопленной почвы либо торф (рис. 2).

Рыже-коричневый цвет илового горизонта, непосредственно контактирующего с водной толщей, указывает на наличие в нем окислительных условий. Такую окраску ил приобретает за счет окисленных форм железа и марганца. В то же время серые, темно-серые, сизые и черные цвета илов являются признаком оглеения, т.е. восстановительной среды в донном осадке [3, 13].

Наличие восстановительных условий в иловых отложениях водохранилища также подтверждается следующими фактами. После извлечения керна донного грунта на дневную поверхность сизый, темно-серый и черный горизонты илов в результате контакта со свободным кислородом атмосферного воздуха приобретали рыже-коричневую окраску, становясь практически не отличимыми по цвету от перекрывавшего их окисленного слоя ила. При этом верхние горизонты илов по результатам анализов характеризуются наибольшими концентрациями марганца, содержание которого постепенно снижается по мере углубления колонки донного грунта. Известно, что марганец очень чувствителен к окислительно-восстановительным условиям и в глеевой обстановке обладает большой подвижностью, переходя в раствор поровых вод [10]. В результате увеличивается градиент концентраций между верхним окислительным и нижним восстановительным слоями донных

отложений, что приводит к диффузии ионов марганца в верхний слой, где он теряет подвижность, выпадая в осадок на кислородном барьере.

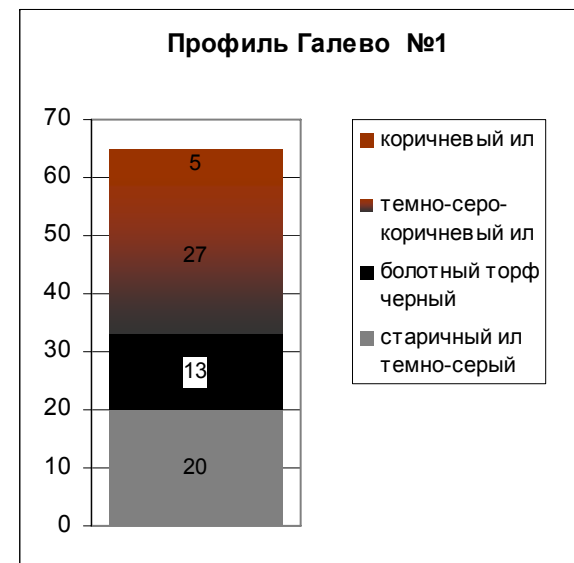
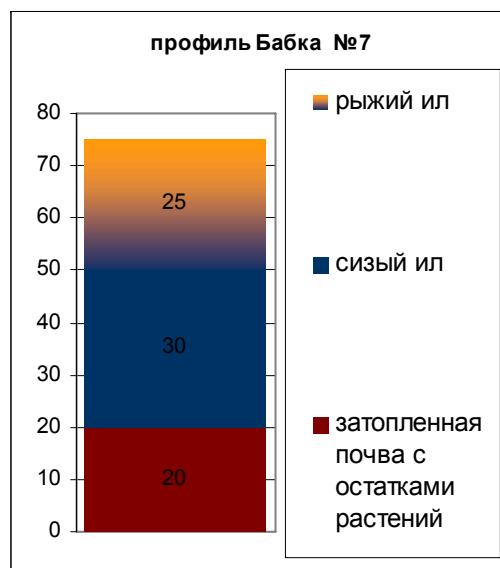
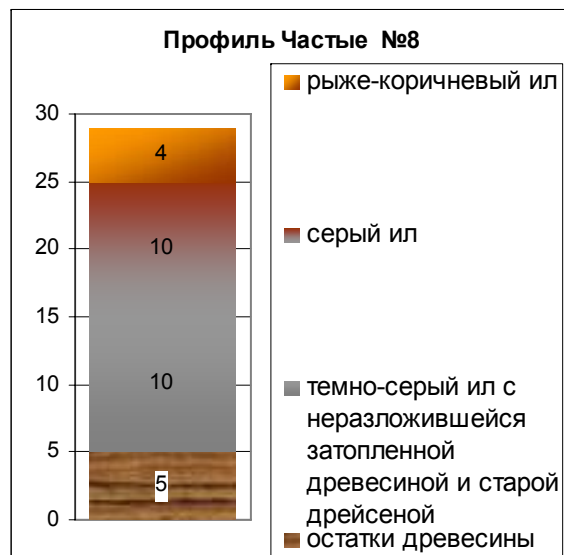
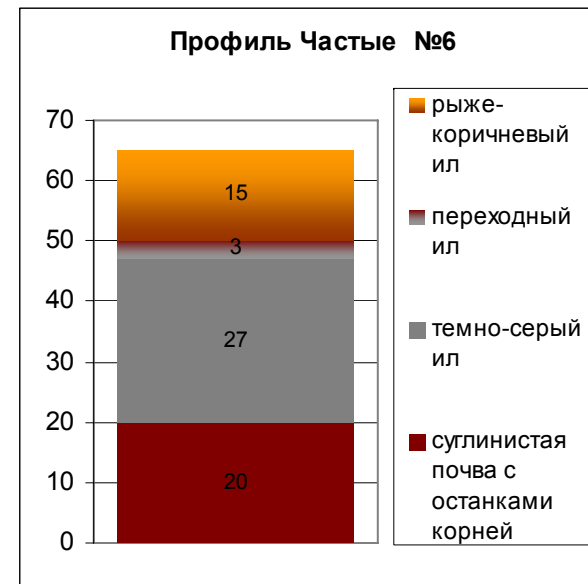
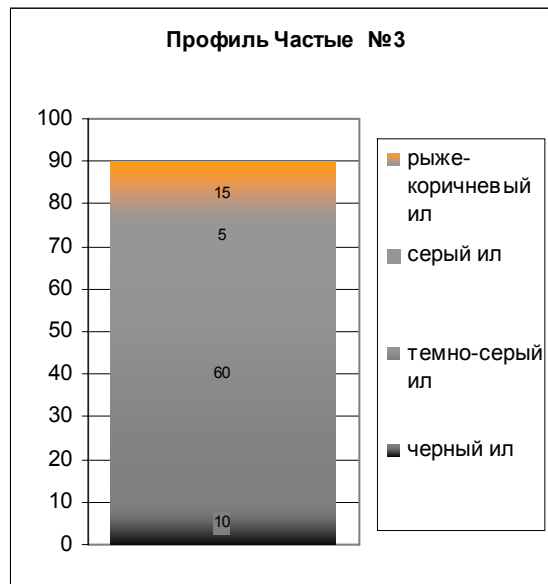


Рис. 2 .Стратиграфия кернов донных грунтов Воткинского водохранилища

Таким образом, вертикальный профиль илов (подводных почв) Воткинского водохранилища состоит из следующих геохимических горизонтов, выделенных В.В. Батояном [2] для пресноводных водоемов с нейтральной реакцией среды: окисленный (О), переходный от окисленного к восстановленному (ОГ), восстановленный (глеевый) (G).

Керны донных грунтов, отобранные со станций затопленной поймы и надпойменных террас, в которых удалось достичь первичных грунтов, имеют следующую типичную вертикальную структуру: окисленный горизонт, переходный от окисленного к восстановленному, а также глеевый горизонт, подстилаемый первичным грунтом, который представлен гумусовым горизонтом затопленной почвы либо торфом. Несмотря на различия в мощности илов на различных участках, набор горизонтов одинаковый, различия есть только в мощности самих горизонтов.

На русловых станциях были зафиксированы только окисленный горизонт, переходный от окисленного к восстановленному и верхняя часть глеевого. Первичный грунт, представленный песчано-галечниковыми отложениями, достигнут не был по причине значительных мощностей вторичных донных отложений в затопленном русле р. Камы. Мощность окисленного горизонта не превышает, как правило, 10 см (в среднем около 6 см). Исключение составила станция № 2 на профиле Галево, где двадцатисантиметровый слой донных отложений был представлен бурым густым мелкоалевритовым илом берегового происхождения. Это подтверждалось низким содержанием в нем органического вещества (около 6%), что в свою очередь ограничивает протекание восстановительных процессов. На пойменных и террасовых станциях мощность окисленного горизонта может достигать 20 - 25 см. В среднем эта величина составляет здесь около 10 см.

Мощность восстановленного горизонта илов варьируется от 10 до 75 см и более и во многом определяется мощностью иловых отложений в целом на данном участке.

Для характеристики накопления микроэлементов в донных отложениях Воткинского водохранилища использовался кларк концентрации. Данный показатель рассчитывался как отношение содержания химического элемента в изучаемом природном теле к его кларку [8]. Валовые содержания микроэлементов в донных отложениях водохранилища сравнивались с кларками осадочных пород (глинами и сланцами). Для расчета кларков концентрации были использованы таблицы кларков, составленные А.П. Виноградовым [9] и зарубежными исследователями [4].

Согласно проведенным расчетам (табл. 1), по сравнению с кларками осадочных пород иловые отложения Воткинского водохранилища обогащены большинством исследуемых микроэлементов ($КК > 1$). Наибольшие концентрации характерны для Bi, Sb, Ag, Mn и Ba ($КК$ 52,8 – 8,0). В меньшей степени донные отложения обогащены Cr, Zn, V, Cu, Y, Yb, Zr, Pb, Be и Co ($КК$ 3,2 – 1,4). Средние содержания Ni и Nb равны кларкам, остальные металлы рассеиваются.

**Среднее содержание микроэлементов в иловых отложениях
Воткинского водохранилища и кларки их концентрации (КК)**

Химический элемент	Среднее содержание металлов, мг/кг	КК
Bi	0,5	52,8
Sb	17,5	14,0
Ag	1,2	11,8
Mn	5800,0	8,7
Ba	641,7	8,0
Cr	316,7	3,2
Zn	215,8	2,7
V	327,8	2,5
Cu	124,7	2,2
Y	58,6	2,0
Yb	6,1	2,0
Zr	341,7	1,7
Pb	29,1	1,5
Be	4,1	1,4
Co	27,2	1,4
Ni	99,4	1,0
Nb	20,6	1,0
Mo	1,5	0,7
W	1,4	0,7
Ga	18,4	0,6
Sn	4,9	0,5
Sr	172,5	0,4
Li	20,6	0,3
Ge	0,6	0,1

Убывающий ряд распределения концентраций тяжелых металлов в донных отложениях Воткинского водохранилища (Mn>V>Cr>Zn>Cu>Ni>Pb>Co>Mo) почти идентичен таковому для земной коры (Mn>V>Cr>Zn>Ni>Cu>Co>Pb>Mo) [1]. Небольшие различия в рядах имеются лишь для Ni и Cu, а также Co и Pb.

Корреляционный анализ содержания тяжелых металлов с гранулометрическим составом донных отложений показал наличие положительной корреляции концентрации металлов с содержанием пелитовых частиц (<0,01 мм). С данной фракцией довольно тесно связаны Co ($r = 0,67$), V ($r = 0,75$), Cu ($r = 0,65$), Zn ($r = 0,60$), Pb ($r = 0,59$), Mo ($r = 0,55$).

Также были установлены достаточно надежные связи концентраций Mn с концентрацией Ni ($r = 0,66$), Co ($r = 0,78$), Cr ($r = 0,65$), V ($r = 0,55$), Cu ($r = 0,70$), Zn ($r = 0,62$), Pb ($r = 0,79$), Mo ($r = 0,61$), свидетельствующие о том, что

соосаждение с гидроокислами марганца является одним из основных путей поступления металлов в донные отложения Воткинского водохранилища.

Роль органического вещества в аккумуляции тяжелых металлов в илах незначительна. На это указывают коэффициенты корреляции содержания органического вещества и металлов в отложениях, изменяющиеся от $-0,24$ (Cr) до $0,29$ (Co). Слабая корреляционная связь концентраций тяжелых металлов в донных отложениях с содержанием органического вещества свидетельствует о преимущественно терригенном характере формирования микроэлементного состава донных отложений Воткинского водохранилища.

Сопоставление содержания ряда металлов в иловых отложениях Воткинского водохранилища с аналогичными данными по другим крупным водохранилищам приведено в табл. 2. Иловые отложения Воткинского водохранилища характеризуются повышенными содержаниями Mn, V, Cr, Zn, Cu, Ni по сравнению с другими водохранилищами. Среднее содержание Mn в Воткинском водохранилище в $2,4 - 16,5$ раза выше, чем в других водохранилищах (без Камского), Zn – в $4,4$, Cu – в $1,8 - 4,2$, Cr – в $2,1 - 4,1$, Ni – в $1,2 - 3,3$ и V – в $2,0 - 3,0$ раза.

Высокое содержание марганца в иловых отложениях Воткинского водохранилища отчасти обусловлено повышенным региональным фоном этого металла. Повышенные содержания других металлов в Воткинском водохранилище, помимо интенсивной антропогенной нагрузки на водоем, могут объясняться высокой дисперсностью илов водоема.

Другим фактором, определяющим повышенные содержания металлов в донных отложениях Воткинского водохранилища, является повышенное содержание в них марганца. В нейтральных водах окислительной обстановки марганец переносится преимущественно в виде коллоидных гидроокислов, которые являются активными сорбентами металлов благодаря значительной удельной поверхности частиц и наличию большого поверхностного заряда. Мигрируя в поверхностных водах, гидроокислы марганца адсорбируют металлы, которые осаждаются вместе с ними в донных отложениях.

Вертикальное распределение микроэлементов в донных отложениях Воткинского водохранилища отличается большим разнообразием. На рис. 3 представлена вертикальная дифференциация ряда тяжелых металлов в 4 колонках донного грунта, отобранных в пределах разных съемочных профилей. По причине пространственной неоднородности мощности иловых отложений горизонты илов показаны безотносительно к их мощности для удобства сравнения колонок между собой. Первичные грунты, как правило, характеризуются меньшим содержанием тяжелых металлов, чем перекрывающие их иловые отложения, за исключением хрома, содержание которого в некоторых колонках примерно одинаково.

Характер вертикального распределения тяжелых металлов во вторичных грунтах различается от профиля к профилю. Так, верхние горизонты илов на всех профилях характеризуются более высоким содержанием цинка по сравнению с нижележащими. Похожая картина наблюдается также для никеля и кобальта (профиль «Малое Байдино») и свинца (профиль «Частые»). По всей

видимости, это связано с увеличением антропогенной нагрузки на водоем в последние годы, или изменением ее характера.

Таблица 2

**Микроэлементный состав иловых отложений
в крупных водохранилищах**

Хим. элемент	Содержание хим. элемента, мг/кг	Водохранилище					
		Воткинское	Камское	Запорожское [5]	Каховское [5]	Куйбышевское [6]	Братское [7]
Mn	средн.	5800	2360	1970	1480	-	350
	макс.	10000	5000	3300	1980	8500	400
	мин.	1800	700	1170	1000	500	10
V	средн.	328	315	110	160	-	130
	макс.	400	500	150	250	-	200
	мин.	200	150	80	80	-	60
Cr	средн.	317	300	150	130	-	77
	макс.	400	500	210	200	170	100
	мин.	200	200	70	90	88	40
Zn	средн.	216	181	-	-	-	49
	макс.	300	300	-	-	285	80
	мин.	150	90	-	-	60	30
Cu	средн.	125	118	70	60	-	30
	макс.	400	400	110	90	80	40
	мин.	90	90	30	40	13	20
Ni	средн.	99	68	80	80	-	30
	макс.	150	100	170	110	180	50
	мин.	70	50	30	30	44	20
Pb	средн.	29	26	-	-	-	22
	макс.	40	40	-	-	49	100
	мин.	18	18	-	-	10	15
Co	средн.	27	24	60	40	-	20
	макс.	40	40	80	60	78	30
	мин.	18	15	40	30	12	10

Примечание: « - » – данные отсутствуют.

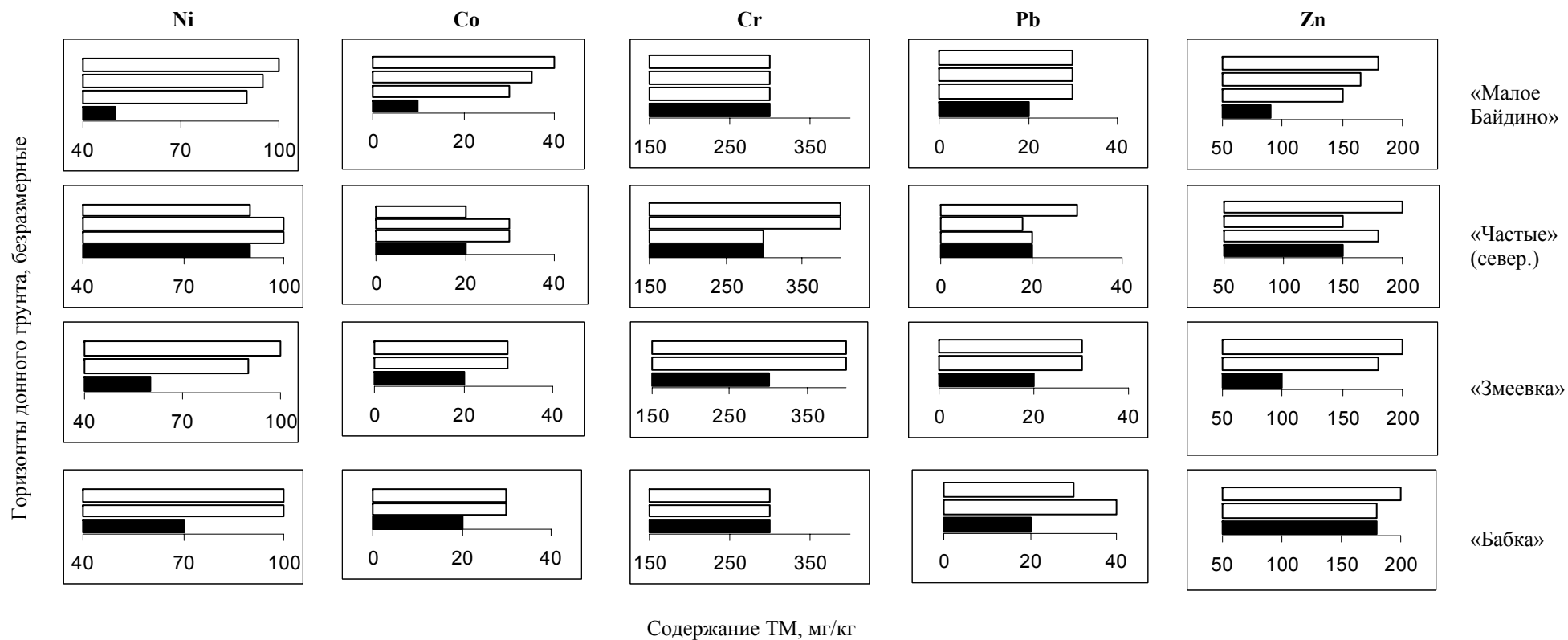


Рис. 3. Вертикальное распределение концентраций тяжелых металлов в колонках донных грунтов Воткинского водохранилища (черным цветом обозначено содержание ТМ в первичном грунте, белым цветом – в вышележащих горизонтах илов)

В ряде случаев содержание металлов в верхнем горизонте илов меньше, чем в нижележащем (никель и кобальт на профиле «Частые», свинец на профиле «Бабка»), что может быть обусловлено некоторым локальным снижением поступления данных металлов в последние несколько лет. Также нельзя исключать возможность ремобилизации микроэлементов из толщи донных отложений в водную среду.

Достаточно однородное вертикальное распределение по колонке илов представляют Cr и Pb на станции «Малое Байдино» и «Змеевка», Ni, Co и Cr – на станции «Бабка», Co – на станции «Змеевка».

Как правило, экологическая оценка уровней содержания химических элементов в природных средах осуществляется посредством сопоставления их фактических концентраций с регламентирующими показателями типа ПДК. Однако для донных отложений утвержденные экологические нормативы в России отсутствуют [11]. Вследствие этого при оценке экологического состояния (качества) донных отложений Воткинского водохранилища была использована интегральная методика [12], которая применяется при экологической оценке донных отложений пресноводных экосистем Северной Америки. Данная методика разработана на основе уже существующих руководств по оценке качества донных отложений, которые, в свою очередь, базируются на многочисленных полевых и лабораторных исследованиях влияния концентрации различных поллютантов в донных отложениях на водные организмы.

Оценки экологического состояния включали в себя выделение концентраций пороговых воздействий (КПВ), ниже которых неблагоприятные последствия, как предполагается, не происходят, и концентраций вероятных воздействий (КВВ), выше которых неблагоприятные последствия чаще происходят, чем не происходят. На данном этапе оценка содержания металлов в донных отложениях Воткинского водохранилища ограничена шестью микроэлементами, для которых установлены нормативные критерии (табл. 3).

Таблица 3

Содержание металлов в донных отложениях Воткинского водохранилища и их сравнение с критериями экологической оценки качества донных отложений

Химический элемент	Содержание, мг/кг			Руководство по оценке качества донных отложений, мг/кг	
	Мин.	Средн.	Макс.	КПВ	КВВ
As*	0	-	от 70 до 100	9,79	33,0
Cr	200	317	400	43,4	111
Cu	90	125	400	31,6	149
Ni	70	99	150	22,7	48,6
Pb	18	29	40	35,8	128
Zn	150	216	300	121	459

* Максимальное содержание мышьяка приведено с учетом предела обнаружения, равного 70 мг/кг, и результата лабораторного анализа «≤100 мг/кг»

Максимальные концентрации мышьяка, хрома, никеля, обнаруженные в донных отложениях Воткинского водохранилища, до 3 и более раз превышают соответствующие КВВ. Содержание меди во всех проанализированных пробах превышает КПВ, а ее максимальное содержание (400 мг/кг) в 2,6 раза больше соответствующей КВВ (149 мг/кг). Концентрации цинка варьируются от 150 до 300 мг/кг, значительно превышая соответствующую КПВ (121 мг/кг), но не достигая КВВ (459 мг/кг). Содержание свинца колеблется от 18 до 40 мг/кг, лишь незначительно превышая соответствующую КПВ (35,8 мг/кг).

Выводы

Таким образом, основными путями аккумуляции тяжелых металлов в донных отложениях Воткинского водохранилища являются седиментация в адсорбированном виде на гидроокислах марганца и глинистых частицах, а также в виде взвесей в составе глинистых минералов. Содержание тяжелых металлов в донных отложениях водохранилища контролируется, главным образом, дисперсностью осадков.

Результаты сравнения содержаний микроэлементов в донных отложениях водохранилища с принятыми критериями свидетельствуют о том, что наиболее вероятное токсичное воздействие на биоту водоема связано с 4 из 6 регламентируемых элементов: мышьяком, хромом, никелем и медью.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 06-05-64213).

Библиографический список

1. *Алексеев В.А.* Экологическая геохимия / В.А. Алексеев. М.: Логос, 2000. 626 с.
2. *Батоян В.В.* Особенности геохимического профиля подводных почв в водоемах с нейтральной реакцией / В.В. Батоян // Вестн. МГУ. Сер.геогр. 1983. № 3. С. 79–86.
3. *Батоян В.В.* Оценка техногенного воздействия на водохранилище по донным отложениям / В.В. Батоян, О.В. Моисеенков // Там же. № 3. С. 65–71.
4. *Брукс Р.Р.* Загрязнение микроэлементами / Р.Р. Брукс // Химия окружающей среды: пер. с англ; под ред. А.П. Цыганкова. М.: Химия, 1982. 672 с.
5. *Денисова А.И.* Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды / А.И. Денисова, Е.П. Нахшина, Б.И. Новиков, А.К. Рябов. Киев: Наукова думка, 1987. 164 с.
6. *Ершова Е.Ю.* Тяжелые металлы в донных отложениях Куйбышевского водохранилища / Е.Ю. Ершова, Е.В. Венецианов, А.Г. Кочарян, Е.К. Вульфсон // Водные ресурсы. 1996. №1. С. 59–65.

7. Карнаухова Г.А. Микроэлементы ДО Братского водохранилища / Г.А. Карнаухова, Ф.Н. Лещиков, И.С. Ломоносов, А.Е. Гапон // География и природные ресурсы. 1988. №2. С.178–183.
8. Сает Ю.Е. Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Сает, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. М.: Недра, 1990. 335 с.
9. Тарновский А.А. Геохимия донных отложений современных озер / А.А. Тарновский. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1980. 172 с.
10. Хованский А.Д. Геохимия ландшафтов северо-западной части Черного моря / А.Д. Хованский, С.Я. Черноусов // Геохимия. 1989. № 12. С. 1727–1735.
11. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек (состав, особенности, методы оценки) / Е.П. Янин; ИМГРЭ. М., 2002, 52 с.
12. MacDonald D.D. Development and evaluation of consensus-based sediment quality guidelines for freshwater ecosystems / D.D. MacDonald, C.D. Ingersoll, T.A. Berger // Archives of Environmental Contamination and Toxicology. 2000. Vol. 39 P. 20–31.
13. Wedewardt M. New Studies of Guanting Reservoir sediment deposits and sorption experiments for a dredging strategy [Электрон. ресурс] / M. Wedewardt. Режим доступа: <http://www1.wasy.de/WE-BB/final/ws3.pdf>.

