

ОЦЕНКА ПОСТУПЛЕНИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ВОДУ Новосибирского водохранилища

Рассматривается распределение биогенных элементов в системе поровой раствор донных отложений – водный поток.

Показано, что донные отложения, находящиеся в восстановительных условиях, являются источником поступления биогенных веществ в водную толщу

Новосибирского водохранилища в осенне-летний период.

Вклад элементов относительно речного стока составляет для фосфат-ионов 1,6-4,7 %, железа 0,2-46 %, ионов аммония 20-89 % и марганца 23-334 %.



Введение

В большинстве случаев основными источниками поступления в поверхностные воды загрязняющих веществ являются поверхностный смыв с водосборной площади и сточные воды. При этом негативное влияние водосборной площади и сточных вод наиболее неблагоприятно сказывается на малых реках и водоемах, в то время как крупные реки и водоемы за счет процессов разбавления и самоочищения в большинстве случаев успешно справляются с существующей антропогенной нагрузкой. С другой стороны, в крупных водных объектах формирование химического состава поверхностных вод (минеральный состав, биогенные элементы, микроэлементы) в первую очередь связано с обменными процессами в системе «поверхностная вода – ложе водоема (коренные породы + донные осадки)», а также подземным стоком и внутриводоемными процессами.

В последнее время в отечественной литературе при оценке формирования качества поверхностных вод основное внимание уделяют стоку веществ с водосборной площади, при этом донные отложения (ДО) рассматривают только в качестве депо поступающих в воду загрязняющих веществ. Напротив, в

Т.С. Папина*,
доктор химических наук, начальник химико-аналитического центра, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук

Е.И. Третьякова,
кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук

зарубежных научных публикациях большое внимание уделяется изучению процессов поступления загрязняющих веществ из ДО в толщу воды на основе моделирования этих процессов в лабораторных условиях (аквариумы, мезокосмы) [1-3] или натуральных исследований с последующим расчетом потока веществ из ДО в воду изучаемых водоемов [4-6].

Основные факторы, отвечающие за перенос вещества из ДО в толщу воды, можно условно разделить на физические и химические. К физическим факторам относятся процессы диффузии, биотурбации и взмучивания, к химическим – рН среды, окислительно-восстановительные условия, реакции комплексообразования, биохимические процессы с участием органического вещества [7, 8]. Изучение этих факторов является достаточно актуальной задачей, т.к. позволяет не только выявлять закономерности обменных процессов, но и прогнозировать качество

* Адрес для корреспонденции: papina@iwep.ru

воды в крупных водных объектах с учетом вклада их внутриводоемных процессов.

Целью работы являлась оценка вклада ДО в общий баланс поступления биогенных веществ в поверхностные воды Новосибирского водохранилища.

Материалы и методы исследования

Новосибирское водохранилище является самым крупным искусственным водоемом в Обском бассейне. Площадь водосбора в створе гидроузла составляет 228000 км² и включает в себя территории Новосибирской области и Алтайского края. По гидрологическому режиму и морфометрическим характеристикам Новосибирское водохранилище является типично равнинным водоемом и подразделяется на три основные зоны: нижнюю – озеровидную; среднюю – суженную и верхнюю – расширенную. Общий объем водохранилища составляет 8,86 км³, из них полезный объем 4,40 км³, мертвый – 4,46 км³. Средняя глубина водохранилища 9 м, максимальная 25 м, мелководье составляет 16 %. Средняя ширина водохранилища при нормальном подпорном уровне (НПУ) составляет 10 км, наибольшая ширина – 22 км, наименьшая – 2 км; длина водохранилища 200 км. Протяженность берегов составляет 559 км. Площадь водного зеркала водохранилища при НПУ – 1070 км², при уровне мертвого объема (УМО) – 770 км² [9].

Новосибирское водохранилище является главным источником водоснабжения коммунального хозяйства г. Новосибирск, дополнительно оно также используется для целей

А.Н. Эйрих,
кандидат технических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения Российской академии наук

иригации и рекреации. По данным Западно-Сибирского УГМС (службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды) качество воды Новосибирского водохранилища относится к классу загрязненных вод. Основными загрязняющими веществами являются аммонийный азот, фенолы, нефтепродукты, медь.

Для изучения распределения биогенных веществ между ДО и водной толщей Новосибирского водохранилища использована методика пробоотбора, включающая проведение всех операций (выделение поровой воды, определение в ней pH и Eh, хранение проб ДО) в инертной атмосфере аргона [10]. Схема отбора проб в наблюдаемых створах водохранилища (рис. 1) включала в себя обязательный отбор на каждой вертикали 4-х проб воды: поровой, которая отжималась из отобранных проб ДО; воды придонного слоя, а также на глубине 0,6 и 0,2 h (h – глубина, м). ДО отбирали дночерпателем Петерсена на глубину до 10 см от поверхности их залегания, пробы воды отбирали стеклянным батометром Молчанова. Для отделения взвешенных веществ сразу после отбора все пробы поверхностных вод фильтровали через лавсановый мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, дополнительно во всех пробах воды на месте отбора проводили определение pH и Eh.

Для получения поровой воды пробы ДО отстаивали до полного разделения водной и твердой фаз. Образовавшуюся жидкость сливали в чистую посуду и сразу фильтровали через мембранные фильтры в атмосфере аргона. До проведения анализа пробы поровой воды хранили в атмосфере аргона.

Определение содержания биогенных веществ проводили спектрофотометрическим методом, определение биогенных металлов (железа и марганца) – методом атомно-абсорбционной спектроскопии в соответствии с гостированными методиками [11-16].

Рис. 1. Схема точек отбора на Новосибирском водохранилище: I – г. Камень-на-Оби; V – Ордынское-Нижнекаменка; VI – Сосновка-Ленинское; VII – Боровое-Быстровка; X – Верхний бьеф.



Таблица 1

Содержание биогенных элементов в поверхностных и поровых водах Новосибирского водохранилища в различные сезоны года при разных окислительно-восстановительных условиях залегания донных отложений (ДО)

Биогенные элементы	Окислительные условия ДО (Eh>+100 mV)			Восстановительные условия ДО (Eh<-100 mV)					
	Поверхностная вода (В)	Поровая вода (ПВ)	ПВ/В	Поверхностная вода (В)	Поровая вода (ПВ)	ПВ/В	Поверхностная вода (В)	Поровая вода (ПВ)	ПВ/В
	Июнь 2009 г.			Июнь 2009 г.			Октябрь 2009 г.		
NH ₄ ⁺ , мг/л	<0,050	<u>0,048-0,118</u> 0,083	1,69	<0,050	<u>5,16-8,20</u> 6,68	133	<u>0,14-0,18</u> 0,16	<u>2,36-6,30</u> 4,33	27,5
NO ₃ ⁻ , мг/л	<u>0,34-0,48</u> 0,41	<u>1,93-2,65</u> 2,29	5,56	<u>0,33-0,43</u> 0,38	<u>1,43-1,55</u> 1,49	7,12	<u>0,31-0,57</u> 0,44	<u>1,00-2,28</u> 1,64	3,73
PO ₄ ³⁻ , мг/л	<u>0,022-0,032</u> 0,027	<u>0,038-0,086</u> 0,062	2,32	<u>0,024-0,030</u> 0,027	<u>0,04-0,38</u> 0,21	14,5	<u>0,037-0,045</u> 0,041	<u>0,16 -0,80</u> 0,48	11,8
Si, мг/л	<u>2,38-2,74</u> 2,56	<u>2,64-3,02</u> 2,83	1,10	<u>2,42-2,82</u> 2,62	<u>7,06-9,82</u> 8,44	3,22	-	-	-
Fe, мг/л	<u>0,03-0,10</u> 0,06	<u>0,05-0,07</u> 0,06	1	<u>0,04-0,07</u> 0,05	<u>0,07-0,20</u> 0,16	3,2	<u>0,02-0,07</u> 0,05	<u>1,63-9,74</u> 4,77	95
Mn, мг/л	<u>0,005-0,04</u> 0,016	<u>0,013-0,021</u> 0,017	1,06	<u>0,016-0,040</u> 0,025	<u>1,93-4,38</u> 3,08	123	<u>0,006-0,012</u> 0,010	<u>4,35-8,54</u> 6,02	602
	n=9	n=3		n=12	n=4		n=15	n=5	

числитель – размах варьирования значений; знаменатель – среднее значение, n – количество проб; ПВ/В – отношение средних значений содержания биогенных элементов в поровой (ПВ) и поверхностной (П) водах; жирным шрифтом выделены статистически значимые расхождения значений определяемых веществ между поровыми и поверхностными водами.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены интервалы варьирования и средние значения концентраций биогенных элементов в поверхностных и поровых водах Новосибирского водохранилища в различные сезоны года в зависимости от окислительно-восстановительных условий залегания ДО. Согласно литературным данным окислительным условиям залегания ДО соответствуют значения окислительно-восстановительного потенциала Eh > +100 mV, восстановительным – значения Eh < -100 mV; значения Eh в пределах от +100 до -100 mV соответствуют промежуточным (или смешанным) окислительно-восстановительным условиям. В отобранных пробах ДО Новосибирского водохранилища окислительные условия их залегания были отмечены только во входном створе водохранилища (створ г. Камень-на-Оби) в июне месяце. Во всех остальных случаях пробы ДО имели ярко выраженные восстановительные условия, за исключением 3-х проб

ДО, отобранных на мелководье и имевших промежуточные значения Eh.

Анализ полученных данных (табл. 1) показывает, что во всех контрольных створах Новосибирского водохранилища во все периоды наблюдения содержание биогенных элементов в поровых водах с четко выраженными восстановительными условиями значительно превышает их содержание в поверхностных водах. Для поровых вод с явно выраженными окислительными условиями, за исключением нитратов, таких различий не наблюдается. Это указывает на то, что ДО с восстановительными условиями, за счет существования скачка градиента концентраций на границе раздела поровых и поверхностных вод, могут быть потенциальными источниками поступления биогенных элементов (в первую очередь, Mn, NH₄⁺, PO₄³⁻, Fe) в воду водохранилища.

Для оценки потока биогенных веществ через границу раздела ДО – вода была использована двухслойная диагенетическая модель [17], рассчитывающая на основе 1-го закона Фика плотность потока веществ из ДО в поверхностную воду:

$$J_0^* = -\Phi_0 \cdot (\partial C / \partial x)_0 \cdot D_s, \quad (1)$$

где индекс 0 означает взаимодействие на границе раздела ДО – вода; J* – плотность



Ключевые слова:
донные отложения,
поровые воды,
биогенные элементы

С учетом того, что ДО отбирались на глубину 0,1 м и полученное усредненное по пробе значение содержания веществ в поровой воде можно отнести к слою ДО на глубине 0,05 м, при расчете градиента концентраций можно принять следующие допущения:

$$(\partial C / \partial x)_0 = \Delta C / 0,05$$

где ΔC – разность средних концентраций веществ в поровой и поверхностной водах; 0,05 – расстояние (вертикальная составляющая, м), на котором происходит выравнивание концентраций веществ при прохождении через границу раздела ДО – вода.

Используя рассчитанные по формуле (1) значения плотности потока, можно оценить поток биогенных веществ, поступающих из ДО Новосибирского водохранилища. Так как основным источником поступления биогенных элементов являются ДО с восстановительными условиями, которые преобладают в летне-осенний период и занимают не менее 80 % от общей площади (мелководья с окислительными и переходными условиями составляют не более 20 % от площади водохранилища), то поток веществ можно оценить как:

$$J_0 = J_0^* \cdot 0,8 \cdot S, (2)$$

где J_0^* – плотность потока на границе раздела ДО – вода ($\text{г}^1\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$); S – площадь ложа водохранилища ($1082 \cdot 10^6 \text{ м}^2$); 0,8 – коэффициент, учитывающий процент занимаемой площади водохранилища ДО с восстановительными условиями.

Для сравнения потоков биогенных элементов, поступающих со дна водохранилища

потока ($\text{г}^1\text{м}^{-2}\text{с}^{-1}$); Φ – пористость верхнего 1 см слоя ДО; $(\partial C / \partial x)_0$ – градиент концентраций на границе раздела ($\text{г}^1\text{м}^{-4}$); D_s – коэффициент диффузии, который связан с коэффициентом молекулярной диффузии соотношением $D_s = D \cdot \Phi^{m-1}$ [18], где D – коэффициент молекулярной диффузии в свободном растворе; m – эмпирический фактор ($m = 2,5-3$ при $\Phi \geq 0,7$; $m = 2$ при $\Phi < 0,7$). Поскольку основная масса донных осадков Новосибирского водохранилища представлена илами, то при расчете плотности потока веществ величина пористости была принята равной 0,7 [3]. Значения коэффициентов молекулярной диффузии D_s оценивались на основе литературных данных. При расчетах интервалы варьирования их значений ($\text{см}^2\text{сек}^{-1}$) составляли: для ионов NH_4^+ ($9,64-13,6$) $\cdot 10^{-6}$ [3, 19- 21], NO_3^- ($9,37-13,1$) $\cdot 10^{-6}$ [3, 19, 20], Si ($4,88-6,88$) $\cdot 10^{-6}$ [3, 6], PO_4^{3-} ($3,06-5,43$) $\cdot 10^{-6}$ [3-5, 20], Fe ($3,93-6,07$) $\cdot 10^{-6}$ [5, 20, 22, 23], Mn ($3,44-6,88$) $\cdot 10^{-6}$ [20, 22, 23].

Таблица 2

Сравнение потоков биогенных веществ из донных отложений и через входной створ Новосибирского водохранилища

Биогенные вещества	23-25 июня 2009 г.			2-4 октября 2009 г.		
	*Поток из ложа, г/с	**Речной поток, г/с	Отношение потоков (%)	*Поток из ложа, г/с	**Речной поток, г/с	Отношение потоков (%)
NH_4^+	77-109	122	63-89	49-69	240	20-29
NO_3^-	12,6-17,6	2548	0,5-0,7	14-19	660	2,1-2,9
PO_4^{3-}	0,68-1,2	137	1,6-2,2	5,1-7,2	61,5	2,6-4,7
Si	34-48	11270	0,6-0,9	-	-	-
Fe	0,53-0,81	284	0,2-0,3	22,5-34,7	75	30-46
Mn	18,1-25,5	78	23,0-32,5	25,1-50,1	15	167-334

* – расчет потока веществ из ложа водохранилища проводился по формуле (2);

** – расчет речного стока по формуле (3).

«-» – данные отсутствуют



и с речным стоком р. Обь, были рассчитаны расходы веществ, проходящих через входной створ, расположенный в районе г. Каменьна-Оби:

$$J_{\Gamma} = C_{\text{в.с.}} \cdot Q, \quad (3)$$

где J_{Γ} – расход вещества (г/с), $C_{\text{в.с.}}$ – концентрация биогенных веществ (г/м³), Q – расход воды (м³/с) во входном створе водохранилища. Расходы воды во входном створе в изучаемые периоды составляли для июня 4900 м³/с, для сентября – 1500 м³/с.

Полученные результаты расчетов потоков биогенных веществ показывают (табл. 2), что относительно речного стока ДО вносят существенный вклад в поступление в воду Новосибирского водохранилища ионов аммония (20-89%), железа (0,2-46%) и, особенно, марганца (23-334%) во все периоды наблюдения. Вклад ДО в поступление фосфатов незначителен и составляет от 1,6 до 4,7% относительно речного стока. При этом речной сток является основным доминирующим источником поступления кремния и нитратов в воду изучаемого водохранилища. Вклад ДО в поступление ионов аммония, фосфатов, железа и марганца хорошо прослеживается на продольном профиле содержания этих веществ в воде Новосибирского водохранилища (рис. 2). Как видно из рисунка по мере продвижения к верхнему бьефу водохранилища концентрации этих веществ возрастают, несмотря на то, что эти элементы активно включаются в биохимические процессы круговорота веществ в водохранилище.

Для оценки правильности расчетов потоков биогенных веществ из ДО Новосибирского водохранилища было проведено сравнение полученных значений удельных потоков с существующими литературными данными (табл. 3).

Как видно из табл. 3, полученные нами оценки поступления биогенных элементов из ДО Новосибирского водохранилища хорошо согласуются с современными литературными данными, рассчитанными для озер, эстуариев и прибрежных лагун.

Заключение

Изучение распределения биогенных элементов в системе поровый раствор ДО – водный поток показало, что ДО, находящиеся в восстановительных условиях, являются значительным источником поступления биогенных веществ (в первую очередь Mn, NH₄⁺, PO₄³⁻ и Fe) в водную толщу

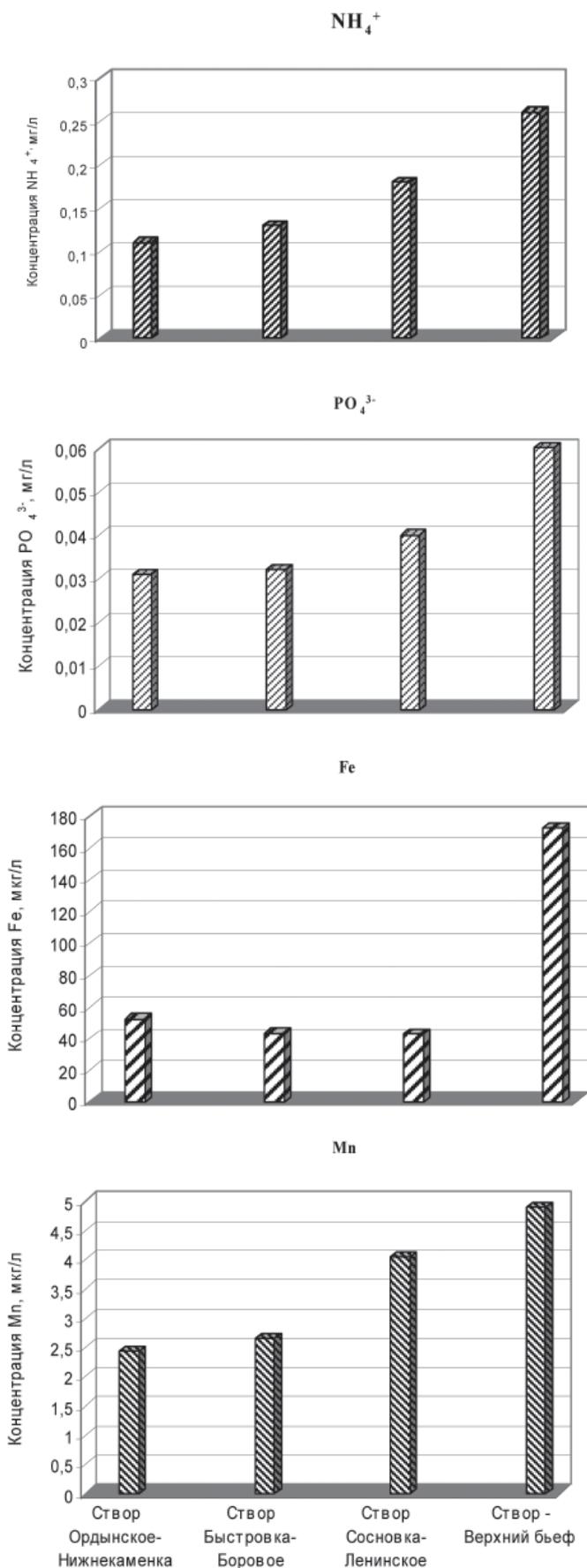


Рис. 2. Продольный профиль изменения концентраций биогенных элементов в Новосибирском водохранилище на глубине 0,6 м в октябре 2009 г.

Таблица 3

Удельные потоки биогенных веществ из донных отложений различных водоемов мира (ммоль/м² сут)

Водоём	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	Si	Fe	Mn
Новосибирское водохранилище	0,27-0,61	0,001-0,003	0,12-0,17	0,001-0,062	0,033-0,091
Lakes Gippsland, Australia [24]	1,4	0,05	–	–	–
Bohai Sea, China [3]	0,16	0,002	0,21	–	–
Mandovi Estuary, India, [7]	0,8-5	0,07-0,12	0,30-1,67	–	–
Mesohaline Es Grau lagoon, Spain [25]	0,3-0,6	0,008-0,013	–	0,003-0,011	0,055-0,074

«–» – данные отсутствуют

Новосибирского водохранилища в осенне-летний период. Вклад этих элементов относительно основного источника их поступления – речного стока, составил для фосфат-ионов 1,6-4,7 %, железа 0,2-46 %, ионов аммония 20-89% и марганца 23-334 %.

Литература

1. Ciceri G. Benthic fluxes and pore water profiles in the Tigullio Gulf / G. Ciceri, S. Ceradini // Chemistry and Ecology. 1999. V. 16. P. 31–49.
2. Liikanen A. A laboratory microcosm for simultaneous gas and nutrient flux measurements in sediments / A. Liikanen, H. Tanskanen, T. Murtoniemi // Boreal Env. Res. 2002. V. 7. P. 151-160.
3. Liu S.M. Pore water nutrient regeneration in Shallow coastal Bohai Sea, China / S.M. Liu, J. Zhang, W.S. Jiang // Journal of Oceanography. 2003. V. 59. P. 377-385.
4. Hille S. Sedimentary deposition and reflux of phosphorus (P) in the Eastern Gotland Basin and their coupling with P concentrations in the water column / S. Hille, G. Nausch, T. Leipe // Oceanologia. 2005. V. 47. № 4. P. 663-679.
5. Kster-Heins K. Benthic phosphorus and iron budgets for NW African slope sediments: biogeochemical processes and the importance of boiturbation / K. Kster-Heins, G.J. Lange, M. Zabel // Biogeosciences. 2009. V. 6. P. 5373-5408.
6. Zabel M. Regional distribution of diffusive phosphate and silicate fluxes through the sediment-water interface: the eastern South Atlantic / M. Zabel, A. Dahmke, H.D. Schulz // Deep-See Research. Part I. 1998. V. 45. P. 277-300.
7. Pratihary A.K. Benthic exchange of biogenic elements in the estuarine and nearshore waters of Western India // Thesis submitted to Mangalore University for the degree of doctor of philosophy in the faculty of science. 2007. Department of Marine Geology.

Mangalore University. Mangalagangothri – 574 199. P. 176.

8. Smith L.G. Missisquoi bay sediment phosphorus cycling: The role of organic phosphorus and seasonal red-ox fluctuations // Thesis presented to the Faculty of the Graduate College of the University of Vermont for the degree of Master of Science specializing in Geology. 2009. 130 p.

9. Васильев О.Ф. Экологическое состояние Новосибирского водохранилища / О.Ф. Васильев, В.М. Савкин, С.Я. Двуреченская // Сибирский экологический журнал. 2000. № 2. С. 149-163.

10. Эйрих А.Н. Проблемы экоаналитического контроля крупных рек (на примере р. Обь) / А.Н. Эйрих, С.С. Эйрих, Т.Г. Серых, Т.С. Папина, Е.И. Третьякова // Ползуновский вестник. 2008. № 1-2. С. 157-160.

11. ПНД Ф 14.1:2.1-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации ионов аммония в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Несслера.

12. ПНД Ф 14.1:2.3-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрит-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом с реактивом Грисса.

13. ПНД Ф 14.1:2.4-95. Методика выполнения измерений массовой концентрации нитрат-ионов в природных и сточных водах фотометрическим методом салициловой кислотой.

14. РД 52.24.382-2006. Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом.

15. РД 52.24.433-2005. Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. Методика выполнения измерений фотометрическим методом в виде желтой формы молибдокремниевой кислоты.

16. ПНД Ф 14.1:2.4.139-98. Методика выполнения измерений массовой концентрации



кобальта, никеля, меди, хрома, цинка, марганца, железа, серебра в питьевых, природных, сточных водах методом атомно-абсорбционной спектрометрии с пламенной атомизацией.

17. Berner R.A. Early diagenesis: A theoretical approach // Princeton University press. Princeton. 1980. 241 p.

18. Ullman W.J. Diffusion coefficients in nearshore marine sediments / W.J. Ullman, R.C. Aller // Limnol. Oceanography. 1982. V. 27. P. 552-556.

19. Al-Rousan S. Nutrient diffusive fluxes from sediments in the northern Gulf of Aqaba, Red Sea / S. Al-Rousan, M. Rasheed, M. Badran // Scientia marina. 2004. V. 68 (4). P. 483-490.

20. Li Y.H. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments / Y.H. Li, S. Gregory // Geochim. Cosmochim. Acta. 1974. V. 38. P. 703-714.

21. Wu F. Regeneration of N, P, and Si near sediment/water interface of lakes from southwestern China plateau. / F. Wu, H. Qing, G. Wan // Wat. Res. 2001. V. 35. P. 1334-1337.

22. Ardelan M.V. Changes in mobility and solubility of the redox sensitive metals Fe, Mn and Co at the seawater-sediment interface following CO₂ seepage / M.V. Ardelan, E. Steinnes // Biogeosciences. 2010. V. 7. P. 569-583.

23. Granina L. Origin and dynamics of Fe and Mn sedimentary layers in Lake Baikal / L. Granina, B. Müller, B. Wehrli // Chemical Geology. 2004. V. 205. P. 55-72.

24. Longmore A.R. Importance of Sediment Nutrients in the Gippsland Lakes. Marine and Freshwater Systems, Primary Industries Research / A.R. Longmore, S. Roberts // A report for the Gippsland Task Force. Queenscliff. Victoria. 2006. 24 p.

25. Lopez P. Composition of porewater and benthic fluxes in the Mesohaline Es Grau lagoon (Minorca, Spain) during spring and early summer // Wetlands, 2004. V. 24(4). P. 796-810.



T.S. Papina, E.I. Tretyakova, A.N. Eyrikh

BIOGENIC ELEMENTS INFLOW FROM BOTTOM SEDIMENTS OF NOVOSIBIRSK RESERVOIR

Biogenic element distribution in the system pore solution – water flow has been described. Bottom sediments in reducing conditions were shown to be a source for biogenic elements in

the waters of Novosibirsk Reservoir during summer and autumn seasons. Input of elements as regard to river runoff is 1,6-4,7% for phosphate ions, 0,2-46% for iron ions, 20-89 % and

23-334 % for ammonium and manganese ions respectively.

Key words: bottom sediments, pore water, biogenic elements