

## О СОДЕРЖАНИИ МАРГАНЦА В ИЛАХ МОЖАЙСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

© 2012 г. М. В. Мартынова

Институт водных проблем РАН  
119333 Москва, ул. Губкина, 3

Поступила в редакцию 25.02.2010 г.

Обсуждены причины высокого содержания Mn в твердой фазе и поровом растворе донных отложений Можайского водохранилища. Выявлены закономерности изменения содержания форм Mn в отложениях от верховьев водохранилища к плотине. Предложены гипотезы, объясняющие эти закономерности.

*Ключевые слова:* марганец, донные отложения, поровый раствор.

Роль соединений Mn в водных экосистемах зависит от его концентрации в воде: при концентрациях  $<0.1$  мг/л Mn стимулирует фотосинтез и защищает клетки от свободных радикалов, при более высоких концентрациях — задерживает рост водорослей. Избыточное накопление Mn в организме человека ухудшает его здоровье [15]. Соединения Mn аккумулируются в донных отложениях (ДО) и высшей водной растительности водотоков и водоемов. В подмосковных водохранилищах питьевого назначения, в том числе Можайском, отмечены единичные случаи повышенной концентрации Mn в воде весной (иногда летом). Одной из причин этого может быть поступление Mn из ДО. Отсюда — интерес к содержанию и пространственному распределению Mn в твердой и жидкой фазах илов этого водохранилища, исследование которых — цель статьи.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На русловом и пойменном участках, расположенных вдоль Можайского водохранилища (рис. 1), в марте 1975 г. со льда были отобраны пробы верхнего 2-см слоя ДО. В пробах определялись естественная влажность грунта, содержание Mn, Fe, азота  $\text{NH}_4^+$ , форм P и других веществ (табл. 1). Поровый раствор получали центрифугированием проб ДО в течение 20 мин при 6000 об/мин с последующей фильтрацией порового раствора (0.45 мкм). Операции осуществлялись в боксе из оргстекла, заполненном Ag. Подвижные формы Mn, Fe ( $\text{Mn}_p$ ,  $\text{Fe}_p$ ), минерального P ( $\text{P}_{\text{мин}}$ ) извлекались трехкратной часовой экстракцией 2 г сухого грунта 50 мл 0.1 н  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Последовательное семикратное экстрагирование Fe, Mn и P показало, что трехкратная вытяжка извлекает из навески ила 95%  $\text{Mn}_p$ , 80%  $\text{Fe}_p$  и  $\text{P}_{\text{мин}}$  от их количества, извле-

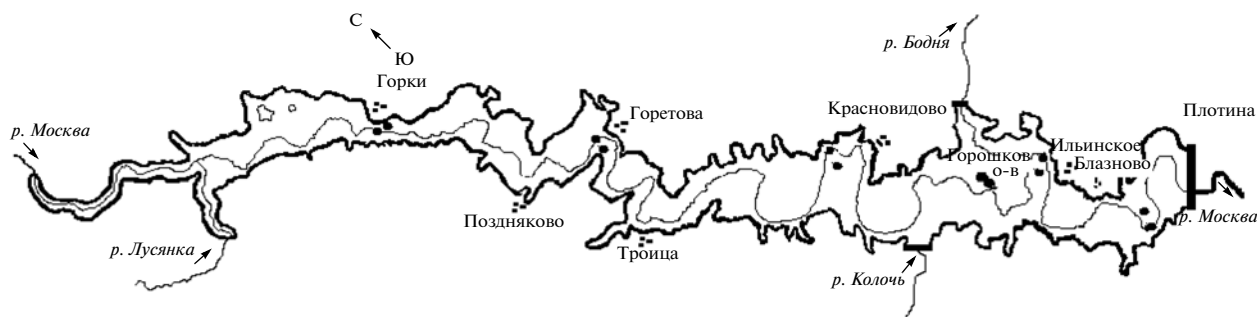


Рис. 1. Карта-схема станций отбора проб ила в Можайском водохранилище; темные кружки — станции отбора проб.

Таблица 1. Аналитические методы исследования

Показатель	Значение	Метод определения	Ссылка
pH	Отрицательный логарифм концентрации $H^+$ в растворе	Электрометрический, стеклянный электрод	[1]
Eh	Окислительно-восстановительный потенциал	Электрометрический, гладкий платиновый электрод	[1]
$P_{мин р}$	Растворенный минеральный P	Образование фосфатно-молибдатного комплекса с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя	[12]
$P_{орг р}$	Растворенный органический P	Как разность между общим растворенным фосфором, определенным после сжигания пробы с $K_2S_2O_8$ , и минеральным растворенным P	[12]
$NH_4^+$	Растворенный аммонийный азот	Несслеризация с последующей фотометрией	[1]
Fe(II)	Растворенное закисное железо	Фотометрический, с орто-фенантролином	[1]
Fe <sub>общ</sub>	Растворенное общее железо	То же, после восстановления всех форм Fe до Fe(II) гидросиламином	[1]
Mn	Марганец в поровом растворе	Фотометрический, с раствором Hg/Ag	[19]
$P_{мин т ф}$	Минеральный P твердой фазы ила	Модификация метода Мета	[9]
$P_{орг т ф}$	Органический P твердой фазы ила	То же	[9]
Ca <sub>обм</sub> , Mg <sub>обм</sub>	Обменные формы кальция и магния	Трилометрическое титрование после 2 н раствором KCl	[1]
$P_{п}$ , Fe <sub>п</sub>	Подвижные формы элементов	Определение в растворе 0.1 н $H_2SO_4$ , полученном после трехкратной экстракции сухого ила	[17]
ОВ	Органическое вещество твердой фазы ила	Потери при прокаливании сухого ила при 450°C	[17]

ченного семикратной вытяжкой, принятого за 100%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Можайское водохранилище создано в верхнем течении р. Москвы с целью водоснабжения г. Москвы. Водоохранилище заполнено до нормального подпорного горизонта (НПГ) в 1961 г. Максимальная глубина составляет 22.6 м (при НПГ) у плотины. Водоем относится к водохранилищам долинного типа, слабо проточный (средний водообмен в период наблюдений  $1.8 \text{ год}^{-1}$ ) с внутригодовыми колебаниями уровня до 7 м. Продолжительность ледостава в среднем составляет 5 мес. (с ноября по апрель) [10].

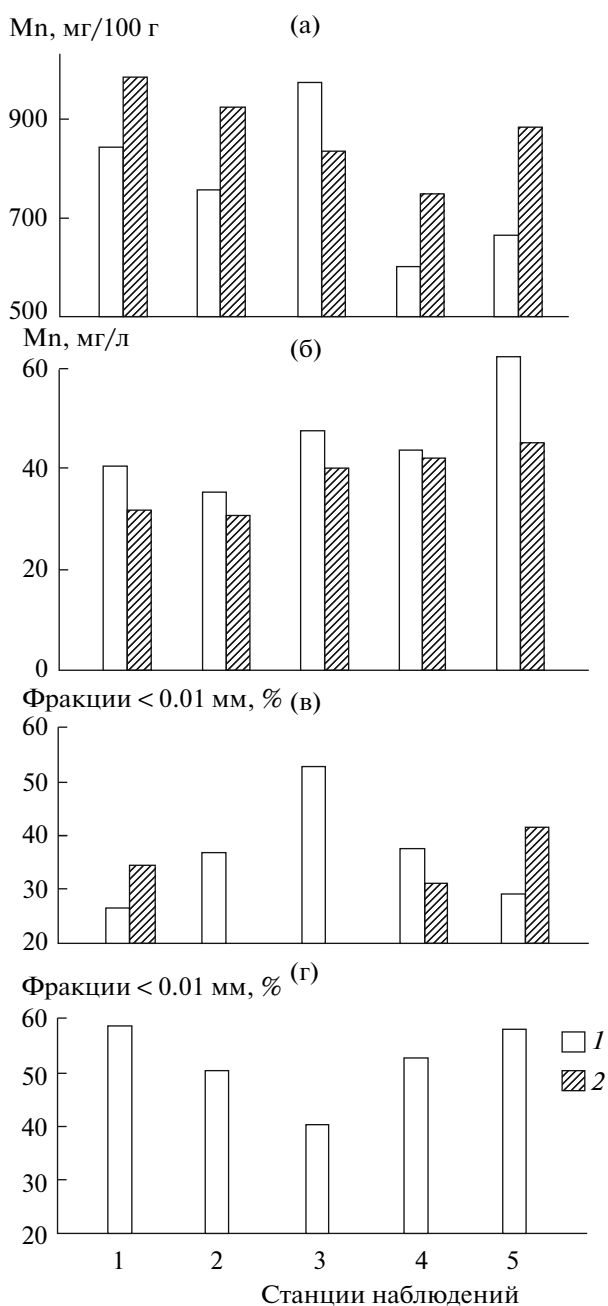
Около 70% всей площади дна при НПГ покрыто алевритово-пелитовыми отложениями, которые на русловых станциях представлены серыми илами, опесчанеными на пойменных участках [2].

Содержание  $Mn_{п}$  в ДО Можайского водохранилища высоко. Оно в несколько раз выше ПДК почв для общего Mn (0.1%) [3] и в марте 1975 г. составляло в среднем для русловых станций 0.76, для пойменных – 0.87% сух. ила. В ДО водохранилищ Верхней Волги оно колеблется от 0.08 в Ивановском водохранилище до 0.15% в Угличском [5]. В верхних 5 см ДО Днепровских водохранилищ со-

держание общего Mn равно 0.09–0.12% [20]. В ДО семи водохранилищ Англии оно находится в диапазоне 0.04–0.11% [22].

На пойменном участке Можайского водохранилища содержание  $Mn_{п}$  в ДО последовательно убывает от верховьев (ст. Горки) к ст. Ильинское, увеличиваясь близ плотины (рис. 2а). Некоторый рост содержания  $Mn_{п}$  в пойменных илах ст. Блазново может быть обусловлен его дополнительным поступлением со стоком воды и взвесей по балкам левого и правого (ручей у с. Криушино) берегов [18]. Распределение содержания  $Mn_{п}$  в илах вдоль русловой ложбины (рис. 2б) отличается от такового на пойме максимально высоким содержанием его в ДО ст. Красновидово. Оно может быть обусловлено гранулометрическим и минералогическим составом илов этой станции.

Существует представление о том, что соединения Fe, Mn и других металлов связаны с мелкодисперсной минеральной фракцией ДО [15]. Анализ данных [2], характеризующих распределение в ДО вдоль водохранилища фракции частиц <0.01 мм, показывает, что в районе ст. Красновидово их доля достигает наибольшего значения – 55% (рис. 2в). Согласно [4] смешанно-слоистые иллит-сметитовые минералы способны закреплять большое количество Mn. Глинистая часть ДО русловой ст. Красновидово в значительном коли-



**Рис. 2.** Содержание Mn в твердой фазе ила (а), поровом растворе (б) и фракций ила по [2]: <math><0.01\text{ мм}</math> (в), <math>0.05\text{--}0.01\text{ мм}</math> (г). Станции наблюдений: 1 – Горки, 2 – Горетово, 3 – Красновидово, 4 – Ильинское, 5 – Блазново; 1 – русло, 2 – пойма.

честве (>30%) представлена монтмориллонитом (слоистый смектитовый минерал). По-видимому, эта особенность способствует повышенному содержанию здесь  $Mn_{II}$  относительно других участков водохранилища.

В остальном изменение содержания  $Mn_{II}$  в илах от верховья к нижним участкам ни на пойме, ни на русле не соответствует изменению содержания

фракции <math><0.01\text{ мм}</math> (рис. 2а, 2в). Не совпадает оно и с распределением фракции <math>0.05\text{--}0.01\text{ мм}</math> (рис. 2а, 2г), к которой приурочена большая часть Mn почв [3]. По-видимому, в данном случае содержание и особенности распределения  $Mn_{II}$  в ДО водохранилища определяются другими причинами.

Характер распределения  $Mn_{II}$  в илах в основном можно было бы объяснить, полагая, что его большая часть поступает в водохранилище со взвешенным и растворенным (переходящим затем во взвеси) веществом с водами р. Москвы. Действительно, содержание общего Mn в воде верховьев водохранилища в августе 1972 г. было больше ПДК, составляя 0.33 мг/л [13]. Вниз по водохранилищу количество речных взвесей, с которыми поступает Mn, убывает [2]. Соответственно должны уменьшаться их седиментация и накопление  $Mn_{II}$  в ДО. Последующий анализ данных вносит поправку в это объяснение.

ДО Можайского водохранилища примерно на 65% сложены материалом, поступающим в водоем за счет разрушения берегов [2]. Поэтому наиболее вероятно предположение, что основной источник Mn для ДО Можайского водохранилища – береговая морена. Оно подтверждается фактом повышенного содержания Mn в песках пляжа близ ст. Красновидово: при промывании прокаленного песка разбавленной соляной кислотой раствор окрашивался в интенсивный темно-малиновый цвет (признак присутствия ионов  $MnO_4^-$ ).

Концентрация Mn в поровом растворе ( $Mn_p$ ) илов Можайского водохранилища на русловых станциях всюду больше, чем на пойменных, и в целом увеличивается от верховьев к плотине, достигая на русловой ст. Блазново 62 мг/л (рис. 2г), что близко к содержанию Mn в воде норвежского оз. Нордбитьернет [20]. Концентрация  $Mn_p$  в илах Куйбышевского водохранилища на порядок ниже, она составляет 2–5 мг/л [7] и близка к таковой в илах водохранилищ Днепра (~2.0–4.5 мг/л) [21].

Величина соотношения  $Mn_{II}/Mn_p$  в ДО как русловых, так и пойменных станций Можайского водохранилища уменьшается от верхних участков к нижним (табл. 2), причем на русловых станциях это соотношение всюду меньше, чем на пойменных. Это означает, что ДО нижнего участка водохранилища (станции Ильинское, Блазново) относительно обогащены растворенным  $Mn(II)$ . В русловых илах это обогащение всюду больше, чем в пойменных. Основная причина этих сдвигов, по-видимому, – уменьшение окисления  $Mn_p$  в верхнем слое ила (0–2 см) в связи с уменьшением концентрации  $O_2$  в придонном слое воды (0–20 см) от верховьев водохранилища к плотине, поскольку автором выявлена обратная связь между этими характеристиками для русловой станции Красновидовского плеса. Возможны и другие причины.

**Таблица 2.** Содержание и соотношение форм Mn и Fe в твердой и жидкой фазах ила

Станция отбора проб	Mn <sub>п</sub> , мг/100 г сух. ила		Mn <sub>р</sub> , мг/л		Mn <sub>п</sub> /Mn <sub>р</sub>		Fe <sub>п</sub> , мг/100 г сух. ила		Fe <sub>п</sub> /Mn <sub>п</sub>		ОВ, % сух. ила	
	русло	пойма	русло	пойма	русло	пойма	русло	пойма	русло	пойма	русло	пойма
Горки	825	984	40	31	21	32	694	506	0.84	0.50	6.76	6.02
Горетово	750	919	35	31	21	30	713	619	0.95	0.67	6.90	7.00
Красновидово	975	834	47	40	21	21	684	544	0.70	0.65	6.71	5.93
Ильинское	592	732	43	42	14	17	880	775	1.49	1.06	5.68	4.94
Блазново	647	881	62	45	10	20	347	403	0.54	0.46	2.20	3.06

**Таблица 3.** Значения рН придонной воды и илов на ст. Красновидово (числитель – диапазон колебаний, знаменатель – средняя за год)

Ежемесячные наблюдения в 1970–1971 гг.				Ежемесячные наблюдения в 1974–1975 гг.	
вода (20–30 см от дна)		ил (0–2 см)		вода (0–20 см от дна)	ил (0–2 см)
русло	пойма	русло	пойма	русло	русло
$\frac{7.16-8.30}{7.58}$	$\frac{7.25-8.29}{8.12}$	$\frac{6.45-7.50}{7.13}$	$\frac{7.05-7.50}{7.28}$	$\frac{7.15-8.70}{7.78}$	$\frac{6.93-7.45}{7.20}$

Концентрация Mn(II) в поровом растворе при прочих равных условиях определяется соотношением скоростей его редуцирующего растворения и окисления. Значительная часть Mn твердой фазы отложений представлена подвижными формами, быстро и легко переходящими в раствор в анаэробных условиях. Быстро восстанавливаясь, Mn, в отличие от Fe, медленно окисляется. Поэтому колебания соотношения Mn<sub>п</sub>/Mn<sub>р</sub> должны определяться изменением скоростей его окисления. Скорость окисления Mn<sup>2+</sup> зависит от величины рН (при рН < 8.0) и замедляется с понижением рН [3]. С приближением к плотине рН верхнего слоя ила должно понижаться.

Приведенные ниже данные автора о колебаниях значений рН относятся только к ст. Красновидово. В соответствии с ними рН илов и придонной воды изменялось в течение года с годовой амплитудой 1.0–1.5 единиц. Значения рН придонной воды, как правило, больше, чем рН ила, и на русловой станции – несколько ниже, чем на пойме (табл. 3). Это обусловлено более редким в течение года перемешиванием придонной воды с поверхностными водами, имеющими высокие значения рН (летом >9.0), так как глубина русловой станции больше, чем пойменной (соответственно 17.3 и 11.5 м при НПП).

По мере приближения к плотине глубина и русловых, и пойменных станций увеличивается, снижается динамическая активность придонных вод. Соответственно, должны уменьшаться величина рН ила и придонной воды, замедляться окисление Mn и повышаться концентрация вос-

становленного Mn. Следовательно, в небольшом (и не очень глубоком) продуктивном водохранилище руслового типа должна существовать связь между глубиной водоема и соотношением Mn<sub>п</sub>/Mn<sub>р</sub> в ДО (при прочих равных условиях).

Пойменные илы всюду более опесчанены по сравнению с русловыми [2]. Следовательно, проницаемость их больше, и, соответственно, выше их рН. Важную роль играет повышенная проницаемость пойменных илов для O<sub>2</sub> и окислов N и S по сравнению в русловыми илами, что может способствовать более энергичному окислению и накоплению Mn в верхних слоях ДО. В результате соотношение Mn<sub>п</sub>/Mn<sub>р</sub> в пойменных илах более сдвинуто в сторону твердой фазы, чем в русловых илах.

По-видимому, по мере приближения к плотине увеличивается не только концентрация Mn в поровом растворе, но и поток Mn из ДО в воду. Поэтому содержание Mn в твердой фазе ДО несколько уменьшается вследствие истощения Mn<sub>п</sub>. Последнее наиболее отчетливо отмечается на станциях Ильинское и Блазново (табл. 2) и создает представление о речном стоке как основном источнике Mn в ДО. Хотя влияние речного стока на увеличение содержания Mn<sub>п</sub> в илах верховьев водохранилища представляется несомненным, его нельзя считать основным источником ДО всего водохранилища.

Сравнивая содержание и распределение по площади водохранилища Mn<sub>п</sub> и Fe<sub>п</sub>, следует отметить большую однородность в распределении Mn<sub>п</sub> (табл. 2). Относительный размах колебаний со-

держания  $Mn_{п}$  в илах в марте составляет 40%. Для  $Fe_{п}$  эта величина  $>128\%$ . Большая неоднородность распределения содержания в илах  $Fe_{п}$  в марте (месяц минимального уровня воды в водохранилище) обусловлена, по-видимому, локальным влиянием разгрузки грунтовых (подземных) вод с высокой концентрацией  $Fe$  (до 20 мг/л) [8], которое должно быть особенно интенсивным близ ст. Ильинское. Здесь существует огромная песчаная линза, выходящая в водохранилище. Влияние разгрузки грунтовых вод на пространственное распределение  $Mn_{п}$  в ДО ст. Ильинское выражается в понижении его содержания в илах относительно других станций водохранилища. Это свидетельствует о небольшой концентрации  $Mn$  в грунтовых и подземных водах района Можайского водохранилища. На русловых станциях Горетово и Красновидово поверхность ила была покрыта ярко оранжевой пленкой толщиной 2–3 мм, причиной чему – также разгрузка грунтовых вод в ложе русла.

Анализ результатов позволяет дать некоторое представление о формах нахождения  $Mn$  в илах водохранилища. Считается, что способность  $Mn$  накапливаться в ДО обусловлена (в отличие от  $Fe$ ) его адсорбцией неорганическими лигандами [11]. Значимая обратная зависимость концентрации  $Mn_{р}$  от содержания  $P_{мин}$  в твердой фазе ила ( $r = -0.66 \pm 0.19$ ) может рассматриваться как подтверждение предположения о комплексации некоторой части соединений  $Mn$  фосфатами [11].

Согласно [6]  $Mn$  почти полностью (87.5–91.7% валового) может присутствовать в ДО в обменной форме, извлекаемой 0.1 н  $H_2SO_4$ . Если бы в отложениях Можайского водохранилища  $Mn_{п}$  находился преимущественно в обменной форме, то существовала бы связь между его содержанием в твердой фазе илов и поровом растворе. Такой связи не выявлено. В то же время, обратная связь между концентрацией  $Mn$  в поровом растворе и содержанием обменного  $NH_4^+$  в илах ( $r = -0.73 \pm 0.16$ ) и прямая – с концентрацией растворенного  $NH_4^+$  в илах ( $r = 0.64 \pm 0.20$ ) свидетельствует о том, что часть  $Mn_{п}$  илов все же находится в обменной форме. Значимая связь между пространственным распределением в илах содержания  $Mn$  и 16 других переменных (табл. 1), включая отношение  $Fe_{п}/Mn_{п}$ , не выявлена.

Величина  $Fe_{п}/Mn_{п}$  меняется от 0.46 в илах поймы у ст. Блазново до 1.49 в русловых илах у ст. Ильинское (табл. 2). Основная причина максимально высокого соотношения  $Fe_{п}/Mn_{п}$  у ст. Ильинское – упомянутая выше разгрузка грунтовых вод, обогащенных  $Fe$  [8]. Связь величины  $Fe_{п}/Mn_{п}$  с содержанием  $Fe_{п}$  ( $r = 0.89 \pm 0.07$ ) и  $Fe(III)$  порового раствора ( $r = 0.66 \pm 0.19$ ) подтверждает высказанное предположение.

Поскольку в грунтовых и подземных водах всегда содержится  $O_2$ , интенсивность окислительных процессов в ДО ст. Ильинское должна быть максимальной по сравнению с таковой в ДО других станций. Однако эта разгрузка не сказывается на интенсивности окислительных процессов в верхних 2 см ила, во всяком случае – на величине соотношения  $Mn_{п}/Mn_{р}$  в этом слое ила, которое заметно сдвинуто в сторону  $Mn_{р}$  (табл. 2). По-видимому, уменьшение концентрации  $O_2$  в придонной воде и небольшие изменения величины рН более значимы для процессов диагенетического преобразования  $Mn_{п}$  в слое ила, расположенном вблизи контакта вода–ДО, чем разгрузка грунтовых вод в ложе водохранилища.

## ВЫВОДЫ

Содержание  $Mn$  в поровом растворе и придонной воде Можайского водохранилища в несколько раз выше, чем в водохранилищах Верхней Волги и Днепра, и превышает ПДК почв. Вниз по водохранилищу содержание  $Mn_{п}$  в русловых и пойменных илах убывает.

Грунтовые и подземные воды не могут считаться существенным поставщиком  $Mn$  в водохранилище. Основной его источник в илах водохранилища в целом – очевидно, береговая морена. В верховьях водохранилища значимая роль принадлежит речному стоку.

Влияние гранулометрического состава илов на содержание в них  $Mn_{п}$  не обнаружено. Значимая связь между содержанием  $Mn_{п}$  в твердой фазе илов и  $Mn_{р}$  в поровом растворе не выявлена.

Концентрация  $Mn_{р}$  в илах непрерывно увеличивается от верховьев к плотине. Соотношение  $Mn_{п}/Mn_{р}$  убывает по направлению к плотине, т.е. увеличиваются относительное обогащение илов  $Mn_{р}$  и, по-видимому, поток  $Mn$  со дна. Это приводит к относительному истощению  $Mn_{п}$  твердой фазы ила в низовьях водохранилища.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ариунушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1961. 490 с.
2. Виноградова Н.Н. Взвешенные вещества и донные отложения // Комплексные исследования водохранилищ. М: Изд-во МГУ, 1979. Вып. 3. С. 231–262.
3. Водяницкий Ю.Н. Минералогия и геохимия марганца (обзор литературы) // Почвоведение. 2009. № 10. С. 1256–1265.
4. Водяницкий Ю.Н., Горшков А.И., Сивцов А.В. Особенности оксидогенеза марганца в почвах Русской равнины // Почвоведение. 2002. № 10. С. 1171–1180.
5. Ганеева М.В., Законнов В.В., Ганеев А.А. Локализация распределения тяжелых металлов в донных от-

- ложениях водохранилищ Верхней Волги // Вод. ресурсы. 1997. Т. 24. № 2. С. 174–180.
6. *Ефремова Т.Т., Ефремов С.П., Мелентьева Н.В.* Оценка химического состава вод и железистых взвесей осушительной системы евтрофного болота // Вестник экологии, лесоведения и ландшафтоведения. 2003. Вып. 4. С. 157–169.
  7. *Кочарян А.Г., Венецианов Е.В., Сафонова Н.С., Серенькая Е.П.* Сезонные изменения форм нахождения тяжелых металлов в водах и донных отложениях Куйбышевского водохранилища // Вод. ресурсы. 2003. Т. 30. № 4. С. 443–451.
  8. *Мартынова М.В.* Особенности внутригодовых колебаний концентрации соединений железа в системе вода–донные отложения Можайского водохранилища // Вод. ресурсы 2009. Т. 36. № 1. С. 80–88.
  9. *Мартынова М.В., Шмидеберг Н.А.* О методах определения различных форм фосфора в донных наносах // Гидрохим. материалы. 1983. Т. 85. С. 49–55.
  10. Моделирование режима фосфора в долинном водохранилище / Под ред. Эдельштейна К.К. М.: Изд-во МГУ, 1995. 79 с.
  11. *Перельман А.И., Касимов Н.С.* Геохимия ландшафта. М.: Астрей-2000, 1999. 768 с.
  12. *Сапожников В.В., Носова В.В.* Методика и некоторые предварительные результаты определения различных форм фосфора в воде Можайского водохранилища // Гидрохимические исследования поверхностных и подземных вод района Можайского водохранилища. М.: Изд-во МГУ, 1977. С. 23–34.
  13. *Серженко Т.Н., Шинкар Г.Г.* О содержании некоторых тяжелых металлов в водных массах Можайского водохранилища // Гидрохимические исследования поверхностных и подземных вод района Можайского водохранилища. М.: Изд-во МГУ, 1977. С. 34–45.
  14. *Скальский А.В., Быков А.Т., Яцык Г.В.* Микроэлементы и здоровье детей. М.: КМК, 2000. 133 с.
  15. *Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза. М.: Наука, 1962. Т. 1. 212 с.
  16. Унифицированные методы анализа вод. М.: Химия, 1973. 212 с.
  17. *Хейфец Д.М.* Методы определения фосфора в почве // Агрохимические методы исследования почв. М.: Сельхозгиз, 1965. С. 83–127.
  18. *Эдельштейн К.К.* Морфология и морфометрия Можайского водохранилища // Комплексные исследования водохранилищ. М.: Изд-во МГУ, 1973. Вып. 2. С. 24–41.
  19. *Golterman H.L., Clumo R.S.* Methods for chemical analysis of fresh water. Oxford: Blackwell Scientific Publ., 1969. 174 p.
  20. *Hongve D.* Cycling of iron, manganese and phosphate in meromictic lake // Limnol. Oceanogr. 1997. V. 42. № 4. P. 635–647.
  21. *Linnik P.M.* The state of heavy metals in the interstitial solutions as an important characteristic of their migration mobility // Internat. Rev. Hydrobiol. 1998. V. 23. Spec. Issu. P. 239–248.
  22. *Redshaw C.J., Mason C.F., Hayes C.R., Roberts R.D.* Factors influencing phosphate exchange across the sediment-water interface of eutrophic reservoirs // Hydrobiologia. 1990. V. 192. № 2–3. P. 233–245.