

Таблица 5

Влияние озонной обработки на адсорбционную способность металлов из природной воды

	$C_{Cu}$ , мг/л		$C_{Pb}$ , мг/л		$C_{Cd}$ , мг/л	
	до озонирования	после озонирования	до озонирования	после озонирования	до озонирования	после озонирования
+ ГАКС	0,59	0,03	0,24	0,04	0,004	0,002
+ КУ-2	0,13	0,03	0,09	0,07	0,006	0
+ АВ-17	0,21	0,01	0,08	0,06	0,004	0,004

Таким образом, концентрации всех основных примесей удастся снизить до допустимых пределов, безопасных для здоровья человека.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Воронцова Н. В., Шиблева Т. Г., Кузнецова Е. В. Озонирование как один из этапов очистки воды из реки Туры // Вестник ТГУ. 2000. № 3. С. 100–105.
2. Клименко Н. А., Когановский А. М. Развитие исследований в области адсорбции и адсорбционной техники // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 1. С. 30–36.
3. Гончарук В. В., Вакуленко В. Ф., Горчев В. Ф., Захалыко Г. А. Развитие исследований в области окислительных и каталитических методов очистки воды // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 1. С. 113–115.
4. Тарасевич Ю. И. Физико-химические основы и технологии применения природных и модифицированных сорбентов в процессе очистки воды // Химия и технология воды. 1998. Т. 20. № 1. С. 42–49.
5. Гороновский И. Т., Шабловская Г. К., Забарило А. Б. и др. Формы марганца в поверхностных водах и методы их удаления // Химия и технология воды. 1988. Т. 10. № 1. С. 358–360.

**Виктория Григорьевна КАТАНАЕВА** –  
доцент кафедры органической  
и экологической химии химического факультета,  
кандидат химических наук  
**Мария Александровна ГАЗИЗОВА** –  
студентка 5 курса химического факультета  
**Анна Андреевна МАШОШИНА** –  
студентка 5 курса химического факультета  
**Наталья Сергеевна ЛАРИНА** –  
ведущий доцент кафедры органической  
и экологической химии химического факультета,  
кандидат химических наук

УДК 556.555.6

**ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕРА КУЧАК**

**АННОТАЦИЯ.** В работе представлены данные о содержании различных форм тяжелых металлов в донных отложениях оз. Кучак, определены соотношения этих форм, фракционный состав осадков. Изучено влияние различных факторов (тип донных отложений, размеры частиц, содержание органического вещества, окислитель-

но-восстановительные условия) на миграционную способность металлов. Дана оценка экологического состояния водоема по содержанию тяжелых металлов.

The authors present the data on the contents of various forms of heavy metals in ground adjournment of lake Kuchak, a ratio of these forms, and determine the fractional structure of deposits. Influence of various factors (type of ground adjournment, the sizes of particles, the contents of organic substance, oxidation-reduction conditions on migratory ability of metals are investigated. The estimation of an ecological condition of a reservoir according to the contents of heavy metals is given.

Донные отложения играют важную роль в формировании гидрохимического режима и качества вод в водоеме. В зависимости от условий, сложившихся в водоеме, они являются либо источником поступления химических соединений в толщу воды, либо их аккумулятором.

Решение ряда первоочередных водохозяйственных задач, в том числе прогноз качества воды с целью его контроля и регулирования, разработка мероприятий по снижению загрязнения поверхностных вод, не может быть осуществимо без учета степени загрязнения донных отложений и оценки вторичного потока из донных отложений в воду. Большое значение имеет форма нахождения металла, поскольку от этого во многом зависит степень его миграционной способности и, как следствие, уровень загрязнения природных вод токсичными и высокотоксичными соединениями [1].

Формирование донных отложений – процесс многофакторный, определяемый соотношением аллохтонных и автохтонных источников поступления седиментационного материала, его транспортом, переработкой и осаждением в водоеме, обусловленным гидрологическим режимом (уровненным, скоростным, ветро-волновым) и режимом регулирования.

Целью данной работы является изучение форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях оз. Кучак, оценка их миграционной способности, а также направленность процессов сорбции и десорбции тяжелых металлов на границе раздела «донные отложения – вода».

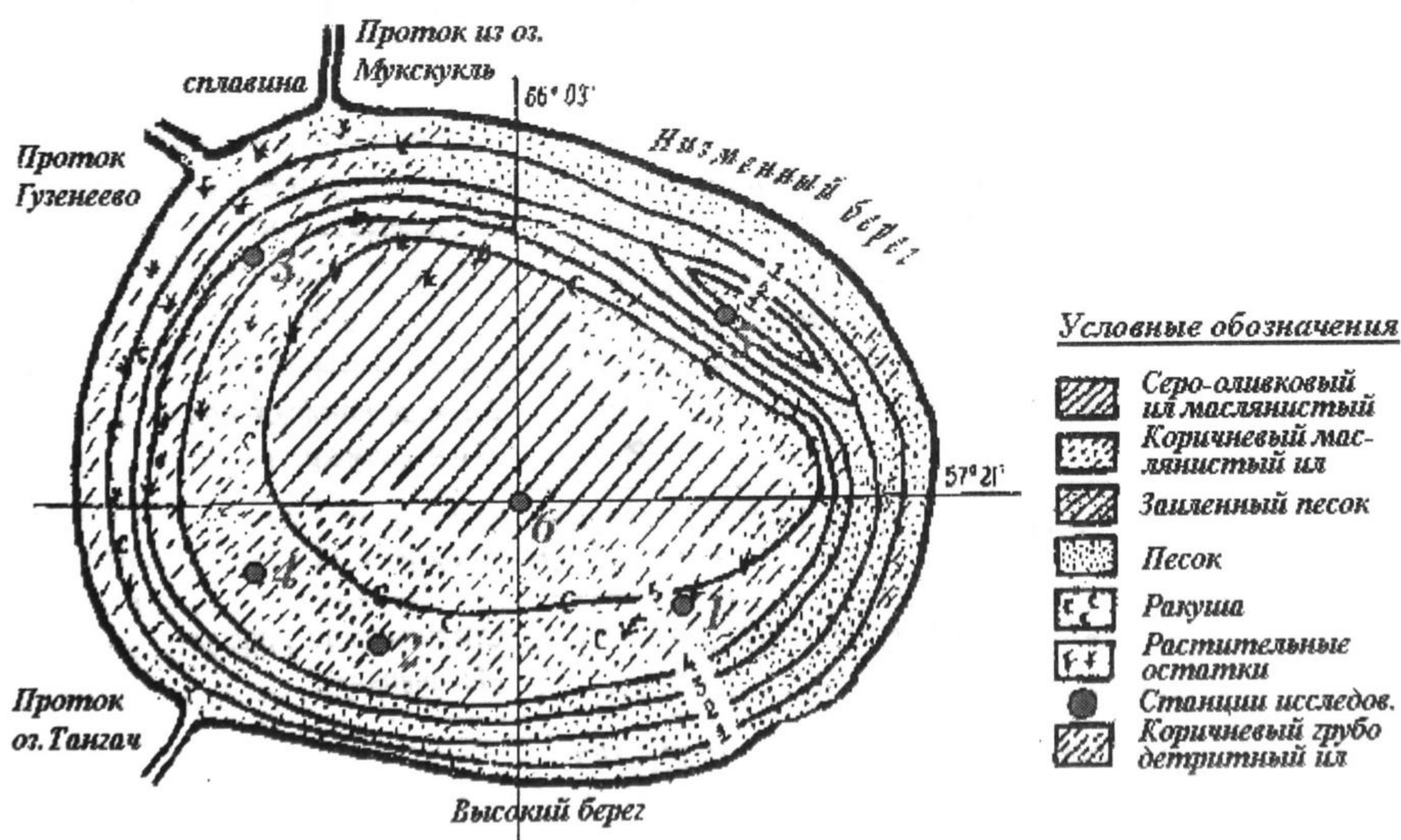


Рис. 1. Схема отбора проб донных отложений оз. Кучак

Основные источники материала оз. Кучак – сток с водосборной площади, размыв берегов и дна, развитие планктона, бентоса и высшей водной растительности. Большая степень зарастания озера играет двойную роль в образовании осадков. С одной стороны, высшая водная растительность способствует задержанию взвешенного вещества и повышению в нем доли органического вещества, с другой – служит субстратом для развития обильного и разнообразного бентоса.

Поступающее в озеро из различных источников взвешенное вещество, подверженное воздействию внутриводоемных процессов, существенно трансформируется, проходит сортировку по гидравлической крупности, оседает и формирует участки с различными типами донных отложений, характеризующимися определенными водно-физическими свойствами, гранулометрическим и химическим составом.

На оз. Кучак были выбраны 6 станций отбора гидрохимических проб с учетом типа донных отложений. На рис. 1 представлена схема отбора проб донных отложений.

Донные отложения отбирали в соответствии с требованиями ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность» [2] с помощью дночерпателя Петерсена. Отбор проб придонной воды проводили в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05-85 «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков» [3] при помощи батометра Руттнера. Отбор проб придонной воды производился на тех же станциях, что и отбор проб донных отложений.

Иловые воды извлекали из отобранных проб донных отложений по унифицированной методике Коновалова, Манихина [4]. В связи со значительным содержанием соединений тяжелых металлов в коллоидной форме, полученные растворы подвергали ультрафильтрации центрифугированием.

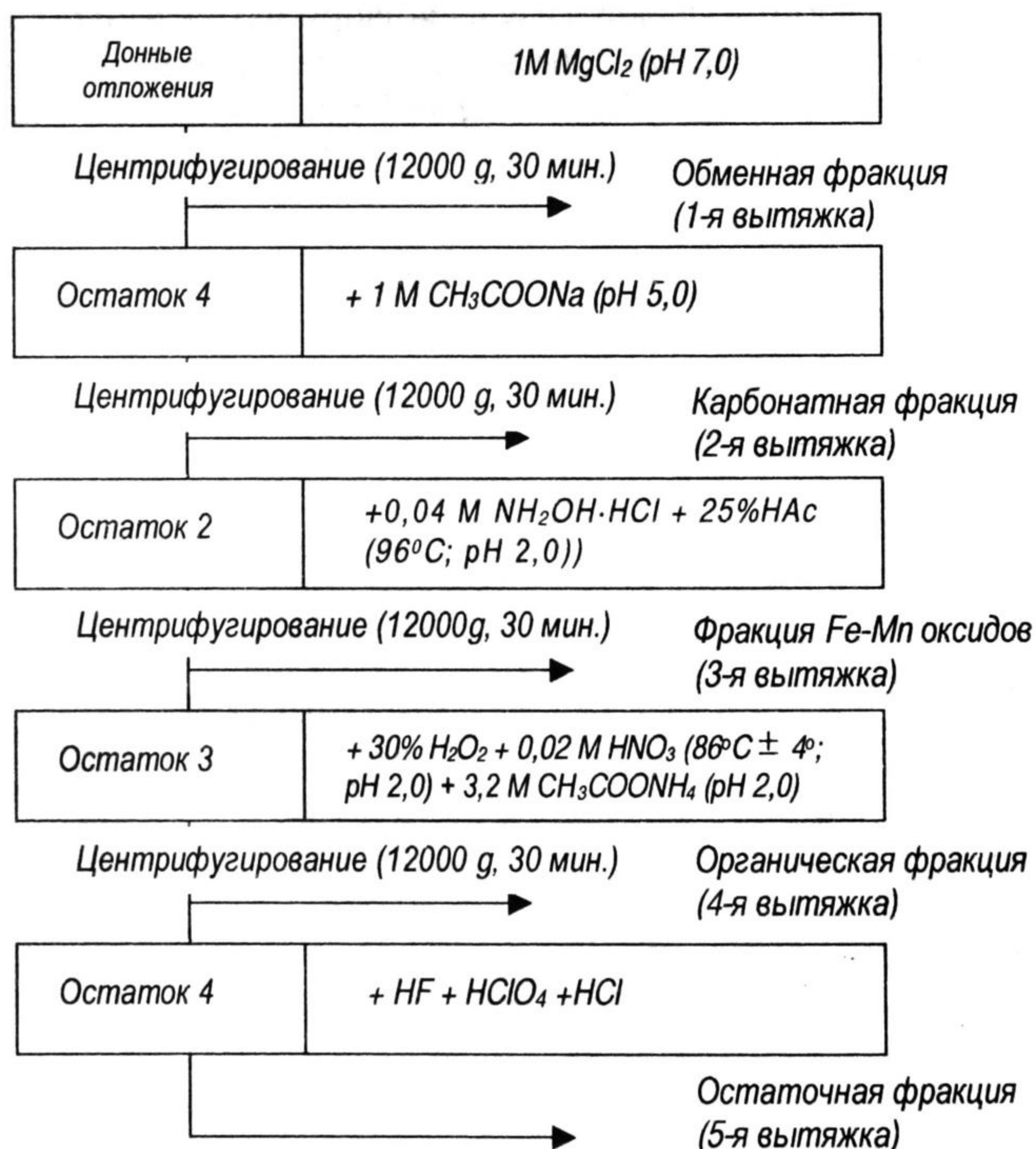


Рис. 2. Схема последовательной пятиступенчатой экстракции фракций тяжелых металлов

Определение гранулометрического состава проводили седиментационным методом и методом спектра мутности; физико-химических параметров и химического состава донных отложений, а также состава придонных и иловых вод – по стандартным методикам; содержание тяжелых металлов – атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией пробы с применением спектрофотометра «Спираль-17».

Схема последовательной пятиступенчатой экстракции различных форм тяжелых металлов в донных отложениях приведена на рис. 2.

Донные отложения оз. Кучак представлены илами, заиленными песками и песками. Литораль, шириной 50–350 м, покрыта чистым и частично заиленным песком. Западная и северо-западная прибрежная часть дна озера покрыта коричневыми илами с примесью растительных остатков и ракуши. Вся центральная часть озера с глубинами более 5 м устлана хорошо переработанным, местами маслянистым, илом оливкового цвета.

Сведения о гранулометрическом составе донных отложений дают возможность оценить сорбционную емкость донных отложений, а также лежат в основе классификации типа отложений. При изучении гранулометрического состава донных отложений наибольшее внимание уделяется содержанию пелитовой (частицы размером 0,01 мм) фракции, так как именно с ней связывают поглонительную способность отложений [5]. Гранулометрический состав представлен на рис. 3.

Наиболее крупными частицами обладают пески и заиленные пески: для них характерны частицы с размерами 0,05–0,1 и 0,1–0,25 мм. Поскольку частицы размером 0,05 мм и более поглонительной способностью не обладают, то сорбционная способность данных типов донных отложений невелика.

В коричневом маслянистом и серо-оливковом илах преобладает фракция 0,01–0,05 мм, в значительном количестве (36%) в них присутствует пелитовая фракция (0,01 мм), т. е. данные типы донных отложений обладают наибольшей поглонительной способностью по сравнению с другими. Коричневый грубодетритный ил характеризуется преобладанием частиц с размерами 0,005–0,05 и 0,1–0,25 мм. Такая разница связана с нестабильностью гидродинамических процессов в оз. Кучак, которые определяют сортировку частиц по гидравлической крупности.

Гранулометрический анализ проб донных отложений оз. Кучак показал, что в наиболее дисперсной пелитовой фракции содержится от 10 до 35% частиц при среднем содержании 22%. На диаграмме (рис. 4) показано, что наименьшие размеры частиц характерны для серо-оливкового и коричневого маслянистого илов. При взмучивании донных отложений данного типа в результате ветрового волнения, дрейфовых течений или других факторов в придонном слое образуется устойчивая коллоидная взвесь, которая забивает жабры рыб и тем самым приводит к их гибели. Достаточно крупные частицы, характерные для песка, заиленного песка, коричневого грубодетритного ила, при взмучивании оседают достаточно быстро, не образуя устойчивой взвеси.

Зольность и потери при прокаливании донных отложений характеризуют содержание валового органического вещества, в формировании которого активную роль играют водная флора и фауна и трансформация которого в свою очередь приводит к возврату биогенных элементов в водные массы [6]. Органическое вещество донных отложений обладает большой поглонительной способностью, следовательно, значительное содержание его в донных отложениях, обеспечивает большую способность донных отложений накапливать химические элементы [1].

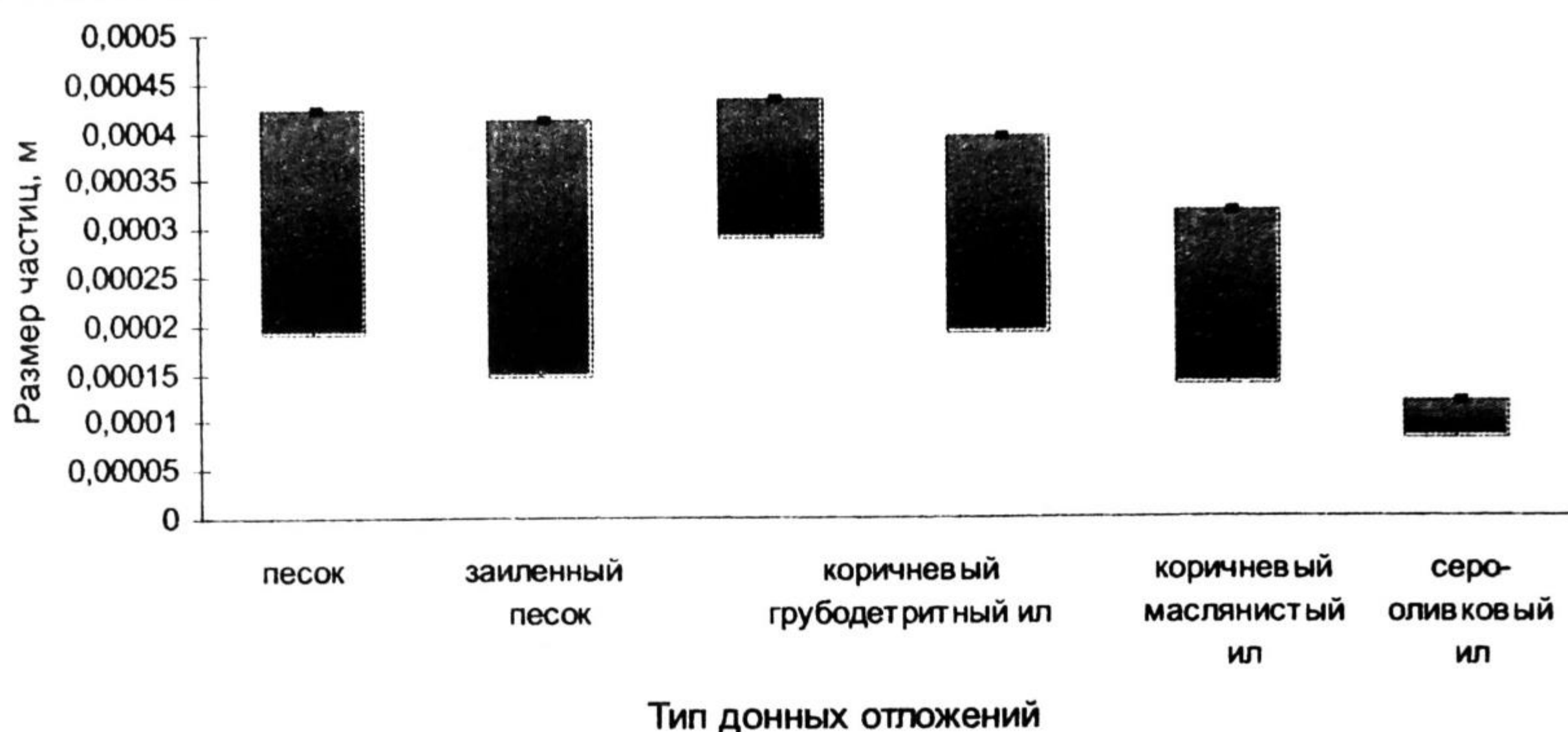


Рис. 3. Размеры частиц в различных типах донных отложений оз. Кучак

В песке береговой отмели потери при прокаливании составляют 0,96%, в заиленном песке – 3%, в коричневых грубодетритных илах – 15–19%. Наибольшие потери при прокаливании, достигающие 32–40%, отмечены в серо-оливковом и коричневом маслянистом илах соответственно.

Согласно классификации донных отложений по содержанию органического вещества и пелитовых частиц (классификация В. П. Курдина [цит. по 5]), коричневый маслянистый ил, занимающий западную и северо-западную части озера, и серо-оливковый ил, занимающий центральную часть озера, относятся к глинистому типу неорганической группы. Площадь залегания этих илов достаточно велика и, как следствие, велико их значение в процессах очищения водоема от соединений тяжелых металлов, а также в общем балансе органического вещества и биогенных элементов.

При определении содержания тяжелых металлов используют различные методики для их извлечения из образцов. Определяют валовое содержание, содержание кислоторастворимых, подвижных и водорастворимых форм. Валовое содержание дает представление лишь о запасах того или иного металла, но не характеризует степень его участия в круговороте, в процессах вторичного загрязнения. В связи с этим большой интерес представляет распределение кислоторастворимой, подвижной и водорастворимой форм тяжелых металлов.

Таблица 1

Общая концентрация химических элементов в донных отложениях оз. Кучак (млн<sup>-1</sup>)

Тип донных отложений	Содержание элемента, млн <sup>-1</sup>			
	Cu	Zn	Pb	Cd
Песок	4,6±0,9	39,0±9,4	9,9±3,2	0,09±0,04
Заиленный песок	6,0±1,1	48,4±11,6	13,4±4,3	0,22±0,09
Коричневый грубодетритный ил	9,3±2,1	61,2±13,2	20,6±6,7	1,05±0,44
Коричневый маслянистый ил	13,1±2,5	88,3±21,2	30,7±9,8	1,25±0,50
Серо-оливковый ил	13,6±2,6	94,2±22,6	30,2±9,7	1,42±0,57
$\bar{X}$ , млн <sup>-1</sup>	9,3	65,4	21,0	0,86
$\sigma$ , млн <sup>-1</sup>	3,6	21,8	8,5	0,57
$C_v$	0,36	0,33	0,40	0,66
$\bar{X} + 2\sigma$ , млн <sup>-1</sup>	16,5	109	38,0	2,0

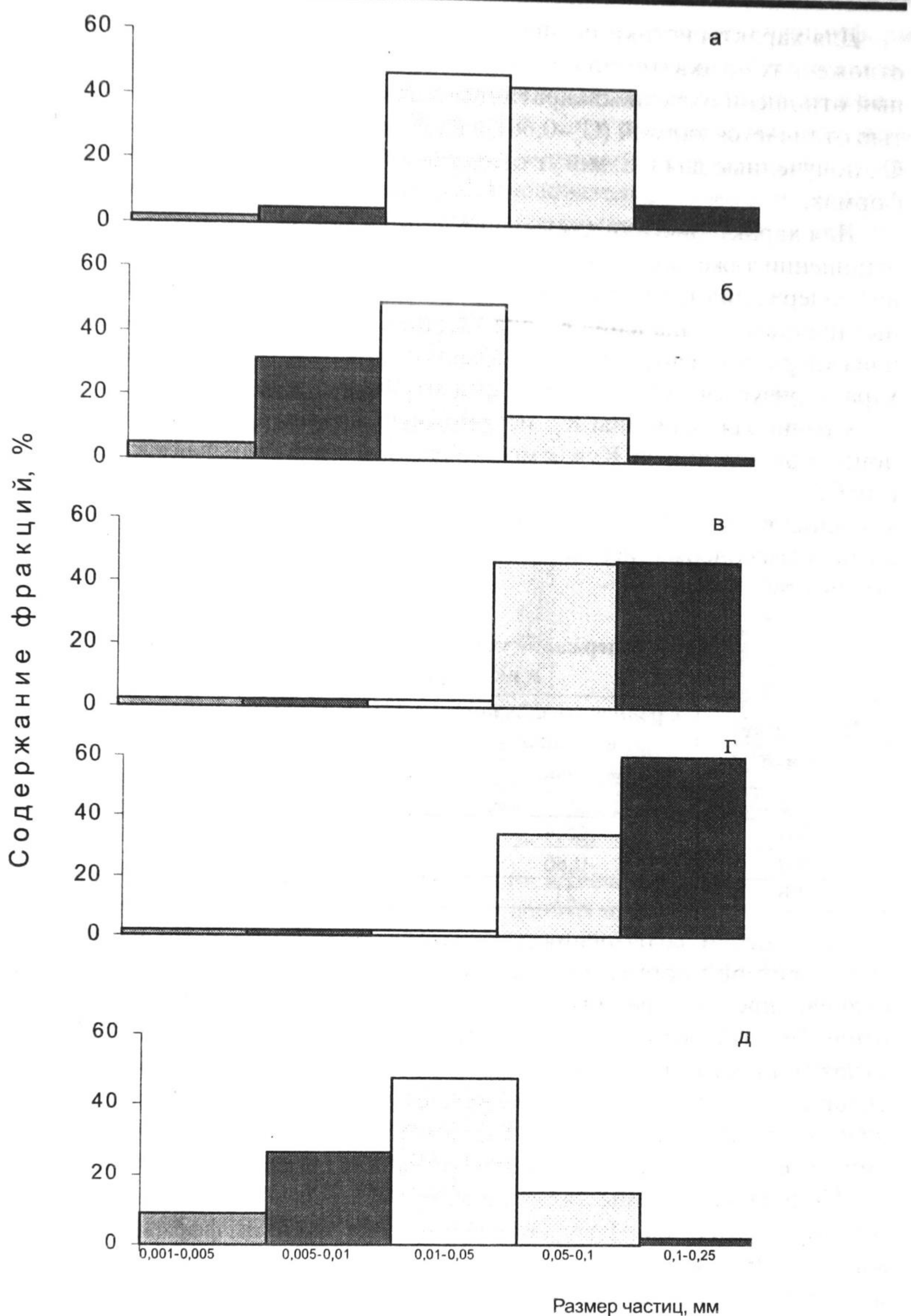


Рис. 4. Диаграмма гранулометрического состава донных отложений оз. Кучак (а – коричневый грубодетритный ил; б – коричневый маслянистый ил; в – заиленный песок; г – песок; д – серо-оливковый ил)

Общее содержание тяжелых металлов оценивали в кислотной вытяжке. Результаты определений представлены в таблице 1. Содержание тяжелых металлов в различных типах донных отложений хорошо согласуется с результатами гранулометрического состава и содержанием органического вещества в отложениях оз. Кучак. Наиболее обогащены тяжелыми металлами мелкодисперсные илы с содержанием пелитовой фракции более 30% и с высоким содержанием органического вещества. Грубодисперсные илы содержат в 1,5–2 раза меньше тяжелых металлов, чем мелкодисперсные.

Для характеристики распределения содержания тяжелых металлов в донных отложениях по акватории использовался коэффициент вариации  $C_v$  (табл. 1), равный отношению среднеквадратичного отклонения к  $\bar{X}$ . Наибольшей изменчивостью отличается кадмий ( $C_v=0,66$ ), а наименьшей – медь и цинк. Большие значения  $C_v$ , полученные для Cd, могут свидетельствовать о его присутствии в нескольких формах.

Для характеристики аккумулярующих свойств донных отложений водоема в отношении тяжелых металлов рассчитывали кларк концентрации ( $K_k$ ) – отношение содержания того или иного элемента в осадке к кларкам элементов в осадочных породах [7]. Значения  $K_k$  для каждого элемента приведены в таблице 2. Величина кларка концентрации показывает, что местный геохимический фон отложений характеризуется избыточными концентрациями кадмия, свинца.

Сравнивая величины  $K_k$ , исследуемые элементы по степени обогащения ими донных отложений оз. Кучак можно расположить в убывающей последовательности:  $Cd > Pb > Zn > Cu$ . Это свидетельствует о неидентичности условий осадконакопления в озере. Так, мелкодисперсный серо-оливковый ил характеризуется повышенным содержанием всех элементов, тогда как пески содержат небольшие их количества.

Таблица 2

Среднее содержание металлов в донных отложениях оз. Кучак  
и их кларки концентрации

Химический элемент	Среднее содержание в донных отложениях, млн <sup>-1</sup>	Содержание тяжелых металлов в осадочных породах (кларки), млн <sup>-1</sup>	$K_k$
Cu	9,3	57	0,16
Zn	65,4	80	0,82
Cd	0,86	0,3	2,9
Pb	21	20	1,1

Для оценки загрязнения донных отложений тяжелыми металлами использовался критерий нормы концентраций  $\bar{X} + 2\sigma$ , согласно которому концентрации, отличающиеся от средних более чем на удвоенное значение стандартного отклонения  $2\sigma$ , относятся к загрязняющим [7]. Из таблицы 1 видно, что ни в одном из отложений концентрации исследованных элементов не превысили этого критерия. Однако концентрации тяжелых металлов в серо-оливковом иле достаточно близки к значению  $\bar{X} + 2\sigma$ , т. е. данный тип отложений достаточно насыщен соединениями тяжелых металлов и его поглотительная способность близка к пределу.

Подвижные формы тяжелых металлов извлекались аммонийным буферным раствором с pH=4,8. Извлекаемые этим экстрагентом формы являются доступными для гидробионтов и растений, при этом считается, что в этот раствор из донных отложений переходят все доступные формы цинка и меди [1]. Указанным способом были исследованы содержания подвижных форм меди, цинка, свинца, кадмия в донных отложениях оз. Кучак.

Водорастворимая часть тяжелых металлов обычно мала по сравнению с их валовым содержанием в твердой фазе (обычно это проценты или доли процента), и лишь в редких случаях, для отдельных элементов, она достигает 10–20%. Но это наиболее реакционно-способная часть тяжелых металлов в донных отложениях, так как она в первую очередь вступает в обмен с водной массой, определяя уровень содержания тяжелых металлов в воде, а в ряде случаев – степень загрязнения ими воды [1].

Соотношение различных форм металлов представлено на диаграмме (рис. 5).

**Медь.** Распределение подвижных форм меди между различными типами отложений существенно различается (рис. 5). Прослеживается четкая связь между со-

держанием органического вещества в донных отложениях и долей подвижных форм меди от общего ее содержания<sup>1</sup>. Наименьшая доля подвижных форм меди характерна для коричневого маслянистого и серо-оливкового илов, в которых содержание органического вещества составляет более 30%. Это связано с тем, что медь образует достаточно устойчивые комплексы с гуминовыми и фульвокислотами, что значительно понижает ее подвижность [8]. Следовательно, высокая доля подвижной меди в песке и заиленном песке связана с низким содержанием органического вещества.

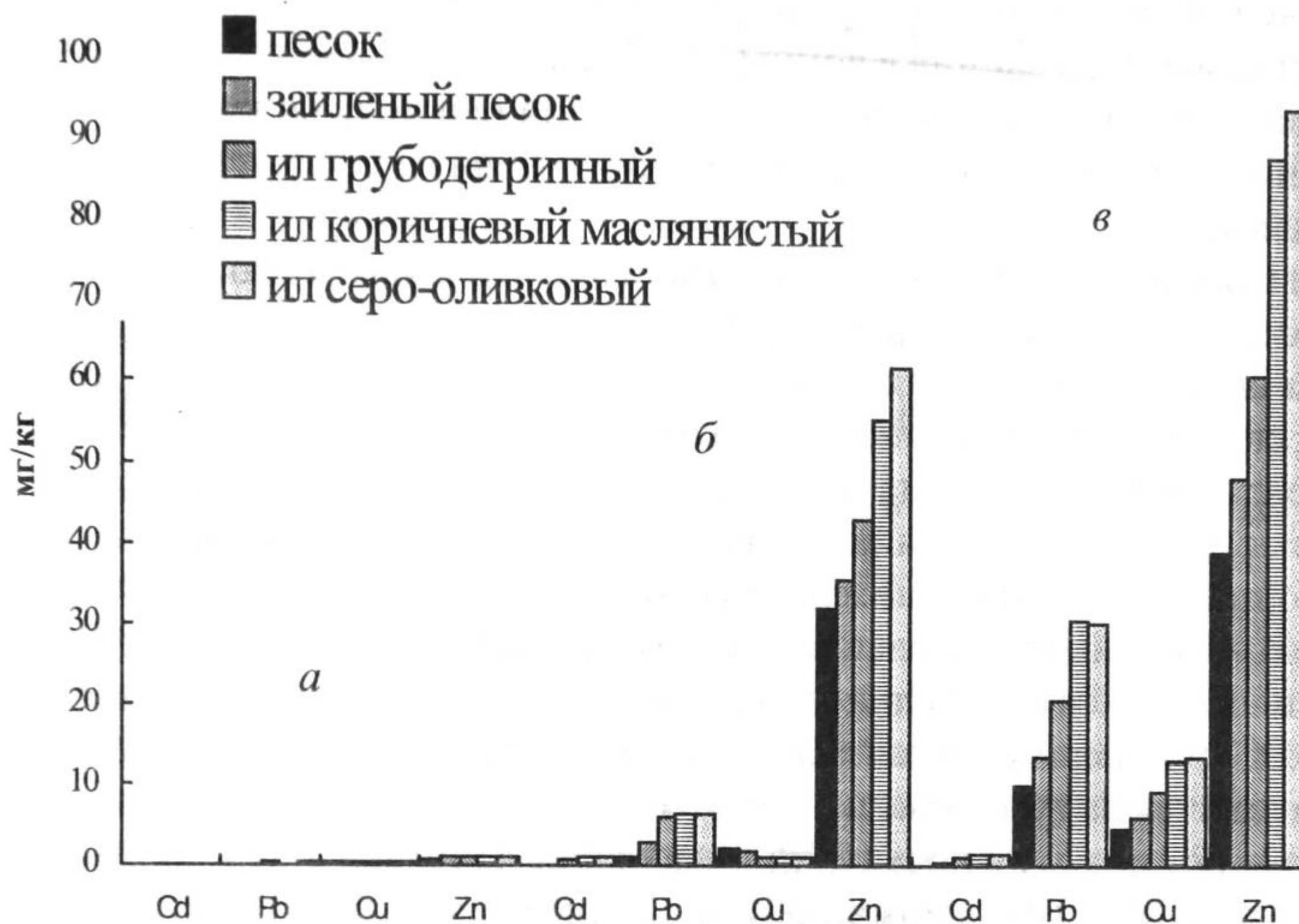


Рис. 5. Содержание водорастворимых (а), подвижных (б) и кислоторастворимых (в) форм тяжелых металлов в различных типах донных отложений

Водной вытяжкой извлекается примерно 3–4% меди от общего ее содержания в донных отложениях (рис. 5). Так как медь в донных отложениях преимущественно связывается органическим веществом, а в песке его содержание составляет менее 1%, то возрастает доля ее водорастворимых форм. В песке оз. Кучак доля водорастворимой меди составляет 5% от общего.

Наименьшая доля водорастворимой меди (в процентах от общего) характерна для илов, содержащих большое количество органического вещества – 2%. Абсолютное содержание меди достигает достаточно больших величин, что говорит о возможности загрязнения придонного слоя воды медью.

**Цинк.** В донных отложениях оз. Кучак содержатся значительные количества подвижных форм цинка, доля подвижного цинка составляет свыше 60% для мелкодисперсных илов и свыше 70% для песков и песчанистых илов (рис. 5). Как известно, цинк образует менее прочные комплексы с природными органическими лигандами, чем медь [8], поэтому доля подвижного цинка мало зависит от степени заиления донных отложений. Различия содержания подвижных форм цинка в донных отложениях разного гранулометрического состава также незначительны. Одним из возможных объяснений высокой доли подвижного цинка является образование достаточно прочных комплексов с  $\text{NH}_4^+$ , при котором освобождается цинк, сорбированный гидроксидом железа [1]. Из этого следует, что в донных отложениях оз. Кучак основная масса цинка должна быть связана с гидроксидами железа и марганца.

<sup>1</sup> Для меди и других исследованных элементов за общее содержание принята концентрация элемента, извлекаемая кислотной вытяжкой.



Водорастворимая форма цинка для донных отложений оз. Кучак не превышает 1–2% от общего содержания (рис. 5). Отсюда следует, что основная масса цинка достаточно прочно связана в отложениях. При этом абсолютное содержание водорастворимого цинка достигает больших значений (ст. 1–1,17млн<sup>1</sup>), что свидетельствует о возможности загрязнения придонного слоя воды соединениями цинка.

*Свинец.* Формы нахождения свинца в донных отложениях водоемов замедленного стока мало изучены, поэтому объяснить различие доли подвижных форм свинца в отложениях разного типа представляется весьма затруднительным. Наибольшая доля подвижного свинца в донных отложениях оз. Кучак характерна для илов, наименьшая – для песка (рис. 5). Однако различие в доле содержания подвижных форм данного элемента в отложениях разного типа не столь существенно как, например, для меди.

Среди тяжелых металлов свинец имеет самую высокую способность к сорбции на поверхности глинистых частиц [5]. Максимальное содержание водорастворимых форм свинца для донных отложений оз. Кучак, отмеченное в тонкодисперсных илах, связано с содержанием пелитовой фракции более 20%. В целом содержание водорастворимого свинца не превышает 1% от общего, абсолютное значение водорастворимых форм свинца также невелико. Таким образом, выход свинца в водную толщу из донных отложений маловероятен.

*Кадмий.* Особенностью распределения кадмия в отложениях оз. Кучак является наибольшее его относительное содержание (в процентах от общего) в составе подвижных соединений в илах. Среди комплексных соединений кадмия большая часть приходится на гуматные и фульватные, но эти комплексы отличаются малой прочностью [8], поэтому достаточно высока доля подвижного кадмия в илистых отложениях с высоким содержанием органического вещества (более 20%). Различия в распределении доли подвижного кадмия между отложениями различного типа связано с гранулометрическим составом отложений: наибольшее содержание подвижного кадмия характерно для ила с высоким содержанием пелитовой фракции (для коричневого маслянистого ила доля подвижного кадмия составляет 83%, содержание пелитовой фракции – 32%, ППП – 40%), при этом извлекается кадмий сорбированный на поверхности глинистых частиц. Таким образом, гранулометрический состав донных отложений, а также количество органических веществ в илах являются определяющими факторами подвижности кадмия в отложениях.

Относительное содержание водорастворимых форм кадмия максимально в песке и заиленном песке и составляет 3–2% от общего. Это говорит о высокой подвижности кадмия в данных типах отложений. В илах относительное содержание водорастворимых форм не превышает 1%, т. е. кадмий в илистых отложениях связан достаточно прочно. Однако абсолютное значение содержания водорастворимого кадмия достигает значительных величин (ст. 1 и ст. 2), что предполагает возможность миграции его соединений из донных отложений в водную толщу.

Рассмотренные формы металла (кислоторастворимая, подвижная, водорастворимая) характеризуют потенциальную или реальную миграционную способность металлов из донных отложений, но не дают представления о том, в виде каких соединений эти металлы накапливаются в донных отложениях. Частично ответить на этот вопрос можно, используя фракционное разделение металлов с использованием различных экстрагентов (рис. 2). Преобладающим типом донных отложений озера Кучак являются илы, они содержат повышенные концентрации тяжелых металлов, поэтому для исследования форм металлов был выбран один из типов ила: серо-оливковый ил (ст. 6), обладающий наибольшей сорбционной способностью в отношении тяжелых металлов, обусловленной высоким содержанием органических веществ (ППП – 32%) и пелитовой фракции (35%).

Результаты изучения фракционного состава тяжелых металлов представлены на рис. 6.

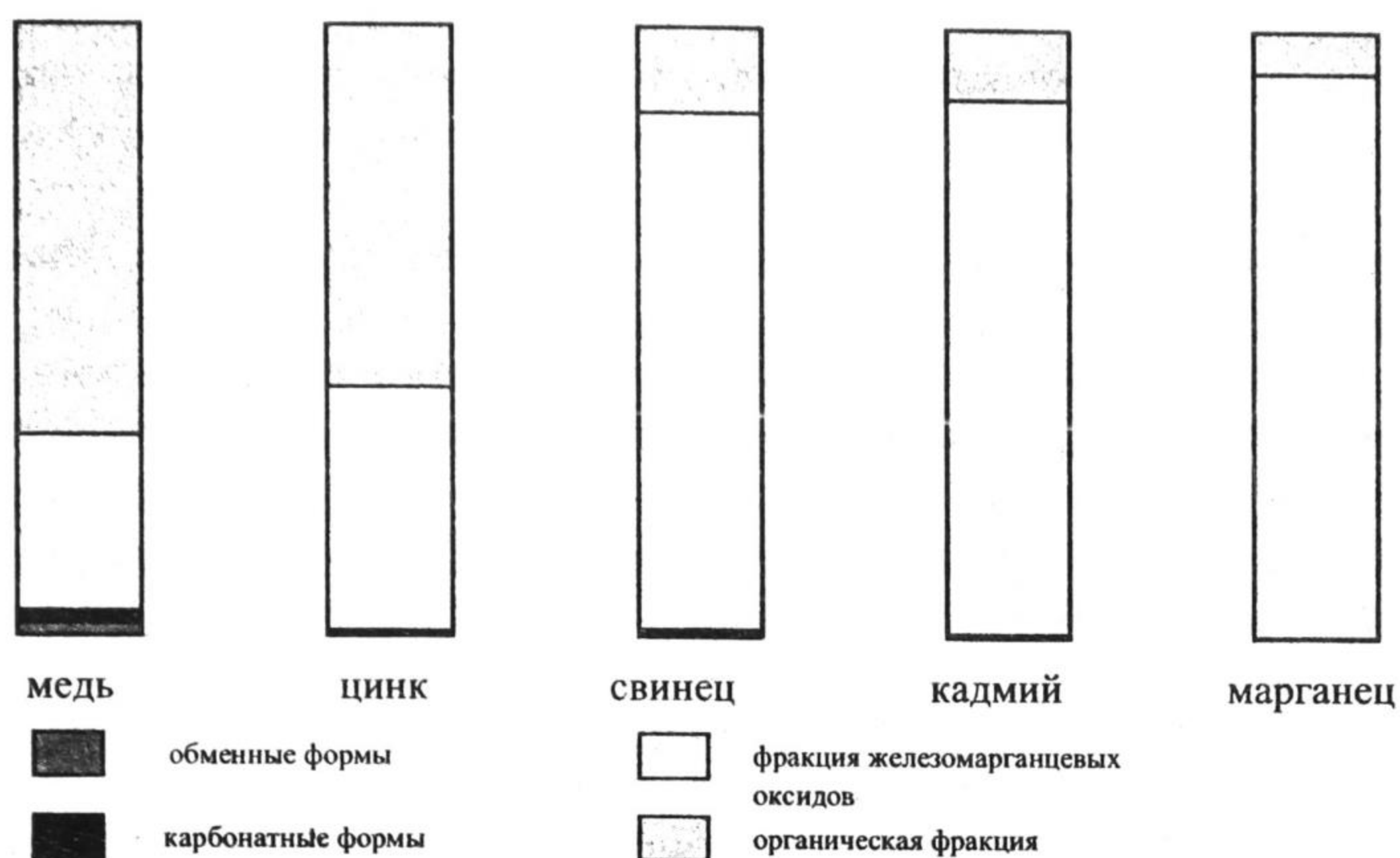


Рис. 6. Фракционное распределение металлов в серо-оливковом иле

Общее содержание меди в серо-оливковом иле составляет  $13,6 \text{ млн}^{-1}$ . В серо-оливковом иле донных отложений оз. Кучак основная часть меди захоронена в виде органических соединений (67%). Содержание мобильных обменных форм составляет 2%, примерно столько же находится в карбонатной форме (2%), что свидетельствует о малой биологической доступности меди. Содержание меди во фракции железомарганцевых оксидов составляет 29% (рис. 6). Такое распределение вполне закономерно, так как медь образует достаточно прочные соединения с природными лигандами, особенно с гуминовыми и фульвокислотами [9].

Общее содержание цинка в серо-оливковом иле составляет  $94,2 \text{ млн}^{-1}$ . Основная часть запасов цинка в серо-оливковом иле связана с органическим веществом (59%). Доля обменных и карбонатных форм мала (0,5% и 0,3% соответственно), что говорит о малой подвижности цинка. В оксидной фракции донных отложений сосредоточено 40,0% запасов цинка (рис. 6).

Общее содержание свинца в серо-оливковом иле составляет  $30,2 \text{ млн}^{-1}$ . Распределение свинца в серо-оливковом иле схоже с распределением цинка, основная масса его также связана с железомарганцевыми оксидами (85%), обменные и карбонатные формы составляют менее 2% (0,5% и 0,6% соответственно). Органическое вещество связывает 13,9% свинца (рис. 6).

Общее содержание кадмия в серо-оливковом иле составляет  $1,77 \text{ млн}^{-1}$ . Основная масса запасов кадмия находится во фракции железомарганцевых оксидов (89%), с органическим веществом связано 11,5%, обменные формы составляют 0,5% от общего содержания кадмия. Не обнаружено связи кадмия с карбонатной фракцией (рис. 6).

Большое количество растворенного органического вещества в воде оз. Кучак объясняет накопление меди и цинка в органической фракции. Комплексы кадмия с органическим веществом неустойчивы, что определяет его накопление в фазе железомарганцевых оксидов.

Результаты исследования форм тяжелых металлов в серо-оливковом иле донных отложений оз. Кучак свидетельствуют о значительном участии оксидов железа в связывании цинка, кадмия и свинца. Это предполагает, что данные металлы прочно захоронены в донных отложениях и их выход в водную толщу маловероятен. Содержание всех исследуемых элементов в обменных и карбонатных формах невелико.

Вероятность перехода химических элементов из донных отложений в воду или обратный процесс зависят от множества факторов, и в первую очередь, от формы нахождения элемента в отложениях, рН, Eh, содержания растворенного кислорода и биогенных элементов в придонной воде и донных отложениях.

О направленности процесса обмена тяжелыми металлами между донными отложениями и водой можно судить прежде всего по соотношению концентраций металлов в иловых растворах и водах, контактирующих с донными отложениями [5].

Для ст. 1 и ст. 2 водная вытяжка извлекает примерно такое же количество меди, цинка и кадмия, какое содержится в иловом растворе, чуть меньше находится в придонном слое воды. Такой характер распределения может свидетельствовать о десорбции этих металлов из донных отложений. Для других станций концентрация меди, цинка и кадмия в водной вытяжке превосходит таковую в придонном слое, что говорит о сорбции данных металлов донными отложениями.

Для всех станций характерна миграция свинца в донные отложения.

Одним из основных факторов, определяющих интенсивность и направленность физико-химических и биологических процессов на границе раздела «донные отложения – вода», является степень кислородного насыщения придонного слоя воды. При содержании кислорода в придонном слое воды менее 1 мг/дм<sup>3</sup> окисленный поверхностный слой отложений исчезает. Когда величина окислительно-восстановительного потенциала достигает 0,24 В, начинается активное растворение гидроксидов железа и марганца, и, как следствие, в воду могут переходить значительные количества связанных с ними тяжелых металлов.

В придонном слое воды оз. Кучак содержится достаточное количество растворенного кислорода, за исключением ст. 6, концентрация растворенного кислорода здесь близка к 1 мг/дм<sup>3</sup>.

Низкое значение окислительно-восстановительного потенциала наблюдается в придонном слое воды ст. 6 (0,207 В), т. е. там же, где содержится наименьшее количество растворенного кислорода. В данной точке возможно растворение оксидов железа и марганца поверхностного слоя донных отложений, а следовательно, загрязнение придонного слоя воды тяжелыми металлами [10]. Это предположение подтверждают результаты определения тяжелых металлов. Концентрация меди в придонном слое воды составила 9 ПДК (0,009 0,002 мг/дм<sup>3</sup>), цинка – 3,5 ПДК (0,0350,005 мг/дм<sup>3</sup>). Таким образом, в сложившихся условиях донные отложения ст. 6 являются источником вторичного загрязнения водной толщи соединениями тяжелых металлов.

Таблица 3

Окислительно–восстановительный потенциал Eh  
и содержание тяжелых металлов в придонной воде

Тип донных отложений	Eh, В	Содержание тяжелых металлов, мг/дм <sup>3</sup>	
		Cu	Zn
Песок	0,300	0,029	0,038
Заиленный песок	0,240	0,060	0,038
Грубодетритный ил	0,344	0,050	0,190
Коричневый маслянистый ил	0,258	0,030	0,033
Серо-оливковый ил	0,207	0,090	0,035

На переход тяжелых металлов из донных отложений в толщу воды существенное влияние оказывают ионы аммония, которые являются хорошим комплексообразующим агентом по отношению к цинку и меди [10].

Наименьшее содержание обменного аммония в оз. Кучак характерно для заиленного песка ( $7 \pm 2$  млн<sup>-1</sup>), в песке содержание обменного аммония находилось ниже предела обнаружения. Максимальное содержание характерно для илов (ст. 1 ст. 2), занимающих юго-западную и северо-западную часть озера. Донные отложения оз. Кучак находятся в контакте со значительными количествами иона аммония, что способствует формированию восстановительной обстановки в донных отложениях и возможности выхода соединений тяжелых металлов в водную толщу. Это подтверждают данные анализа придонной воды (табл. 4).

Для оценки степени обогащенности придонного слоя воды соединениями тяжелых металлов были рассчитаны кларки концентрации ( $K_k$ ) (табл. 5) [11]. Для расчета были использованы кларки подземных вод по С. Л. Шварцеву [12].

Таблица 4

Содержание ионов аммония и фосфат-ионов в придонной воде и донных отложениях

Тип донного отложения	Содержание ионов аммония, мг/дм <sup>3</sup>		Содержание фосфат-ионов, мг/дм <sup>3</sup>	
	Вода	Донные отложения	Вода	Донные отложения
Песок	0,23±0,09	-	0,11±0,02	206±21
Заиленный песок	0,30±0,12	7±2	0,15±0,02	349±35
Грубодетритный ил	0,33±0,13	301±43	0,13±0,02	1979±198
Коричневый масляный ил	0,07±0,02	322±46	0,40±0,02	29235±2924
Серо-оливковый ил	1,01±0,21	273±39		

Таблица 5

Массовая концентрация и значения кларков концентраций ( $K_k$ ) цинка и меди в пробах придонной воды

Тип донного отложения	C(Zn), мг/дм <sup>3</sup>	$K_k$	C(Cu), мг/дм <sup>3</sup>	$K_k$
Песок	0,038±0,060	1,9	0,029±0,007	4,1
Заиленный песок	0,050±0,008	2,5	0,006 ±0,002	0,9
Грубодетритный ил	0,195±0,014	9,8	0,051±0,013	7,3
Коричневый масляный ил	0,033±0,005	1,6	0,003 ±0,001	0,4
Серо-оливковый ил	0,035±0,05	1,7	0,009 ±0,002	1,3

Кларки в поверхностных водах цинка – 0,020 мг/дм<sup>3</sup>; меди – 0,007 мг/дм<sup>3</sup> [13].

Придонный слой воды оз. Кучак содержит загрязняющие концентрации цинка и меди. Данные концентрации превышают пределы, установленные для рыбохозяйственных водоемов. Наиболее загрязнена соединениями цинка и меди придонная вода ст. 1 и ст. 2, о чем также свидетельствуют высокие значения кларковых концентраций цинка и меди. В районе ст. 6, где было определено высокое содержание аммония и низкое содержание кислорода в придонном слое воды, т. е. благоприятные условия для выхода меди и цинка в воду, концентрации данных элементов в придонной воде по сравнению с другими станциями достаточно низки. Для ст. 1 и ст. 2 обнаружено также превышение ПДК для кадмия в 1,4 и 1,9 раз соответственно. Это достаточно существенно, если учесть, что в придонной воде остальной части озера содержание кадмия минимально (ниже 0,001 мг/дм<sup>3</sup>).

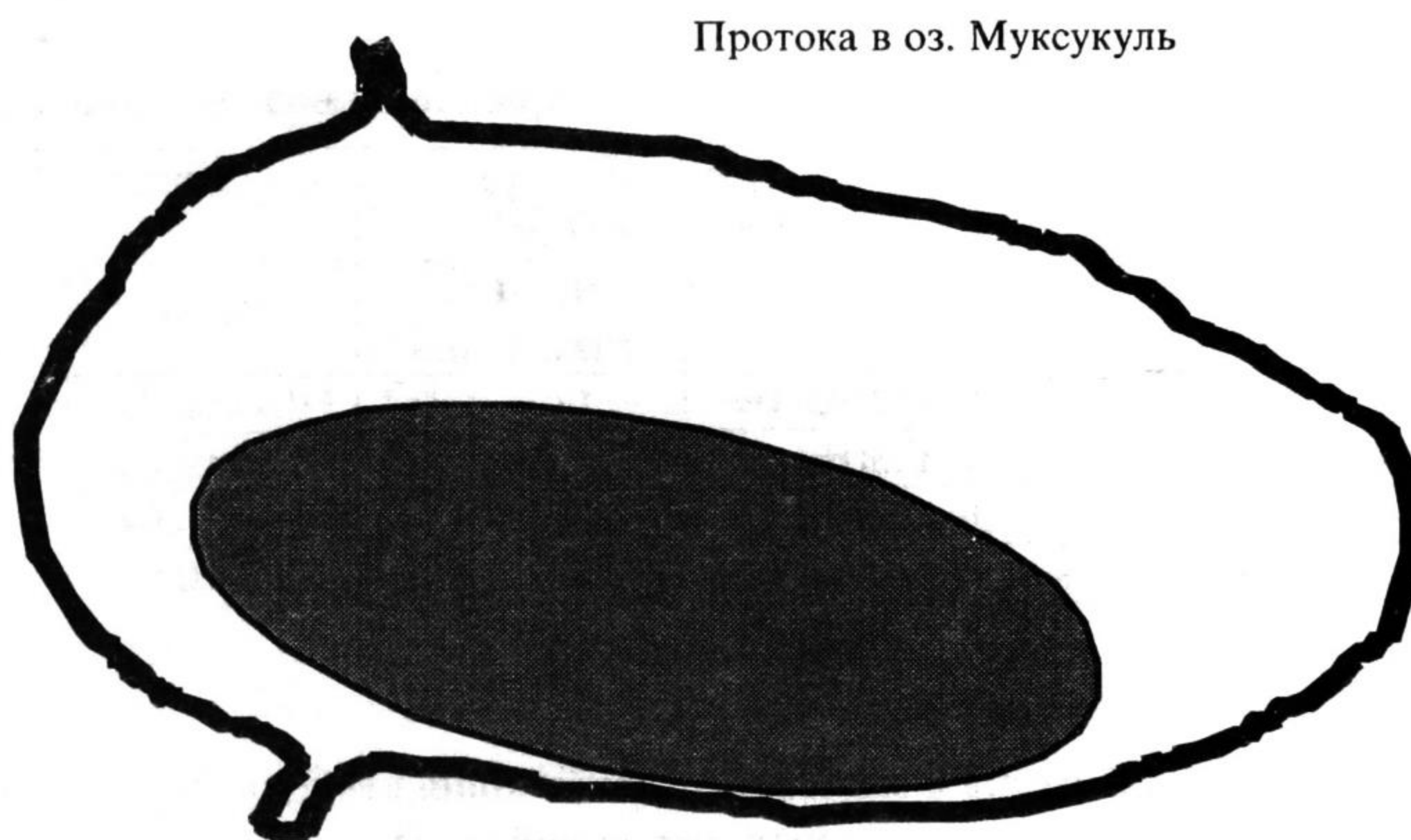
Данные о влиянии содержания фосфат-ионов на выход тяжелых металлов из донных отложений в литературе отсутствуют. Содержание фосфатов в донных отложениях оз. Кучак довольно близко к их содержанию в других пресноводных озерах.

Придонная вода содержит умеренное количество фосфат-ионов, характерное для водоема мезотрофного типа. Однако в центре исследуемого водоема в придонном слое воды содержание фосфатов в 4 раза превышает среднее содержание по озеру и достигает 0,40 мг/дм<sup>3</sup>. Это связано, вероятно, с выходом

фосфат-ионов из донных отложений при растворении геля гидроксида железа в восстановительной обстановке.

Таким образом, процессы сорбции соединений тяжелых металлов донными отложениями зависят от большого числа факторов: от содержания биогенных элементов в придонном слое воды, от водно-физических свойств донных отложений, от химических свойств самих тяжелых металлов. Ни одна из групп факторов не может определить направленность процессов сорбции и десорбции однозначно, необходимо учитывать совокупное действие данных условий.

Учитывая вышеперечисленные факторы, их влияние на переход тяжелых металлов из донных отложений в водную толщу, была выделена зона неблагоприятного воздействия донных отложений на качество воды в озере (рис. 7).



Протока в оз. Тангач

Рис. 7. Зона неблагоприятного воздействия донных отложений на качество воды

Проведенные исследования позволяют заключить, что хранилищем основных запасов соединений тяжелых металлов являются коричневатый маслянистый и серо-оливковый илы, занимающие большую часть дна озера. Геохимический фон донных отложений характеризуется избыточными концентрациями свинца и кадмия. Расчет критерия нормы концентрации показал, что сорбционная емкость в отношении тяжелых металлов серо-оливкового ила озера близка к пределу. В песках и заиленных песках содержание тяжелых металлов снижено, что обусловлено низкой поглотительной способностью данных типов отложений.

Большая часть металлов от общего их содержания в донных отложениях озера Кучак находится в виде малоподвижных соединений. Свинец и кадмий находятся во фракции железомарганцевых оксидов, это предполагает, что в восстановительных условиях возможен выход этих металлов в воду. Склонность меди и цинка к образованию достаточно прочных комплексных соединений с органическим веществом определяет их нахождение в органической фракции, что значительно понижает их подвижность.

В водорастворимой форме содержатся значительные концентрации цинка, меди и кадмия, однако доля водорастворимых форм данных металлов по отношению к их общему содержанию мала. В придонной воде и иловых растворах концентрации этих элементов достаточно высоки, т. е. градиент концентраций на границе «донные отложения – вода» для цинка, меди и кадмия направлен в сторону воды.

Низкое содержание кислорода, высокое содержание иона аммония в придонном слое воды и самих донных отложениях оз. Кучак способствует формирова-

нию восстановительной среды, что значительно повышает подвижность металлов и приводит к их миграции в водную толщу.

Результаты исследований свидетельствуют, что донные отложения оз. Кучак могут являться источником вторичного загрязнения водной толщи соединениями тяжелых металлов.

Работа выполнена при поддержке программы «Университеты России».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Манихин В. И., Никаноров А. М. Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометиздат, 2001. Сер. Качество вод. Вып. 5. 182 с.
2. ГОСТ 17.1.5.01-80. «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность».
3. ГОСТ 17.1.5.05-85. «Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков».
4. Коновалов Г. С., Манихин В. И. Унификация (стандартизация) методов получения и исследования поровых растворов // Поровые растворы в геологии. Минск, 1980. С. 5–13 цит. по [5].
5. Денисова А. И., Нахшина Е. П., Новиков Б. П., Рябок А. К. Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды. Киев: Наукова думка, 1987. 164 с.
6. Новиков Б. И. Донные отложения Днепровских водохранилищ. Киев: Наукова думка, 1977. 201 с.
7. Виноградова Н. Н. Донные отложения Сенежского водохранилища и их влияние на его экологическое состояние // Водные ресурсы. 2001. Т. 28. № 1. С. 82–87.
8. Зубенко И. Б., Линник П. Н. Фракционное распределение тяжелых металлов в донных отложениях водохранилищ Днепра // Гидробиол. журн. 1997. Т. 33. № 3. С. 101–102.
9. Нахшина Е. П., Белоконь В. Н. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях водохранилищ Днепра. I. Марганец // Гидробиол. журн. 1990. Т. 26. № 1. С. 76–81.
10. Мартынова М. В. Азот и фосфор в донных отложениях озер и водохранилищ. М.: Наука, 1984. 159 с.
11. Пихлак А.-Т. А. О влиянии подземных вод и атмосферных выпадений на состав воды некоторых малых лесных озер северо-восточной Эстонии // Экологическая химия. 2002. № 11 (4). С. 217–236.
12. Шварцев С. А. Основы гидрологии: Гидрогеохимия. Новосибирск: Наука, 1982. 286 с.
13. Добровольский В. В. География микроэлементов: Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 272 с.