

ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ

УДК 550.4 + 574

DOI 10.26456/vtchem2020.4.19

АККУМУЛЯЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РЕКИ ВОЛГИ

О.А. Тихомиров, Н.Е. Сердитова

Тверской государственный университет, г. Тверь

В статье рассматриваются вопросы накопления тяжелых металлов в донных отложениях реки Волги в пределах Тверской области. Анализируются основные источники загрязняющих веществ. Дается характеристика концентраций тяжелых металлов в воде и донных отложениях. Приводится эколого-геохимическая оценка состояния донных грунтов Верхней Волги и Ивановковского водохранилища.

Ключевые слова: *тяжелые металлы, донные отложения, аккумуляция, эколого-геохимическая оценка, водохранилище*

Донные отложения рек и водохранилищ являются аккумуляторами тяжелых металлов, относящихся к наиболее опасным для биоты и человека загрязняющим веществам. Традиционно в донных отложениях определяется валовое содержание тяжелых металлов, позволяющее получить сведения об их распределении и аномальном содержании. Водорастворимая часть обычно мала и составляет единицы или даже доли процентов от их общего содержания. Обогащены металлами тонкодисперсные, глинистые фракции, обладающие высокой дисперсностью и адсорбционной способностью. Минеральные и органические тонкодисперсные фракции обладают высокой способностью к катионному обмену. В ходе обменных процессов способность катионов к поглощению тем сильнее, чем выше их валентность и атомная масса. Важными условиями усиления интенсивности обмена являются высокая концентрация вытесняющего катиона и увеличение рН [1].

Соединениями, активно аккумулирующими тяжелые металлы, являются оксиды и гидроксиды железа и марганца, органическое вещество, фосфаты. Именно эти соединения широко представлены в водной массе и донных отложениях реки Волги и ее водохранилищ.

Важными источниками тяжелых металлов являются взвешенные вещества, смываемые с водосбора реки, сточные воды промышленных и сельскохозяйственных предприятий. Тяжелые металлы накапливаются в техногенной взвеси, в которой они находятся преимущественно в

геохимически подвижных сорбционно-карбонатных, органических и гидроокисных формах, позволяющих им участвовать в процессах миграции. Техногенная миграция тяжелых металлов обеспечивается в результате их перехода во взвесь или растворимое состояние, чему способствует образование ими устойчивых хелатных соединений с поверхностно-активными веществами [2,3].

В настоящей работе собран и проанализирован материал собственных полевых наблюдений за состоянием донных отложений, полученный в ходе совместных экспедиционных исследований сотрудниками кафедры физической географии и экологии Тверского государственного университета и ИВП РАН (НИС, г.Конаково).

В ходе полевых исследований изучались пробы грунта в речных и озерно-речных условиях [4, 5, 6]. Образцы отбирались грунтовой трубкой государственного океанографического института (ГОИН), позволяющей сохранить вертикальную структуру отложений. В общей сложности было сделано свыше 200 полевых описаний колонок грунта.

Химические анализы проведены в лаборатории ИВП РАН (НИС, г. Конаково) и включали определение методом атомной абсорбции валового содержания кадмия, свинца, цинка, кобальта, никеля, молибдена, меди, хрома, ванадия, марганца и др. элементов (рис.1).

Геохимическая оценка проводилась на основе сравнения полученных данных с кларками и фоновыми показателями химических элементов в природных средах. В качестве естественного фона содержания химических элементов в донных отложениях использовались данные ряда авторов [7, 8, 9]. Уровень загрязнения донных отложений и затопленных почв определялся по величине суммарного показателя загрязнения (СПЗ).

Проведенные нами многолетние исследования водных объектов Верхней Волги [4, 5, 6] показали, что в результате антропогенного воздействия в последние десятилетия произошло существенное изменение химического состава поверхностных вод. В воде реки Волги и ее притоков в районе г.Твери отмечается повышенное содержание загрязняющих веществ. Реки оцениваются по шкале загрязнения 3–5 классами качества и характеризуются как «загрязненные», «умеренно-загрязненные» и «грязные» [7].

Сброс сточных вод и поверхностный сток с территории населенных пунктов приводит к изменению химического состава воды рек. Для поверхностного стока становятся типичными загрязнители – нефтепродукты, фенолы, поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они усиливают миграцию тяжелых металлов за счет образования растворимых комплексных соединений. Отмечено увеличение

растворимых форм Cd и Ni в составе ПАВ. В то же время, для Hg, Cu, Zn и Pb увеличивается доля техногенной взвеси [3,4].

По содержанию в воде меди, цинка, хрома и железа в ряде случаев наблюдается превышение фоновых (в 5–30 раз) и предельно-допустимых показателей. Максимальные значения концентрации тяжелых металлов в р.Волге приурочены к местам сбросов сточных вод и могут составлять по меди – 1,5–3 ПДК, по свинцу – 2–3 ПДК, по железу и марганцу 3–4 ПДК.

Для водохранилищ Верхней Волги (Иваньковском, Угличском и Рыбинском водохранилищах) сохраняется высокая загрязненность воды в отдельных створах соединениями меди – до 7–9 ПДК, концентрации цинка варьируют в среднем от 2 до 5 ПДК [7].

Конечным звеном водооборота в Тверском регионе являются донные отложения рек и водохранилищ. В местах сбросов сточных вод содержание в донных отложениях тяжелых металлов в десятки раз превышает фоновые показатели и даже ПДК почв.

В качестве основного эталона сравнения в настоящей работе использованы данные ИВП РАН по фоновым концентрациям тяжелых металлов в донных отложениях водоемов Верхней Волги [8, 9]. Анализ качества грунтового комплекса региона свидетельствует о том, что фоновые показатели содержания тяжелых металлов в донных отложениях р.Волги несколько выше кларков подзолистых почв и близки к фоновым концентрациям микроэлементов в почвах водосбора. Полевые исследования показывают отчетливую тенденцию накопления тяжелых металлов в донных отложениях. При этом по абсолютной величине наиболее сильно аккумулируется Mn (в среднем более 1700 мг/кг). Высокой степенью накопления характеризуются Zn, V, Cr (более 50 мг/кг). Средние показатели содержания в донных отложениях (10–50 мг/кг) отмечены для Cu, Pb, Ni, Co, низкие (1–10 мг/кг) – для Mo и в минимальном объеме накапливается Cd (менее 1 мг/кг).

На участке р. Волги, расположенном по течению выше Твери, содержание металлов в донных отложениях близко к фоновым показателям, что вероятно может быть связано с высокой степенью промывания, проточности, окислительным режимом водной массы и преобладанием в грунтах крупных частиц, слабо удерживающих металлы. Ниже Твери, в условиях Волжского плеса Иваньковского водохранилища картина изменяется. Концентрации тяжелых металлов в донных осадках не только превышают фоновые, но и в большинстве случаев выше, чем в среднем по водохранилищу.

Волга ниже Твери испытывает значительное техногенное воздействие. В результате средние концентрации металлов в донных отложениях Иваньковского водохранилища имеют наивысшие

показатели по Zn (234 мг/кг), Ni (23,8 мг/кг), Cu (39,7 мг/кг), Cr (64,8 мг/кг), V (142 мг/кг). В Шошинском плесе водохранилища, находящимся в условиях меньшего техногенного пресса, концентрации металлов существенно ниже (Cd – 0,124 мг/кг, Pb – 16,5 мг/кг, Zn – 15,1 мг/кг, Co – 10,1 мг/кг, Ni – 9,3 мг/кг, Mo – 1,26 мг/кг, Cr – 33 мг/кг) и только содержание Cr и V слабо превышает средние показатели. Приплотинный участок р. Волги в районе Дубны (верхний бьеф) характеризуется высокой аккумулятивной способностью, здесь отмечается максимальное накопление тяжелых металлов в донных отложениях (Cd – 0,19 мг/кг, Pb – 26 мг/кг, Zn – 203 мг/кг, Co – 14,8 мг/кг, Ni – 26,7 мг/кг, Mo – 1,65 мг/кг, Cu – 69 мг/кг, Cr – 72 мг/кг, Mn – 1857 мг/кг).

Сопоставление концентраций тяжелых металлов в прибрежных литоральных осадках вниз по течению р. Волги указывает на их резкий контраст на разных участках водохранилища. При этом выделяются максимумы (аномалии) накопления металлов в донных отложениях в районах г. Твери и г. Конакова.

Результаты изучения накопления металлов в донных отложениях р. Волги в глубоководных пробах от Твери до Ивановской плотины свидетельствует о более высоких концентрациях всех элементов по сравнению с литоральными комплексами. Вероятно, это обусловлено различиями процессов формирования грунтов и особенностями их механического состава.

Глубоководные отложения имеют обычно более тяжелый гранулометрический состав, по сравнению с открытыми литоральными. Кроме того, водный поток реки в центральной части водохранилища направлен в сторону больших глубин, что обеспечивает транспортировку основной массы загрязненных вод, взвесей и микроэлементов. При этом тонкодисперсные фракции глубоководных участков поглощают и удерживают значительное количество тяжелых металлов. Благоприятные условия для осаждения и заиления дна обеспечивают высокую степень аккумуляции всех металлов. В грунтах этих участков в 1,5 раза больше кадмия, свинца, кобальта, молибдена, хрома и ванадия; в 2–4 раза больше цинка, никеля и меди по сравнению со средними показателями для Верхней Волги.

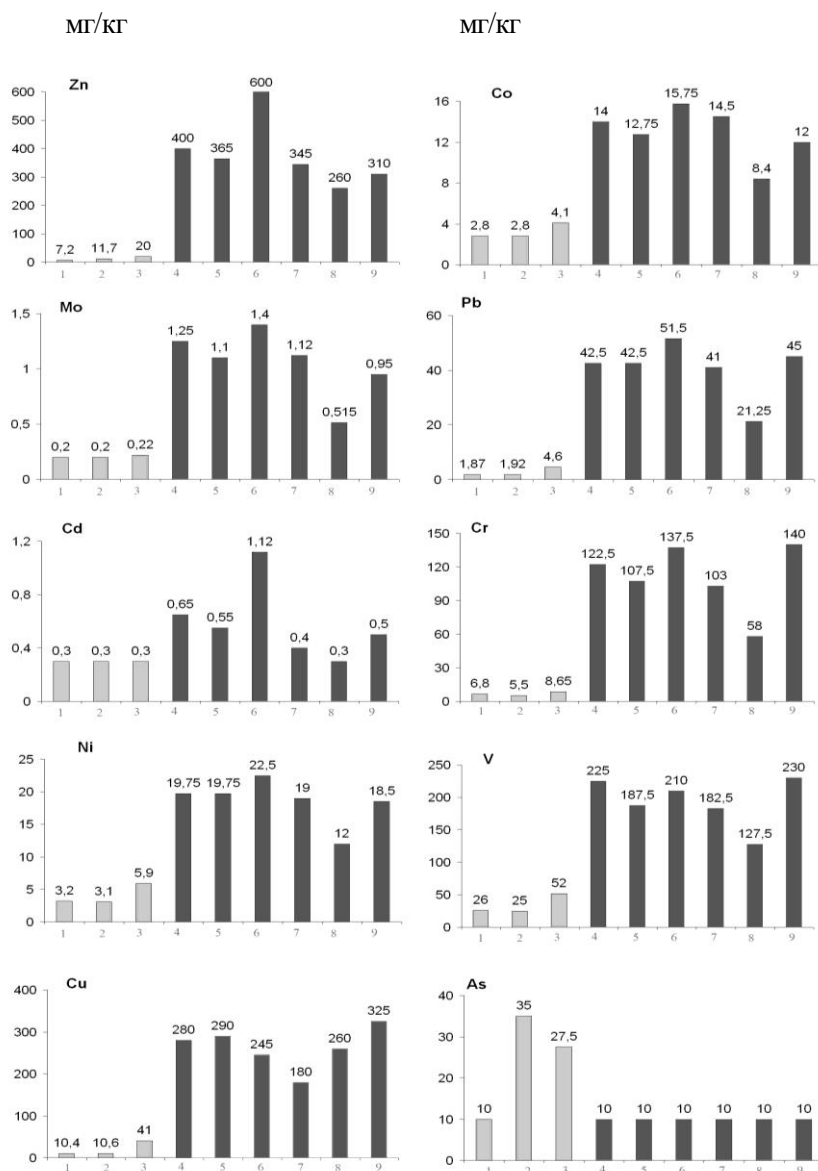


Рис. 1. Содержание тяжелых металлов (мг/кг) в пробах донных отложений Иваньковского водохранилища

Наименьшей аккумулятивной способностью обладают открытые эрозионные мелководья. Они обеднены микроэлементами (среднее содержание Cd в донных отложениях – 0,125 мг/кг, Pb – 14,4 мг/кг, Zn – 46,5 мг/кг, Co – 9,0 мг/кг, Ni – 7,1 мг/кг, Mo – 0,85 мг/кг, Cu – 17,0 мг/кг, Cr – 24,0 мг/кг, V – 60 мг/кг, Mn – 607 мг/кг), что связано с влиянием высокой гидродинамической активности водной массы,

вымыванием тонкодисперсных частиц, преобладанием песчаных фракций и окислительной геохимической обстановкой в грунтовом комплексе.

Среднее положение по содержанию тяжелых металлов в донных отложениях занимают биогенно-аккумулятивные комплексы литоральной зоны по заливам. В грунтах этих комплексов концентрация металлов по большинству элементов выше, чем в среднем для Иваньковского водохранилища и существенно больше по сравнению с эрозионными мелководьями (Co в 1,3 раза, Pb и Cd в 1,5 раза, Mo, Cr и V в 2 раза, Ni и Cu в 2,5–3 раза).

Оценка уровня загрязнения донных отложений Иваньковского водохранилища проводилась на основе сравнения с фоновыми показателями их содержания в донных отложениях Верхней Волги. Наиболее значительно превышение над естественным фоном по Zn (K=4), Mn (K= 2,5), Cr (K=1,9), Cd и Co (K = 1,82), Ni (K = 1,77), V (K = 1,6). Загрязнение донных осадков медью (K = 1,1) и Pb (1,04) может оцениваться как слабое.

В таблице 1. представлены ряды накопления тяжелых металлов в растительности реки Волги.

Таблица 1
Ряды накопления тяжелых металлов в водных растениях

Сильное зарастание воздушно-водной растительностью	Mn > Zn > Co > Ni > Pb > Cr > Cu > Cd 23,6 14,6 5,8 3,48 2,8 2,8 2,6 0,16
Умеренное зарастание плавающей и погруженной растительностью	Mn > Zn > Ni > Co > Pb > Cu > Cr > Cd 56 34 5,7 5,6 4,1 2,75 2,4 0,15
Слабое зарастание погруженной растительностью	Mn > Zn > Co > Ni > Cu > Pb > Cr > Cd 36 29,7 4,3 3,8 3,7 2,9 2,6 0,12
Среднее содержание ТМ для умеренного и слабого зарастания (растения)	Mn > Zn > Co > Ni > Pb > Cu > Cr > Cd 46 31,8 4,95 4,75 3,5 3,2 2,5 0,135
Среднее содержание ТМ для залива (донные отложения)	Mn > Zn > Cr > Cu > Pb > Ni > Co > Cd 1200 170 57 50-73 22-31 19 12 0,18

Наиболее высокие показатели накопления металлов в растительности аквальных комплексов разной степени зарастания в защищенных участках наблюдаются в местах сброса сточных вод. Максимальные показатели содержания Mn достигают 42–84 мкг/г (в 1,5–2 раза выше среднего), Zn – 29–46 мкг/г (в 1,5–2 раза выше среднего), Ni –

4,8–7,9 мкг/г (в 1,5–2 раза), Cr – 5–5,9 мкг/г (1–2 раза), Pb – 4,5–5,2 мкг/г, (в 1,1–1,2 раза), Co – 3,9–5,2 мкг/г (в 1,2–1,5 раза), Cd – 0,15–0,17 мкг/г (в 1–1,1 раза) (зал. Городня, Мошковичский, Федоровский, Видогощи).

Донные отложения Верхней Волги, имеющие различное происхождение, по-разному концентрируют металлы. Тяжелые металлы обладают, как известно, куммулятивной способностью и совместным действием на живые организмы. С этой точки зрения вызывает интерес суммарный показатель загрязнения (СПЗ), определяемый как сумма превышений концентраций химических элементов над природным фоном. По значениям СПЗ выделяют пять уровней загрязнения: 1 – менее 16 (низкий), 2 – 16 – 32 (средний), 3 – 32 – 48 (высокий), 4 – 48 – 64 (очень высокий), 5 – 54–80 (чрезвычайно высокий).

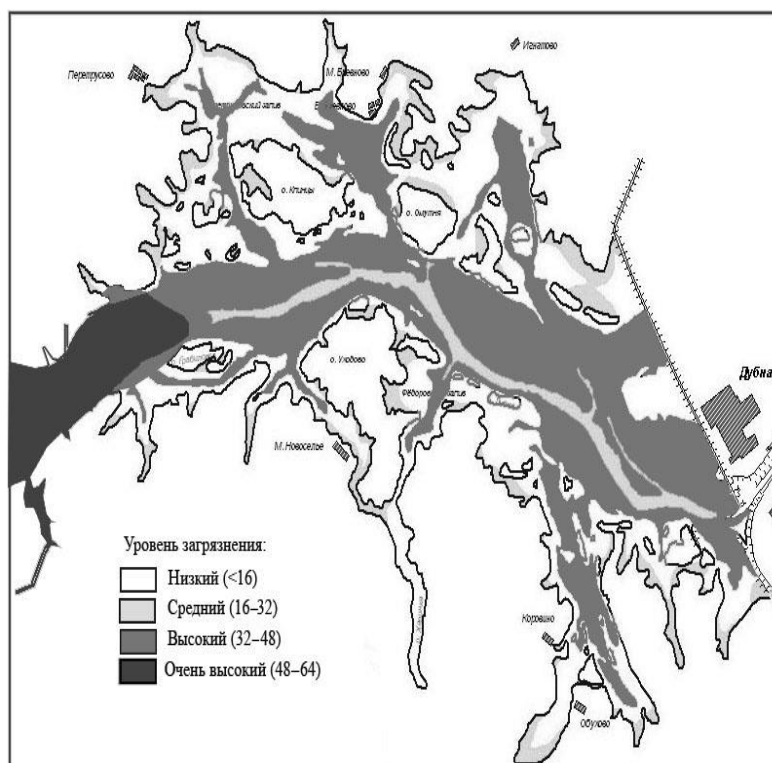


Рис. 2. Тяжелые металлы в донных отложениях Иваньковского плеса (суммарный показатель загрязнения)

Средний суммарный показатель загрязнения для донных отложений Волги (ниже г.Твери), рассчитанный по 10-ти элементам, составляет – $\Sigma_{10} = 18,01$. Таким образом, донные отложения на участке от Твери до плотины относятся преимущественно к уровню среднезагрязненных, а донные осадки Шошинского плеса – к уровню слабозагрязненных. Относительно высокие СПЗ отмечены в заливах,

находящихся под активным антропогенным прессом ($\Sigma_{10} = 24,7$ – среднее загрязнение) и пелагиально-профундальных долинных террас ($\Sigma_{10} = 35,0$ – высокое загрязнение). Несколько меньше суммарные показатели в русловых и литоральных защищенных заливах ($\Sigma_{10} = 18,3$ – $18,7$ – среднее загрязнение), в условиях развития водной растительности преобладает слабое загрязнение грунтов ($\Sigma_{10} = 15,3$ – $16,6$). Минимальный уровень загрязнения по суммарному показателю характерен для грунтов открытых мелководий ($\Sigma_{10} = 10,2$).

Наиболее опасные техногенные аномалии загрязнения располагаются в пелагиальных террасных участках ($\Sigma_{10} = 56,7$ – очень высокое загрязнение) и защищенной литорали ($\Sigma_{10} = 22,4$ – средний уровень загрязнения) приплотинного плеса (рис.2).

Аномалии в донных отложениях полиэлементарны. В них доминируют халькофильные элементы (цинк и медь).

Значение суммарного показателя концентрации тяжелых металлов в донных осадках реки изменяется от $\Sigma_{10} = 5$ до 56 (от низкого до очень высокого уровня загрязнения). Ниже по течению Волги с удалением от источников воздействия интенсивность загрязнения снижается, хотя и остается значительной. Следует отметить, что полученные суммарные показатели загрязнения в несколько раз меньше, соответствующих величин для водоемов Московской области.

Наиболее сильными аккумуляторами тяжелых металлов являются пелагиально-профундальные и защищенные биогенные комплексы. Экологическая обстановка в этих аквальных комплексах неблагоприятна, в них идет активное накопление цинка, меди, кадмия и хрома.

Накопление и распределение металлов связаны с их миграционной способностью, во многом определяемой окислительно-восстановительным режимом и реакцией среды. Окислительный режим и кислая реакция способствуют миграции катионогенных элементов (Mn, Zn, Pb, Cd, Ni, Co) в условиях открытых эрозионных аквальных комплексов реки Волги. Восстановительная среда и слабощелочной режим пелагиально-профундальных и биогенных литоральных комплексов обеспечивают закрепление в осадках катионогенных элементов, образуя в ряде случаев аномальные зоны. На защищенных мелководных участках и в условиях профундали за счет роста содержания гумуса, подщелачивания среды в зоне погруженных растений в верхних горизонтах отложений накапливаются преимущественно катионогенные элементы (цинк, медь, кобальт, свинец, кадмий, молибден, марганец), анионогенные элементы переходят в раствор в восстановительной щелочной среде и мигрируют.

Сопоставление концентраций металлов в донных отложениях по направлению вниз по течению Волги от г.Твери в пределах Тверской области свидетельствует о резком контрасте содержания микроэлементов в речных осадках. При этом выделяются ареалы донных отложений с высокой аккумулятивной способностью тяжелых металлов в районе Твери и Конаково. Их максимальное накопление в пробах отмечено в приплотинном участке. Такое явление связано не только со значительным объемом сточных вод в этом районе, но и с большими глубинами, замедлением скорости течения, которые и определяют высокую седиментационную активность взвешенного материала. Рассчитанный нами суммарный показатель загрязнения показывает средний уровень загрязнения донных отложений реки Волги. Наиболее опасные техногенные ареалы загрязнения донных отложений выявлены в заливах, находящихся в условиях антропогенного пресса и на глубоководных участках приплотинного плеса.

Список литературы

1. Манихин В.И., Никаноров А.М. Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеоздат. 2001. 182 с.
2. Касимов Н.С. Эколого-геохимическая оценка состояния городов // Экогеохимия городских ландшафтов. М.: Наука. 1995. С. 20-37.
3. Янин Е.П. Полихлорированные бифенилы в окружающей среде. М.: Диалог-МГУ. 1997. 35 с.
4. Тихомиров О.А. Аквальные комплексы как объект геоэкологического исследования. Тверь: Изд-во ТвГУ. 2003. 106 с.
5. Тихомиров О.А. Динамика аквальных комплексов равнинных водохранилищ. Тверь: Изд-во ТвГУ. 2008. 308 с.
6. Тихомиров О.А. Формирование, динамика и экологическое состояние аквальных комплексов равнинных водохранилищ. Автореф. дис...д-ра. геогр. наук. М.: 2011. 44 с.
7. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды в Тверской области в 2017 и 2018 гг.// Мин-во прир. ресурсов и экологии. Тверь: 2019. 176 с.
8. Левченко Л.П. Геолого-экологические исследования и картографирование территории Тверской области в масштабе 1:500000 // Эколого-медицинские аспекты состояния здоровья и среды обитания населения Тверской области и г.Твери. Тверь, 1999.
9. Бреховских В.Ф., Волкова З.В., Кочарян А.Г. Тяжелые металлы в донных отложениях и высшей водной растительности Ивановского водохранилища // Водные ресурсы. – 2001. Т. 28, № 4. С. 441–447.

Об авторах:

ТИХОМИРОВ Олег Алексеевич – доктор географических наук, заведующий кафедрой физической географии и экологии Тверской государственной университет, e-mail: tikhomirova@mail.ru

СЕРДИТОВА Наталья Евгеньевна – доктор географических наук, профессор, проректор Тверского государственного университета, по учебной и воспитательной работе, e-mail: Serditova.ne@tversu.ru

ACCUMULATION OF HEAVY METALS IN BOTTOM SEDIMENTS OF THE VOLGA RIVER

O.A. Tikhomirov, N.E. Serditova

Tver State University, Tver

The article deals with the accumulation of heavy metals in the bottom sediments of the Volga River within the Tver region. The main sources of pollutants are analyzed. The characteristics of the concentrations of heavy metals in water and bottom sediments are given. An ecological and geochemical assessment of the state of bottom soils of the Upper Volga and Ivankovskoye reservoir is given.

Keywords: *heavy metals, bottom sediments, accumulation, ecological and geochemical assessment, reservoir*