

УДК 550.40

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР УДОМЛЯ И ПЕСЬВО¹

© 2019 г. О. А. Липатникова^{1,*}, И. Л. Григорьева^{2,**}, Т. В. Шестакова¹

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Россия, 119234 Москва

²Институт водных проблем РАН
Россия, 119333 Москва

*e-mail: lipatnikova_oa@mail.ru; **e-mail: Irina0103@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.11.2017 г.

После доработки 09.04.2018 г.

Принята к публикации 18.10.2018 г.

Микроэлементы в донных отложениях могут находиться в различных соединениях, но наибольший интерес представляют подвижные формы как наиболее биодоступные. Проведено исследование форм нахождения микроэлементов в поровых водах и твердой фазе донных отложений водоемов-охладителей Калининской АЭС (озер Удомля и Песьво).

Ключевые слова: донные отложения, микроэлементы, последовательные вытяжки, термодинамические расчеты, водоемы-охладители Калининской АЭС.

DOI: 10.31857/S0321-0596466605-612

ВВЕДЕНИЕ

Ведущее значение в формировании химического состава компонентов водоема имеют донные отложения (ДО), образующиеся в результате седиментации взвешенного в воде материала и его взаимодействия с водной фазой. ДО аккумулируют вещества, поступающие с водосборной территории, но при изменении физико-химических условий в водоеме могут стать источником их вторичного поступления сначала в поровые воды, а затем и в поверхностные. Динамика этих процессов значительно зависит от форм нахождения элементов как в твердой фазе осадка, так и в поровых водах.

Цель данной работы — определение форм нахождения микроэлементов в ДО (методом последовательных экстракций) и поровых водах (с помощью термодинамических расчетов).

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования были озера Удомля и Песьво, расположенные в Тверской области рядом с г. Удомля. Длина оз. Удомля с севера на

юг составляет 7.5 км, наибольшая ширина с запада на восток — 3.2 км, средняя глубина — 10, максимальная — 38 м (это озеро — одно из самых глубоких в Тверской области), площадь озера — 10 км², объем воды — 100 млн м³. В озеро впадают 3 реки (Тихомандрица с севера, Овсянка с востока и Хомутовка (Балаблиха) с юга) и 8 безымянных ручьев. Из озера вытекает только одна река — Съежа (перегороженная в настоящее время плотиной, из-за чего уровень воды в озерах повышен на 1–1.5 м). Озеро Песьво расположено юго-западнее оз. Удомля и соединено с ним протокой. Площадь озера — 6.68 км², наибольшая ширина с севера на юг — 4.3, с запада на восток — 2.9 км. Максимальная глубина — 6, средняя — 2.7 м. В озеро впадает р. Сьюча и 11 безымянных ручьев, сток осуществляется через протоку в оз. Удомля [4].

На южном берегу оз. Удомля находится Калининская АЭС. Станция состоит из четырех энергоблоков с реакторами типа ВВЭР-1000 мощностью 1000 МВт, которые были введены в эксплуатацию в 1984, 1986, 2004 и 2011 гг. Калининская АЭС использует в качестве водоемов-охладителей озера Песьво и Удомля.

Исследование содержания тяжелых металлов (ТМ) в ДО озер Песьво и Удомля ранее было выполнено сотрудниками географического фа-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-35-00594).

культета Тверского государственного университета [12]. По результатам проведенных исследований составлена карта ДО водоемов в масштабе 1:25 000 и проведены расчеты площадей основных типов отложений. Анализ данных по содержаниям микроэлементов показал, что ДО речного аквального комплекса характеризуются наименьшими содержаниями ТМ (Fe, Mn, Pb, Cu, Ni, Cd); на глубоководных участках наблюдается накопление и увеличение этих элементов по сравнению с речным аквальным комплексом; на литоральном участке наиболее активно аккумулируются Cd, Cu, Pb и Mn; в пелагиально-профундальном — Fe и Ni.

Оценка качества поверхностных вод озер приведена в [6]. Показано, что по большинству определявшихся в пробах воды макро- и микроэлементов не наблюдается превышения ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения. Оценка качества воды по индексу сапробности для фитопланктона свидетельствует об умеренном загрязнении водоема в результате поступления сточных вод г. Удомля и Калининской АЭС.

Анализ форм нахождения микроэлементов в воде и ДО озер Удомля и Песьево прежде не проводили, что определяет актуальность исследований.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе использованы материалы геохимического опробования ДО, сделанного на озерах летом 2010 г. Пробы ДО отбирали дночерпателем Паттерсона из поверхностного слоя 10 см. Всего было отобрано 10 проб ДО (рис. 1).

Схема проведенных аналитических исследований представлена на рис. 2.

Непосредственно после пробоотбора были определены pH ДО, влажность весовым способом, а затем содержание органического вещества методом окисления по Тюрину и гранулометрический состав ареометрическим и ситовым методами [7]. Влажность песков составляет 50%, для суглинистых и глинистых отложений — 240–570%. pH ДО околонейтральный (7.0–7.6). Рентгенофазовым анализом установлен состав глинистых минералов, которые в ДО представлены преимущественно гидрослюдой (40–60), каолинитом (20–30) и хлоритом (10–15%).

Валовые содержания микроэлементов в ДО определяли методом атомно-эмиссионного спек-

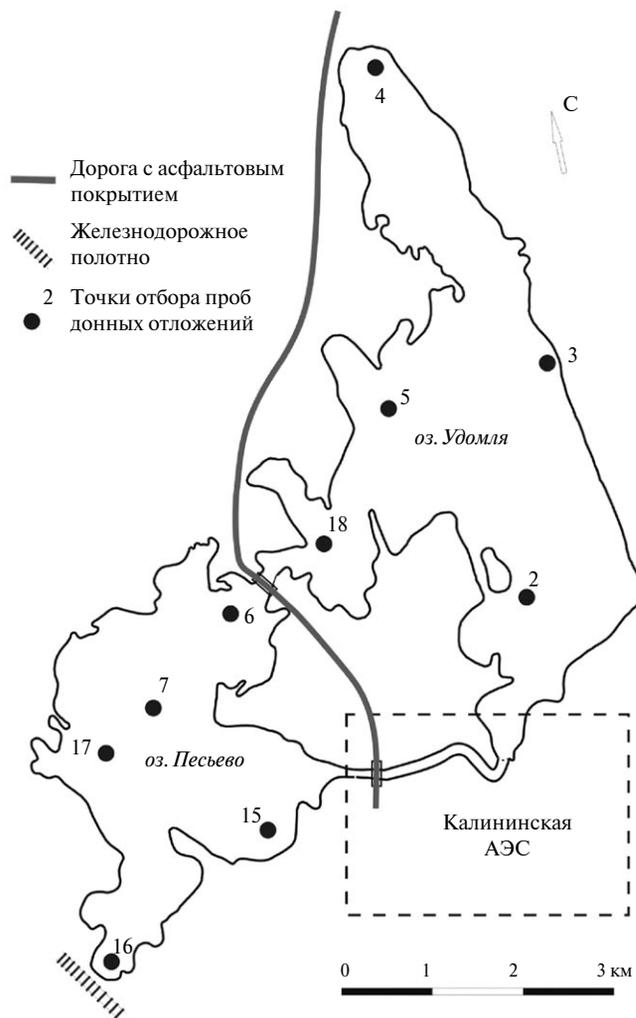


Рис. 1. Картограмма отбора проб донных отложений.

трального анализа в лаборатории Александровской опытно-методической экспедиции. Из ДО были выделены и проанализированы поровые воды. Для отжима поровых вод использовали лабораторный пресс фирмы “Perkin Elmer” и титановую пресс-форму (давление отпрессовывания достигало 250 кг/см²).

Формы нахождения элементов в твердой фазе ДО определяли методом последовательных селективных вытяжек по схеме Тессье [14]. Данная схема позволяет выделить следующие миграционно-способные формы металлов разной степени подвижности:

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



Рис. 2. Схема проведенных аналитических исследований.

2) вытяжка солянокислым гидроксиламином (рН 2.0) — связанные с аморфными гидроксидами Fe и Mn;

3) вытяжка 30%-м раствором H_2O_2 при рН 2.0 — связанные с органическим веществом.

В поровых водах определяли макрокомпоненты методами объемного титрования по стандартным методикам. Для анализа микроэлементного состава поровых вод и вытяжек использовали масс-спектрометрический метод с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Измерения проводили на одноколлекторном масс-спектрометре высокого разрешения "ELEMENT 2" фирмы "Thermo Finnigan".

Один из источников получения информации о формах нахождения микроэлементов в рас-

творе — термодинамические расчеты. В данной работе расчеты равновесного состава системы выполняли с помощью пакета программ термодинамического моделирования NCh v.4.4 [13], в которых в качестве критерия равновесия используется минимум свободной энергии Гиббса рассматриваемой системы.

Валовый состав систем задавали по результатам химических анализов. Концентрацию органических ионов оценивали по величине $C_{орг}$ в поровой воде по методике, приведенной в [11], с учетом средних молекулярных масс (для гуминовых кислот 40 000, для фульвокислот 1500) по [8].

Моделируемая система включала 17 независимых компонентов — 15 химических элементов (H, O, Ca, Mg, Na, C, S, Cl, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Co, Cd) и 2 квазиэлемента (гуминовую кислоту, Hu, и фульвокислоту, Fu). Набор растворенных частиц в расчетах включал 120 простых ионов и комплексов, среди которых 100 неорганических (карбонатные, сульфатные, хлоридные, гидроксокомплексы, а также свободные ионы) и 20 органических комплексов. Для более точного регулирования рН система была открыта по CO_2 . Источником термодинамических данных в работе служил банк данных UNITHERM, дополненный эффективными и термодинамическими константами комплексообразования, найденными в литературе. Используемые в расчетах константы приведены в работе [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макросостав поровых вод приведен в табл. 1. По классификации О.А. Алекина [2], воды относятся к гидрокарбонатному классу, кальциевой

Таблица 1. Макросостав поровых вод ДО озер Удомля и Песьво

Номер пробы	Макрокомпоненты, мг/л						Минерализация, мг/л
	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	
2	210	22	43	46	22	19	362
3	273	17	57	71	11	37	466
4	122	19	38	30	8	26	243
5	239	17	24	44	18	26	368
6	190	25	31	40	16	24	326
7	249	17	47	53	24	25	415
15	259	28	18	49	26	18	398
16	200	25	42	53	15	20	355
17	83	19	336	97	34	23	592
18	176	19	148	58	34	18	453

Таблица 2. Микроэлементы в поровой воде и твердой фазе ДО озер Удомля и Песьво (над чертой — минимальное и максимальное из полученных значений, под чертой — среднее значение ($n = 10$); н/о — ниже пределов обнаружения; прочерк — нет данных)

Элемент	Концентрации в поровой воде, мкг/л	ПДК, мкг/л [5]	Суммарное содержание подвижных и условно-подвижных форм, мг/кг	Формы нахождения, % суммы всех извлеченных форм			Валовое содержание, мг/кг	Фон в ДО Верхней Волги, мг/кг [1]
				подвижные	связанная с Fe—Mn	связанная с органикой		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe	45÷300	300	2980÷6940	5÷30	29÷87*	4÷61	9.6÷59**	—
	80		4260	18	64	18	39	
Mn	2÷2490	100	80÷915	24÷77	18÷69	2÷8	210÷1300	680
	810		570	59	36	5	955	
Zn	6.5÷166	1000	10÷80	6÷43	34÷74	8÷27	37÷117	37
	26.7		47	25	55	20	81	
Pb	0.17÷1,4	10	1,7÷14,6	14÷76	11÷73	11÷34	14÷59	19
	0.36		6,7	37	47	17	33	
Ni	1.7÷5.6	20	4÷30	7÷35	23÷61	15÷53	26÷140	11
	3		17	24	47	29	80	
Cu	6.2÷43	1000	9÷264	5÷49	1÷25	36÷87	25÷464	35
	15.3		111	27	16	57	235	
Co	0.02÷0.45	100	1.4÷6.7	4÷24	20÷70	16÷63	5÷44	6.3
	0.19		4.7	15	52	33	27	
Cd	0.03÷1.64	1	0.12÷0.58	24÷75	15÷67	4÷10	н/о	—
	0.19		0.36	60	33	7		

* Fe в виде аморфных гидроксидов.

** Содержание Fe приведено в г/кг.

группе. Минерализация вод в среднем — 320–420 мг/л.

Содержания микроэлементов в поровых водах ДО приведены в табл. 2 (столбец 2). Из изученных микроэлементов в поровых водах Mn присутствует в концентрациях на уровне n мг/л, Fe и Zn — $0.n$ мг/л, Cu — $0.0n$ мг/л, Ni — n мкг/л, Pb, Co и Cd — $0.n$ мкг/л.

Вследствие того, что микроэлементы из поровых вод могут поступить в поверхностные воды, проведено сравнение полученных концентраций с ПДК вредных веществ в воде объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения [5], которое нигде не показало превышений для всех исследованных элементов, за исключением Mn (до 24 раз). ПДК по данному элементу установлена по органолептическим свойствам исходя из содержания Mn, дающего заметную окраску воды. Поскольку Mn довольно миграционно-способный компонент, это

приводит к тому, что в значительном количестве природных водных объектов значение ПДК по Mn превышено. Таким образом, нет оснований говорить о каком-либо специфическом загрязнении озер. Кроме того, в двух пробах получено незначительное превышение по Cd (до 1.5 раз).

Полученное распределение форм нахождения микроэлементов в поровых водах водоемов-охладителей Калининской АЭС представлены на рис. 3.

Большинство рассмотренных элементов (Cd, Zn, Ni, Co) присутствует в воде преимущественно в форме свободных ионов, за исключением Cu и Pb, у которых преобладают комплексные формы. У Pb доминирующая форма — карбонатный комплекс $PbCO_3$ (87%), остальная часть металла находится в виде фульватного комплекса $PbFu$ (6%) и в свободной форме Pb^{2+} (4%). Для Cu характерно преобладание фульватных комплексов $CuFu$ (78%), доля карбонатных комплексов

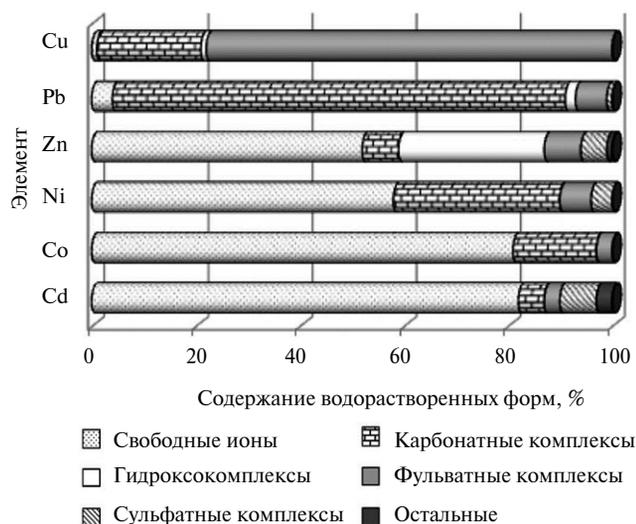


Рис. 3. Результаты расчетов распределения форм нахождения микроэлементов в поровых водах водоёмов-охладителей Калининской АЭС.

CuCO_3 — 19%, содержание наиболее токсичного свободного иона составило <1%. Для остальных моделируемых элементов вторые по значению (после свободного иона) формы — гидрохсокомплексы (до 27% для Zn), сульфатные (~7% для Cd) и карбонатные (в среднем 32 и 16% для Ni и Co соответственно) комплексы. Хлоридные комплексы не сыграли заметной роли ни для одного из изученных элементов.

Полученное в результате термодинамических расчетов распределение форм нахождения микроэлементов в целом согласуется с ранее опубликованными данными по другим пресноводным водоёмам, не испытывающим значительной антропогенной нагрузки [9, 10].

Валовые содержания микроэлементов в твердой фазе ДО приведены в табл. 2 (столбец 8). Fe присутствует в концентрациях на уровне $10n$ г/кг, Mn и Cu — $0.n$ г/кг, Zn, Pb, Ni, Co — $0.0n$ г/кг. Сравнение этих содержаний с фоновыми в ДО Верхней Волги [1] показало, что концентрации Mn превышают фоновые в 2, Zn и Pb — в 3, Co — в 7, Cu и Ni — в 13 раз. В пробе песка содержание микроэлементов ниже либо на уровне фона. Необходимо отметить, что для фоновых значений [1] не указан тип отложений, для которых они приведены. Это важный аспект, так как тонкодисперсные отложения всегда обогащены микроэлементами по сравнению с грубодисперсными, поэтому необходимо отдельно рассчитывать фоновые значения для песков и илов.

Сравнение полученных результатов с данными в [3] показало, что валовые концентрации элементов, за исключением Cu и Ni, находятся в тех же диапазонах (Cu и Ni превышают указанные в [3] в 3–6 раз).

Для дальнейшего анализа результатов все пробы ДО были разделены на три группы в зависимости от литологии и содержания органического вещества:

А — пески и супеси (точка 3);

Б — глинистые и суглинистые ДО с содержанием органического вещества до 5% (точки 2, 5, 15, 18);

В — глинистые и суглинистые ДО с содержанием органического вещества 6–11% (точки 4, 6, 7, 16, 17).

Суммарные содержания миграционно-способных форм микроэлементов в твердой фазе ДО приведены в табл. 2 (столбец 4). На рис. 4 изображены графики изменения валового содержания и суммарного количества миграционно-способных форм. По полученным данным, миграционно-способные формы составляют доли валового содержания: 10–15% для Fe; 15–25% для Co, Ni и Pb; 30–50% для Cu и 40–70% для Mn и Zn от валовых содержаний.

Распределение миграционно-способных форм на подвижные, связанные с гидроксидами Fe и Mn и органическим веществом, приведено в табл. 2. Полученные результаты анализов позволяют сделать следующие выводы о распределении миграционно-способных форм микроэлементов в твердой фазе ДО: в среднем ~50% суммы миграционно-способных форм Zn, Pb, Ni и Co в ДО озер Удомля и Песьво связаны с гидроксидами Fe и Mn; у Mn и Cd преобладают (до 75%) подвижные формы; миграционно-способные формы Cu в основном связаны с органическим веществом (до 70%).

На рис. 4 представлены данные по формам нахождения микроэлементов, осредненные на основании изложенного выше деления проб на группы в зависимости от литологии и содержания органического вещества. В глинистых ДО по сравнению с песчаными возрастает как абсолютное, так и относительное (% валового) содержание миграционно-способных форм всех микроэлементов, за исключением Mn. Снижение концентрации Mn в глинистых ДО с высоким содержанием органического вещества по сравнению с глинистыми ДО с незначительным содержанием органики можно объяснить тем,

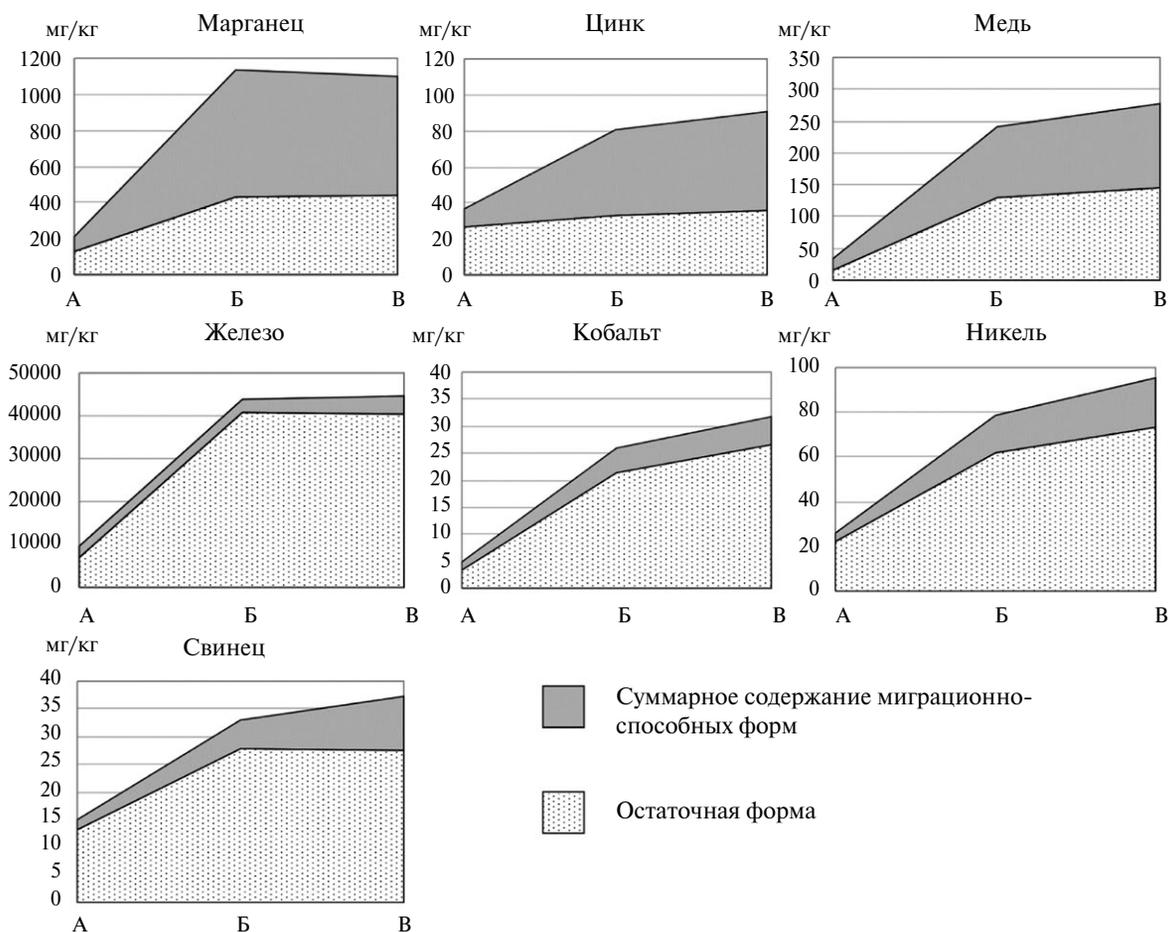


Рис. 4. Распределение валовых содержаний и миграционно-способных форм нахождения микроэлементов в различных типах ДО: А — пески и супеси, Б — глинистые и суглинистые ДО с содержанием органического вещества до 5%, В — глинистые и суглинистые ДО с содержанием органического вещества 6–11%.

что увеличение содержания органики способствует поддержанию восстановительных условий, в которых Mn более подвижен и труднее удерживается на сорбентах.

Следует отметить, что относительное распределение (нормированное на суммарное содержание миграционно-способных форм) в пределах групп приблизительно постоянно, независимо от абсолютного содержания микроэлементов.

В ДО, обогащенных органическим веществом, доля форм, связанных с ним, не изменяется для Mn, Zn, Cd и возрастает для Fe, Co, Pb, Cu, Ni, причем для Fe и Co — за счет уменьшения доли микроэлементов, связанных с гидроксидами Fe и Mn, а для Pb, Cu и Ni — за счет уменьшения доли легкоподвижных форм (рис. 5).

ВЫВОДЫ

Сравнение полученных концентраций микроэлементов в поровых водах ДО озер Удомля

и Песьво с величинами ПДК вредных веществ в воде объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения не показало превышений для всех исследованных элементов, за исключением Mn.

По результатам термодинамических расчетов, преобладают следующие формы нахождения токсичных микроэлементов в поровых водах: для Zn, Ni, Co, Cd — свободные ионы, для Pb и Cu — карбонатные и фульватные комплексы соответственно.

Валовые содержания токсичных микроэлементов в ДО озер Удомля и Песьво превышают фоновые содержания микроэлементов в ДО верхневолжских водотоков. Доля миграционно-способных форм микроэлементов в валовых в ДО составляет 10–15% для Fe; 15–25% для Co, Ni и Pb; 30–50% для Cu и 40–70% для Mn и Zn.

Основные миграционно-способные формы токсичных микроэлементов—металлов следующие:

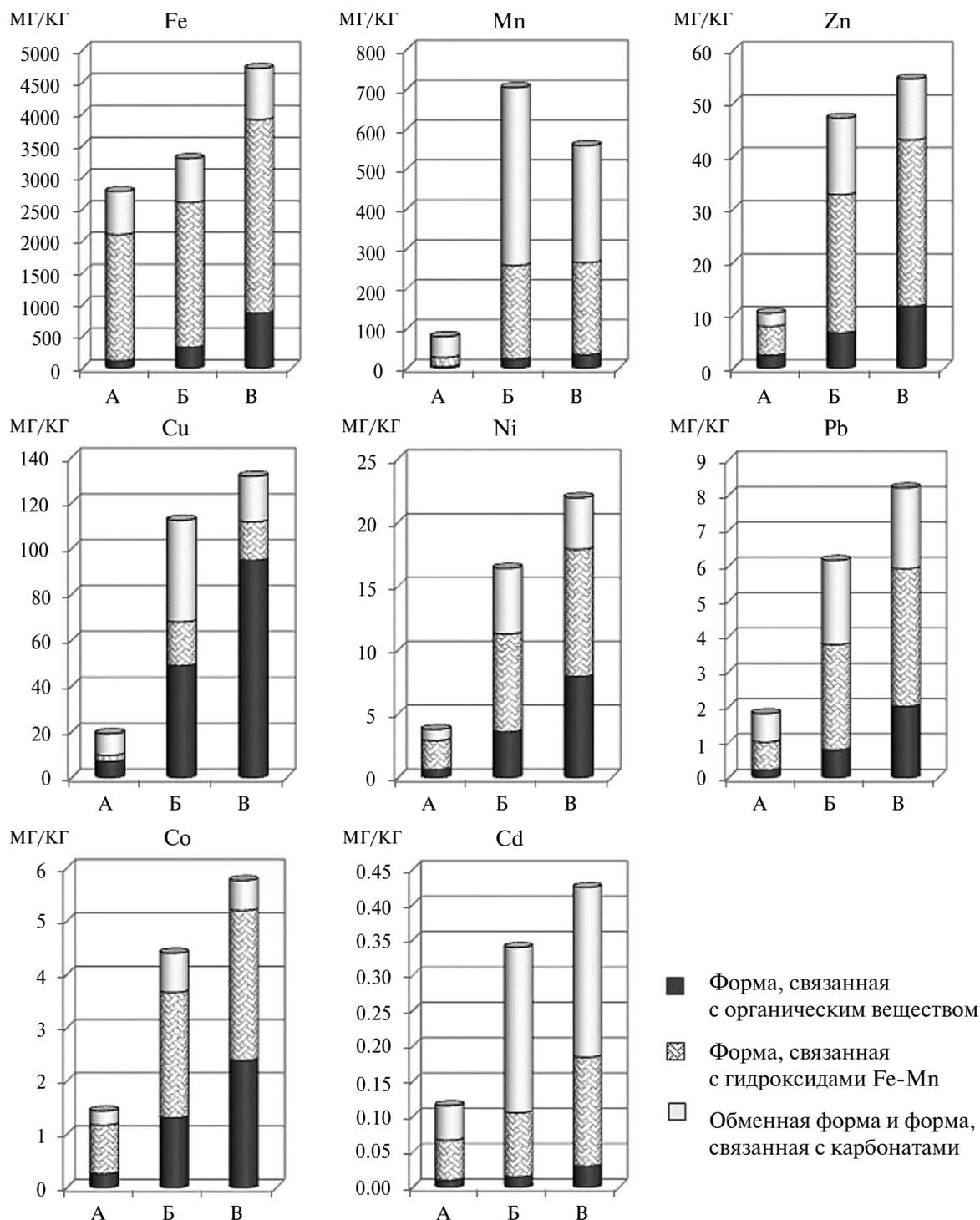


Рис. 5. Распределение абсолютных содержаний миграционно-способных форм микроэлементов для различных типов ДО: А — пески и супеси, Б — глинистые и суглинистые ДО с содержанием органического вещества до 5%, В — глинистые и суглинистые ДО с содержанием органического вещества 6–11%.

для Mn и Cd — обменная и связанная с карбонатами; для Zn, Pb, Ni и Co — связанная с гидроксидами Fe и Mn, для Cu — с органическим веществом.

Количественные соотношения подвижных и условно-подвижных форм микроэлементов

зависят от гранулометрического состава и содержания органического вещества в ДО, что позволило разделить пробы на 3 группы. Распределение в пределах каждой группы относительных содержаний форм микроэлементов сохраняется и не зависит от их абсолютных содержаний.

В ДО, обогащенных органическим веществом, вклад форм, связанных с ним, возрастает для Fe, Co, Pb, Cu, Ni и не меняется для Mn, Zn, Cd.

Полученное распределение микроэлементов по формам нахождения типично для поровых вод и ДО водоемов данной ландшафтно-климатической зоны. Принципиального влияния сброса теплых вод, отводимых от Калининской АЭС, и сточных вод, поступающих с очистных сооружений г. Удомли, не выявлено, однако они могут оказывать воздействие на жизнедеятельность фитопланктона, зоопланктона, зообентоса и ихтиофауны, что является предметом дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абакумов В.А., Ахметьева Н.П., Бреховских В.Ф., Вишневецкая Г.Н., Волкова Э.В., Гашкина Н.А., Григорьева И.Л., Казмирук В.Д., Казмирук Т.Н., Кирпичникова Н.В., Кочарян А.Г., Кременецкая Е.Р., Обридко С.Л., Перекальский В.М., Сафронова К.И., Федорова Л.П., Штритер Е.А.* Ивановское водохранилище. Современное состояние и проблемы охраны. М.: Наука, 2000. 344 с.
2. *Алекин О.А.* Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоздат, 1970. 413 с.
3. *Ганеева М.В., Законнов В.В., Ганеев А.А.* Локализация и распределение тяжелых металлов в донных отложениях водохранилищ Верхней Волги // *Вод. ресурсы.* 1997. Т. 24. № 2. С. 174–180.
4. География Удомельского района: Монография / Под ред. Виноградова Б.К. Тверь, 1999. 356 с.
5. ГН 2.1.5.1315-03 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования (с изменениями на 16 сентября 2013 г.).
6. *Григорьева И.Л., Комиссаров А.Б., Ланцова И.В., Липатникова О.А., Серяков С.А.* Оценка современного состояния качества воды водоемов-охладителей Калининской АЭС // *Пром. и гражд. стр-во.* 2014. № 2. С. 66–69.
7. *Грунтоведение / Под ред. Трофимова В.Т.* М.: Изд-во МГУ, 2005. 1024 с.
8. *Кирюхин В.К., Швец В.М.* Определение органических веществ в подземных водах. М.: Недра, 1976. 189 с.
9. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 270 с.
10. *Липатникова О.А., Гричук Д.В.* Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях на примере Ивановского водохранилища // *Вест. МГУ. Сер. 4, Геология.* 2011. № 2. С. 51–59.
11. *Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / Под ред. Крайнова С.Р.* М.: Недра, 1988.
12. *Тихомиров О.А., Тихомирова Л.К.* Мониторинг экологического состояния донных отложений водоема-охладителя Калининской АЭС // *Вест. ТвГУ. Сер. География и геоэкология.* 2007. № 3. С. 33–42.
13. *Шваров Ю.В.* HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // *Геохимия.* 2008. № 8. С. 898–903.
14. *Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.* Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace // *Analyt. Chem.* 1979. 51. № 7. P. 844–851.

MICROELEMENTS SPECIATIONS IN BOTTOM SEDIMENTS OF UDOMLYA AND PES'VO LAKES

© 2019 O. A. Lipatnikova^{1,*}, I. L. Grigor'eva^{2,**}, T. V. Shestakova¹

¹Moscow State University, Moscow, 119234 Russia

²Water Problems Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119333 Russia

e-mail: *lipatnikova_oa@mail.ru; **Irina0103@yandex.ru

Received: 22.11.2017

Revised version received: 09.04.2018

Accepted: 18.10.2018

Microelements in bottom sediments may enter different compounds; however, of greatest interest are their mobile forms as the most bioavailable. The microelements speciation in the pore water and solid phase of bottom sediments were studied in the cooling reservoir of the Kalinin NPP (lakes Udomlya and Pes'vo).

Keywords: bottom sediments, microelements, sequential extractions, thermodynamic calculations, cooling reservoirs of the Kalinin NPP

DOI: 10.31857/S0321-0596466605-612