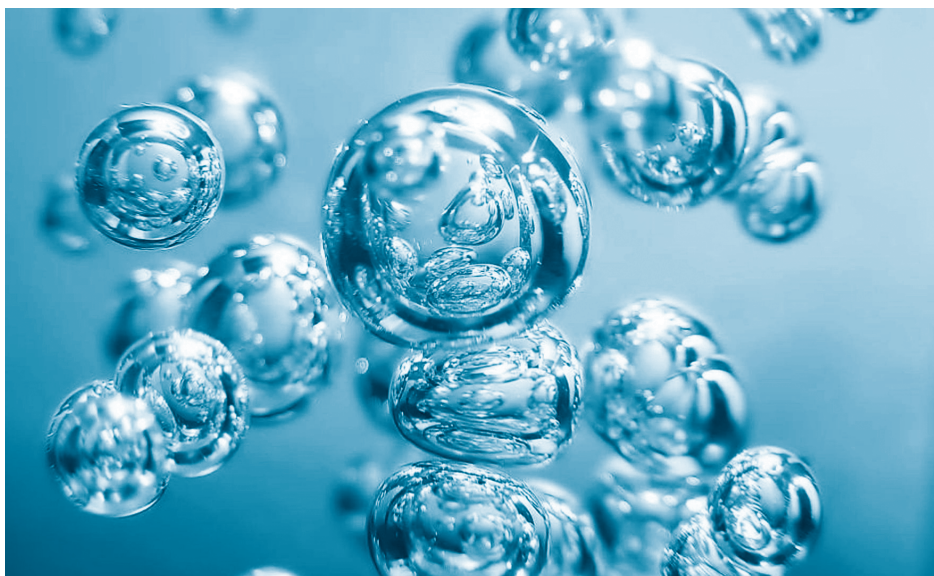


ТЯЖЕЛЫЕ металлы в **ВОДЕ** и **ДОННЫХ** ОТЛОЖЕНИЯХ Рыбинского **ВОДОХРАНИЛИЩА**

Изучено содержание и распределение тяжелых металлов, в том числе редкоземельных, в воде и донных отложениях Рыбинского водохранилища. Максимальные концентрации металлов наблюдали в Шекснинском плесе, принимающем стоки промузла г. Череповец. Уровень содержания редкоземельных элементов в воде и грунтах, а также их нормированные величины по пострархейским австралийским сланцам проявляют значительную изменчивость по акватории водоема и положительные аномалии.



Введение

Тяжелые металлы (ТМ) относятся к числу важнейших загрязнителей биосферы. В значительной степени это связано с их биологической активностью. При этом одни металлы крайне необходимы для жизнеобеспечения человека и других живых организмов, другие приводят к их отравлению или гибели. Чаще всего к токсичным металлам причисляют Cd, Cu, As, Ni, Hg, Pb, Zn, Cr, однако любой металл может оказаться токсичным в зависимости от концентрации и формы нахождения в окружающей среде. Ряд элементов, как например, лантаноиды (металлы от лантана до лютеция, их еще называют редкоземельными элементами (РЗЭ)) мало исследованы. Промышленное применение элементов этой группы постоянно расширяется, что характерно для наступившей эпохи нанотехнологий. Известно, что ком-

М.В. Гапеева*,
кандидат химических наук старший научный сотрудник, ФГБУН Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина Российской академии наук

плексные соединения лантаноидов с органическими лигандами токсичны. В крови лантаноиды практически полностью связываются белками, вызывая нарушение их обмена. Органом-мишенью для них является печень [1].

Интенсивные исследования качества воды и донных отложений Рыбинского водохранилища проводили в 1980-90 гг [2, 3]. Применялись различные подходы к определению наличия загрязнения ТМ (для воды это критерий нормы концентраций $\bar{x} \pm 2$ стандартных отклонения и сравнение с ПДК, для грунтов – сравнение валовых концентраций металлов с их Кларками, нормирование микроэлементов по фоновому элементу-индикатору, определение подвижных форм, сравнение содержания металлов в поверхностных слоях грунтов и подстилающих породах, распределение вдоль колонки грунта, а также методы многомерной статистики – метод главных компонент, многомерное шкалирование, кластерный анализ.

*Адрес для корреспонденции: gmv@ibiw.yaroslavl.ru

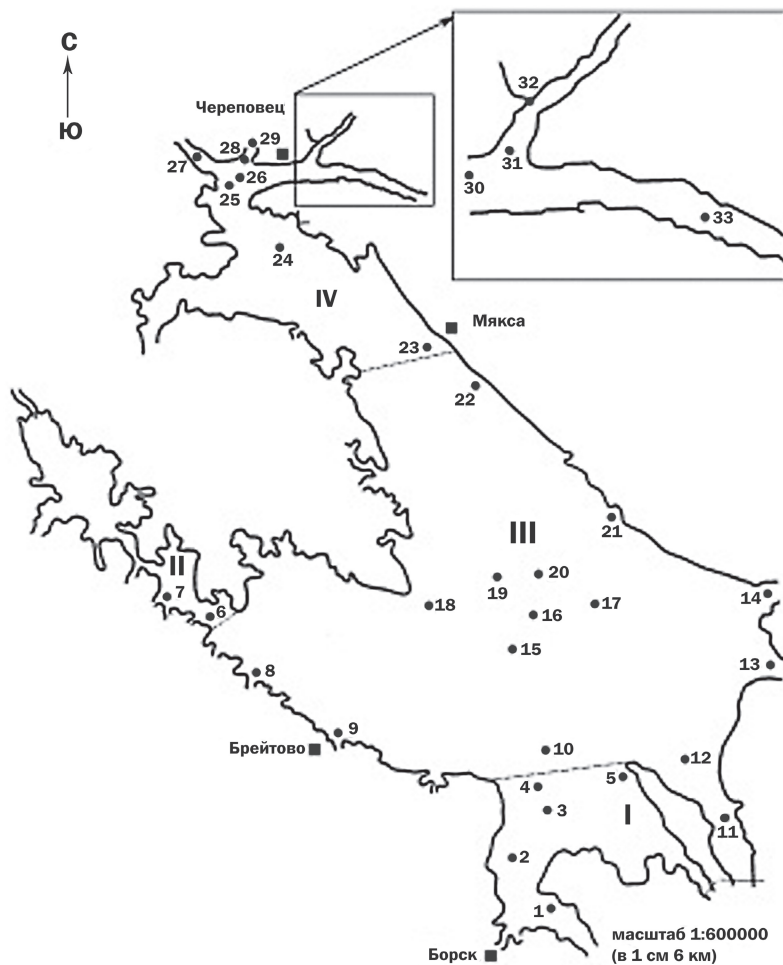


Рис.1. Карта-схема станций Рыбинского водохранилища.
Волжский плес (I): 1 – Коприно, 2 – Шумаровские острова, 3 – Бабьи Горы, 4 – Треугольник, 5 – Каменики,
Моложский плес (II): 6 – Противье, 7 – устье р. Себлы;
Центральный плес (III): 8 – Первомайка, 9 – Брейтово, 10 – Молога, 11 – Волково, 12 – Милюшино, 13 – устье р. Ухры, 14 – устье р. Согожи, 15 – Наволок, 16 – Городок, 17 – Всехсвятское, 18 – Центральный мыс, 19 – Средний Двор, 20 – Воятицы, 21 – Измайлово, 22 – д. Ягорба,
Шекснинский плес (IV): 23 – Мякса, 24 – Любец, 25 – Ваганиха, 26 – Торово, 27 – устье р.Суда, 28 – устье р.Кошта у ж/д моста, 29 – устье р.Кошта, 30 – вблизи выпуска ГОС, 31 – устье р. Ягорба, 32 – устье р. Серовка, 33 – выше г.Череповец, Кабачино.

Загрязнение — это процесс отрицательно-видоизменения окружающей среды воздуха, воды, почвы путем ее интоксикации веществами, которые угрожают жизни живых организмов, т.е. загрязнение — понятие биологическое. По этой причине для оценки качества донных отложений (ДО) нами в 90-е годы предложен расширенный триадный подход, основанный на одновременном использовании результатов биотестирования, характеристик донных сообществ и химических параметров грунтов [4-6]. Со времени

наших последних исследований содержания и распределения ТМ в Рыбинском вдхр. прошло около 20 лет.

Цель данной работы — исследование современного состояния содержания и распределения ТМ, в том числе РЗЭ в воде и грунтах Рыбинского вдхр.

Материалы и методы исследования

Пробы воды отбирали с помощью батометра Рутнера, образцы ДО с горизонта 0-5 см — дночерпателем ДАК-100 в 2009 и 2010 гг. на стандартных станциях многолетних наблюдений Рыбинского вдхр. (рис. 1). Воду фильтровали (0,45 мкм) и подкисляли до 0,1 н HNO_3 . Пробы ДО сушили до постоянного веса при 105 °С, измельчали в агатовой ступке. Для определения общих форм ТМ в ДО минерализацию проводили в тefлоновых сосудах в СВЧ печи Speedwave-2 по программе для разложения грунтов ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$). Концентрацию Cu, Pb, Zn, Ni, Cd, W, Cr, Mn, Nb, Mo и РЗЭ анализировали на приборе ICP MS-DRC-e с использованием внешней калибровки. Статистический анализ данных проводили с помощью пакета программ Statistica версия 6.0.

Результаты и их обсуждение

Пределы колебаний и средние арифметические значения содержания некоторых ТМ в сравнении с предельно-допустимыми концентрациями (ПДК) для рыбохозяйственных водоемов (ПДК_{р.х.}) [7] и литературными данными [16, 17] приведены в табл. 1. Максимальные уровни содержания свинца, меди, цинка наблюдали в Моложском, Шекснинском плесах, а также в устье р. Ухры. Сравнение с ПДК показывает, что эти величины превышены для Pb, Cu, Zn, W. Величины средних концентраций La, Ce, Pr, Nd (табл. 2) в пробах воды, отобранных в 2009 г., соответствуют данным для этого региона [9], а в пробах воды, отобранных в 2010 г., значительно превышают их. Оба эти года по водности (42,5 км³, 34,7 км³, соответственно) и по температуре воды (15,7 °С, 16,3 °С, соответственно) превышали среднееголетние значения [10]. Распределение концентраций La в воде показывает, что РЗЭ поступают в водоем, в основном, с водами р. Кошты. Необходимо отметить, что распределение РЗЭ в воде по акватории водохранилища неравномерное, хотя ранее было

показано, что распределение РЗЭ было равномерным как в воде, так и в грунтах [11]. Концентрации РЗЭ в образцах окружающей среды нормируют по их содержанию в хондритах, пост-архейских австралийских сланцах (ПААС), в частности, для выравнивания пилообразной кривой распределения четных и нечетных РЗЭ [12]. В этом случае аномальные концентрации РЗЭ определяются как положительные (> 1) либо отрицательные (< 1). В настоящей работе концентрации РЗЭ нормировали по ПААС. В чистых речных водах, не подверженных антропогенному воздействию, наблюдали лишь отрицательные аномалии церия, изредка – аномалии европия. Однако в середине 1990-х гг. использование высоких технологий привело к появлению положительных аномалий отдельных РЗЭ, вызывающих экотоксикологические последствия [13]. В воде Рыбинского вдхр. в 2009 г. наблюдали положительную аномалию лишь для Eu, в 2010 г. практически для всех РЗЭ. Вероятно, накопление РЗЭ в водной массе связано с повышенной первичной продукцией органического вещества в аномально жарком 2010 г. [14].

Соотношение $\Sigma\text{РЗЭ} / \Sigma\text{ЛРЗЭ}$ в пробах составило 1,087 и 1,072, соответственно, а $\Sigma\text{РЗЭ} / \Sigma\text{ТРЗЭ}$ – 12,70 и 14,98, т.е. ДО в 2010 г. были более обеднены тяжелыми РЗЭ

В воде Рыбинского водохранилища в исследуемый период наблюдали положительную аномалию для Eu на всех станциях отбо-

ра проб, а на станциях 24, 26, 29 практически для всех РЗЭ. РЗЭ поступают в водоем в основном с водами р. Кошты (ст.29).

Существующая в России система лимитирующих значений ПДК позволяет учитывать превышение норм лишь по одному токсикологическому показателю. Комбинированное действие нескольких параметров качества воды и ДО в настоящей работе оценивали величиной степени загрязнения (C_d) [15]. Степень загрязнения токсическими веществами равна сумме превышений концентрации соответствующих элементов (C_i) к их ПДК_i: $C_d = \sum C_i / \text{ПДК}_i$. В качестве токсических элементов были выбраны следующие: Cr, Cu, Ni, Zn, Cd, Pb.

Для воды использовали ПДК, установленные для рыбохозяйственных водоемов [7], для ДО – нормативы, принятые в ряде стран [16, 17]. Расчет степени загрязнения воды и ДО показал, что загрязнение экосистемы Рыбинского вдхр. указанными выше металлами в Шекснинском плесе можно рассматривать как сильное [18] (рис. 2).

Заключение

Исследование содержания и распределения ТМ в воде и ДО Рыбинского вдхр. показало, что концентрации в воде Cu, Pb, Cd в период 2009-2010 гг. не изменились по сравнению с 90-ми годами прошло-

Таблица 2

Статистики концентраций РЗЭ в воде Рыбинского вдхр., нг/л

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
2010 г. (n = 16)														
среднее	45	55	8	27	7	6	8	1	7	1,5	2,5	0,6	1,9	0,6
медиана	25	28	7	24	6	5	7	1,3	6	1,3	3,1	0,6	2,2	0,6
максимум	323	417	15	56	16	10	14	3,1	15	3,2	5,3	1,7	4	1,5
ст. отклон	78	102	4	13	5	2	4	0,7	3	0,9	1,7	0,4	1,4	0,4
2009 г. (n = 23)														
среднее	10	11	3	12	3,1	4	3,4	0,6	3,1	0,8	1,6	0,4	1,6	0,4
медиана	8	6	3	10	3,4	4	2,8	0,6	3,1	0,9	1,4	0,3	1,6	0,4
максимум	38	69	12	43	12	12	14,9	1,5	12	2,7	5,2	0,8	6,2	1,1
ст. отклон	9	17	3	11	2,6	2,9	3,3	0,4	2,6	0,6	1,5	0,3	1,5	0,3
среднее [9]	<20	<20	<10	<20										

Донные отложения. Размах концентраций и среднее содержание общих форм ТМ в ДО водохранилища приведены в табл. 3. По сравнению с 1985 г. в целом по водохранилищу концентрации Pb, Cu, Zn, Cd уменьшились, а Ni остались на прежнем уровне. Максимальные концентрации металлов наблюдали в грунтах рек Кошты и Серовка, принимающих стоки промузла г. Череповец.

Таблица 3

Среднее содержание общих форм ТМ в ДО водохранилища, мкг/г сух.веса

ТМ	ПДК [16, 17]	1985 г. [8]	2009 г.			2010 г.
		Водохранилище	Водохранилище	р. Кошта	р. Серовка	Водохранилище
Pb	10	16±12	13±8	2639	77	8±5
Cu	21	13±9	14±5	195	36	10±6
Zn	30	136±111	55±43	451	465	67±54
Ni	29	15±8	19±6	118	26	15±7
Cd	0,16	1,6±1,0	0,34±0,26	8,0	2,9	0,30±0,27
W	н.д.	н.д.	0,033±0,004	10,3	0,30	0,03±0,02
Cr	28	н.д.	33±11	117	45	0,45±0,16
Mn		н.д.	499±322	195	233	362±227
Nb		н.д.	0,2±0,1	0,3	0,8	0,25±0,10

Примечание: н.д. — нет данных

го века, а Zn, Ni уменьшились. На отдельных участках водохранилища концентрации свинца, меди, цинка, вольфрама в воде превышали значения ПДК для рыбохозяйственных водоемов. В ДО в целом по водохранилищу концентрации Pb, Cu, Zn, Cd по сравнению с 1985 г. уменьшились, а Ni остались на прежнем уровне. Распределение концентраций РЗЭ и в воде, и в грунтах неравномерное. Достаточно высокие уровни содержания РЗЭ поступают в водохранилище с водами р. Кошта в Шекснинском плесе. В 2010 г. в воде наблюдали положительные аномалии РЗЭ и, возможно, РЗЭ вызывали экотоксикологические последствия. Полученные результаты могут быть использованы в мониторинге экосистемы Рыбинского водохранилища.

Литература

1. Барашков Г.К. Медицинская бионеорганика. Основы, аналитика, клиника. М.: Изд-во БИНОМ, 2011. 512 с.
2. Гапеева М.В. Геохимия тяжелых металлов в Рыбинском и Куйбышевском водохранилищах / М.В. Гапеева, О.Л. Цельмович // Сб. науч. тр. ИБВВ им. И.Д.Папанина. 1993. Вып. 63 (66). С-Петербург: Изд-во Гидрометеиздат. С.97-100
3. Гапеева М.В. Локализация и распределение тяжелых металлов в донных отложениях водо-

Ключевые слова: водохранилище, вода, донные отложения, металлы, аномалии редкоземельных элементов

хранилищ Верхней Волги / М.В. Гапеева, В.В. Законнов, А.А. Гапеев // Водные ресурсы. 1997. Т.24. №2. С. 174-180.

4. Баканов А.И. Оценка качества донных отложений Верхней Волги в пределах Ярославской области / А.И. Баканов, М.В. Гапеева, Л.П. Гребенюк, Ю.В. Ершов, И.И. Томилина // Биол. внутр. вод. 2000. №. 4. С. 163-175.

5. Флеров Б.А. Комплексная оценка состояния донных отложений Рыбинского водохранилища / Б.А. Флеров, И.И. Томилина, Л. Кливленд, А.И. Баканов, М.В. Гапеева // Биол. внутр. вод. 2000. №2. С. 148-155.

6. Баканов А.И. Оценка качества донных отложений водохранилищ Верхней Волги с использованием элементов триадного подхода / А.И. Баканов, М.В. Гапеева, И.И. Томилина // Биол. внутр. вод. 2000. №1. С. 102-109.

7. Перечень рыбохозяйственных нормативов предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды, водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение.. М.: Изд-во ВНИРО. 1999. 304 с.

8. Гапеева М.В. Биогеохимическое распределение тяжелых металлов в экосистеме Рыбинского водохранилища // Современное состояние экосистемы Рыбинского водохранилища. СПб.: Гидрометеиздат, 1993. С. 42-49.

9. Моисеенко Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши. / Т.И. Моисеенко, Л.П. Кудрявцева, Н.А. Гашкина. М.: Наука, 2006. 261 с.



10. Литвинов А.С. Изменение термического режима и продуктивности фитопланктона Рыбинского водохранилища в условиях потепления климата / А.С. Литвинов И.Л. Пырина, А.В. Законнова, Л.А. Кучай, Е.Н. Соколова // Тез. докл. Всерос. конф. Бассейн Волги в XXI веке: структура и функционирование экосистем водохранилищ Борок: Ижевск: издатель Пермьяков С.А. 2012. С. 167-169.
11. Pavlov D. Distribution of trace elements in freshwater ecosystem compartments of man-made reservoir (Northern-Russia) studied by epithermal neutron activation analysis / Pavlov D., Frontasyeva M., Pavlov S., Pankratova Y. // Ovidius University Annals of Chemistry. 2005. V. 16, №1, P.1-4P
12. Rengarajan R. Distribution of rare earth elements in the Yamuna and the Chambal rivers, India / Rengarajan R., Sarin M.M. // Geochemical Journal. 2004. V. 38. P. 551-569.
13. Zhang H. Ecotoxicological assessment of lanthanum with *Caenorhabditis elegans* in liquid medium / Zhang H, He X, Bai W, GuoX, Zhang Z, Chai Z, et al. // Metallomics. 2010. №2. P. 806-810.
14. Копылов А.И. Первичная продукция фитопланктона и продукция бактериопланктона в Рыбинском водохранилище в современный период / А.И. Копылов, Т.С. Масленникова. И.С. Микрякова // Тез. докл. Всерос. конф. Бассейн Волги в XXI веке: структура и функционирование экосистем водохранилищ. Борок. Изд-во: Ижевск: издатель Пермьяков С.А. 2012. С.129.
15. Моисеенко Т.И.. Формирование качества поверхностных вод и донных отложений в условиях антропогенных нагрузок на водосборы арктического бассейна (на примере Кольского Севера) / Т.И. Моисеенко, И.В. Родюшкин, В. Даувальтер, Л.П. Кудрявцева. Апатиты: Изд. Кольского начн. центр, 1996. 264 с.
16. MacDonald D.D. Development and evaluation of consensus-based quality guidenlines for freshwater

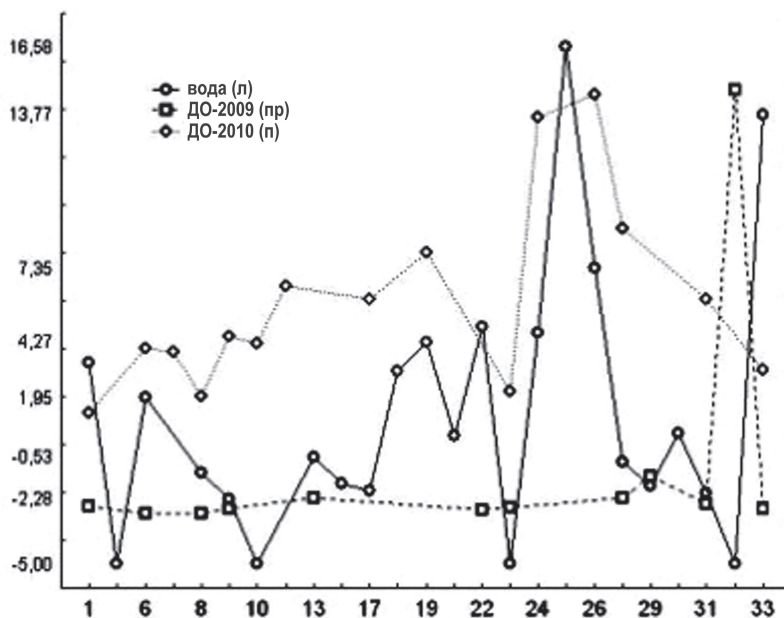


Рис.2. Степень загрязнения воды и донных отложений Рыбинского водохранилища в 2009-2010 гг.

- ecosystem / MacDonald D.D., Ingersol C.G., Berger T.A. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. 2000. V. 39. P. 20/
17. Guchte C. Ecological risk assessment of polluted sediments.// European Warwe Pollution Control. 1995. V. 5. №5. P. 16-24.
18. Qingjie G. Calculating Pollution Indices by heavy metals in ecological geochemistry assessment and case study in parks of Beijing / Qingjie G., Jun D., Yunchuan X., Qingfei W., Liqiang Y. // Journal of China University of Geosciences. 2008. V. 19. №3. P.230-241.



M.V. Gapeeva

HEAVY METALS IN WATER AND SEDIMENTS OF THE RYBINSK RESERVOIR

Content and distribution of heavy metals including rare-earth were studied in water and sediments of the Rybinsk Reservoir. Maximum concentration of metals was observed in the Shekskinskiy broad receiving run-off from the Cherepovets town. Rare-earth element content in water and sediments as well as their values normalized to post-archean Australian shales demonstrate considerable variability for water area and positive anomalies.

Key words: reservoir, water, sediments, metals, anomaly of rare-earth elements