

УДК 550.4

О.А. Липатникова¹, Т.Н. Лубкова², Н.А. Коробова³

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ПИРОГОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
119991, Москва, ГСП-1, Ленинские Горы, 1

Lomonosov Moscow State University, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1

Для характеристики абиотической части экосистемы Пироговского водохранилища исследованы состав и формы нахождения микроэлементов (Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Co, Mn, Fe, Ba и Sr) в поверхностных водах, поровых водах и твердой фазе донных отложений. Установлено, что содержание металлов в поверхностных водах не превышает ПДК вредных веществ для объектов рыбохозяйственного значения, за исключением Zn (2–9 ПДК) и Cu (до 2 ПДК). Преобладающая форма нахождения металлов в водах по результатам термодинамических расчетов — свободные ионы (Sr, Ba, Zn, Ni, Co, Cd), фульватный (Cu) и карбонатный (Pb) комплексы. Для поровых вод наблюдается закономерное увеличение доли сульфатного комплекса микроэлементов в отложениях суглинистого состава, твердая фаза которых также характеризуется слабоаномальным содержанием Zn, Cd, Co и Ni. Согласно данным экстракционного фракционирования металлы преимущественно закреплены в донных отложениях в кристаллической решетке силикатов либо прочно связаны с оксидами и гидроксидами железа и марганца, за исключением Cd и Mn, для которых наиболее подвижные обменные, специфические и связанные с карбонатами формы играют заметную роль во фракционном составе соединений.

Ключевые слова: Пироговское водохранилище, донные отложения, микроэлементы, формы нахождения, метод последовательных экстракций, термодинамический расчет.

The composition and speciation of trace elements (Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Co, Mn, Fe, Ba, and Sr) in surface water and bottom sediments of the Pirogov water reservoir have been studied. It was found that the metal content in surface water does not exceed the maximum permissible concentration (MPC) for fishery water reservoir excluded Zn (2–9 MPC) and Cu (up to 2 MPC). According to results of thermodynamic calculations, the predominant metal speciation in water is the free ion (Sr, Ba, Zn, Ni, Co, Cd), fulvate (Cu) and carbonate (Pb) complex. The interstitial water is characterized by an increase in the content of sulfate complex of trace elements in loams, the solid phase of which is also characterized by slightly anomalous contents of Zn, Cd, Co, and Ni. According to data of sequential selective procedure, metals are predominantly immobilized in solid phase of bottom sediments in the crystal structure of silicates or bounded to iron and manganese oxides. Only for Cd and Mn exchangeable and bound to carbonates fractions are characterized by considerable relative contents.

Key words: Pirogov water reservoir, bottom sediments, trace elements, metal speciation, sequential selective procedure, thermodynamic calculation.

Введение. Поверхностные воды и донные отложения — важнейшие абиотические компоненты водных экосистем, приоритетное прикладное значение среди которых имеют водохранилища, создаваемые для целевого накопления и хранения воды. Донные отложения водоемов, образующиеся в результате седиментации взвешенного в воде материала и его взаимодействия с водной фазой, в свою очередь аккумулируют вещества, поступающие с водосборной территории, и при определенных условиях их можно рассматривать в качестве источника вторичного загрязнения поверхностных вод. Качество вод, а также прогноз

поведения токсичных металлов в системе донные отложения—поверхностные воды в значительной степени определяется формами нахождения микроэлементов в компонентах экосистемы [Манихин, Никаноров, 2001; Бреховских и др., 2006; Липатникова и др., 2014; Липатникова, 2018].

Цель исследования — оценка состава и форм нахождения микроэлементов (Cu, Pb, Zn, Cd, Ni, Co, Mn, Fe, Ba и Sr) в поверхностных водах, поровых водах и твердой фазе донных отложений Пироговского водохранилища, которое используется для водоснабжения северной части Москвы и Московской области, решения задач энергетики

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, науч. с.; e-mail: lipatnikova_oa@mail.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, ст.науч. с.; e-mail: tanya_lubkova@mail.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра геохимии, магистрант; e-mail: nk.kot@inbox.ru

и рекреации, что обуславливает актуальность выполненной работы.

Объект исследования. Пироговское водохранилище — часть более крупного Клязьминского водохранилища водораздельного бьефа канала имени Москвы; расположено в городском округе Мытищи Московской области. Его также называют Пироговский рукав (залив) Клязьминского водохранилища; тем не менее это отдельный водный объект. Оба водохранилища были образованы в результате сооружения Пироговского гидроузла на р. Клязьма в 1932–1937 гг. Основные морфометрические характеристики водоема при нормальном подпорном уровне (НПУ): длина 7 км, максимальная ширина 1,2 км, глубина по фарватеру от 6 до 8 м; площадь водного зеркала 7 км²; полный объем 87 млн м³, полезный объем 27 млн м³ [http://voda.mnr.gov.ru].

В соответствии с программой гидрохимических наблюдений за состоянием водных объектов, утвержденной ФГБУ «Центррегионводхоз», сотрудниками Бассейновой гидрохимической лаборатории осуществляется мониторинг качества воды [http://fgwu.ru]. По результатам наблюдений за 2009 г. характерными загрязняющими веществами были железо, марганец, медь, цинк (4,8; 7,5; 7,2 и 3,4 ПДК соответственно). По значению удельного комбинаторного индекса загрязнения воды (УКИЗВ) воды водохранилища относились к очень загрязненным (разряд Б3 класса качества). Сравнительный анализ среднегодовых значений содержания основных загрязняющих веществ воды в створах водохранилища за 2008–2012 гг. выявил снижение содержания нитритов и алюминия от 1,5–3 ПДК и 4,5–9,5 ПДК соответственно (2008–2009 гг.) до значений ниже ПДК (2010–2012 гг.) [http://www.m-obvu.ru]. Информация о состоянии вод и донных отложений за более поздние годы не представлена в открытом доступе. Качество вод и состав донных отложений изучали сотрудники образовательных университетов и исследовательских институтов [Мосин, 2009; Волков, 2011; Суслов и др., 2017], однако исследования не включали в

себя анализ форм нахождения микроэлементов в донных отложениях, в то время как решение этой эколого-геохимической задачи позволяет определить условия, при которых донные отложения могут стать источником вторичного загрязнения водоемов, и обосновать прогноз поведения токсикантов.

Материалы и методика исследования. Полевой материал, используемый в работе, был отобран в июле 2018 г. с борта маломерного парусного судна. Пробы воды отбирали с помощью батометра Ван-Дорна в бутылки из полиэтилена. Отбор сопровождался замерами pH и электропроводности воды с использованием портативных pH-метра PH-200 и кондуктометра COM-100 («HM Digital», Южная Корея). Для последующего определения микроэлементов на месте проводили фильтрацию аликвотной части проб через стерильные фильтрующие насадки из ацетата целлюлозы с диаметром пор 0,45 мкм (CHROMAFIL CA-45/25-S, «Macherey-Nagel», Германия) в пробирки из полипропилена вместимостью 15 мл с консервацией фильтрата HNO₃ (ос.ч.). Для отбора проб донных отложений использовали трубку ГОИН ТГ–1,5.

Образцы отбирали в русловой части водохранилища и в заливах; всего отобрано 6 образцов поверхностных вод и 6 образцов донных отложений (рис. 1, табл. 1). В лабораторных условиях методом центрифугирования с использованием настольной центрифуги «Digicen 21» из донного осадка были выделены поровые воды. Время центрифугирования составляло 20 мин. при скорости 6000 об./мин.

В поверхностных и поровых водах определяли макросостав и окисляемость методами объемного титрования [Количественный..., 1978] в химической лаборатории кафедры геохимии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, а также содержание растворенных форм макро- (Na, K) и микроэлементов (Fe, Mn, Sr, Ba, Cd, Zn, Pb, Co, Cu, Ni) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП–МС). Анализ методом ИСП–МС выполняли в ОНПАР ФГБУ ИМГРЭ с использованием масс-спектрометра

Таблица 1

Характеристика отобранных образцов

№ пробы	Место отбора	Поверхностные воды				Донные отложения		
		T, °C	pH	электропроводность, мкСм/см	ХПК, мгО/л	гранулометрическая характеристика*	влажность, %	C _{орг} , %
1	Подрезовский залив	23,5	7,2	276	36	суглинок средний пылеватый	60	2,2
2	2-й Пироговский залив	24,0	6,8	277	38	суглинок средний пылеватый	47	1,1
3	1-й Пироговский залив	24,3	7,0	278	10	супесь средняя	21	0,7
4	Плотина у п. Пирогово	24,3	6,9	274	120	суглинок средний	42	1,1
5	Бухта Ореховая	23,6	7,0	274	72	супесь средняя пылеватая	54	1,8
6	Русловая часть водохранилища	23,6	7,3	275	85	суглинок средний	47	2,9

* гранулометрический состав определен ареометрическим методом, название дано по классификации В.В. Охотина [Трофимов и др., 2005].

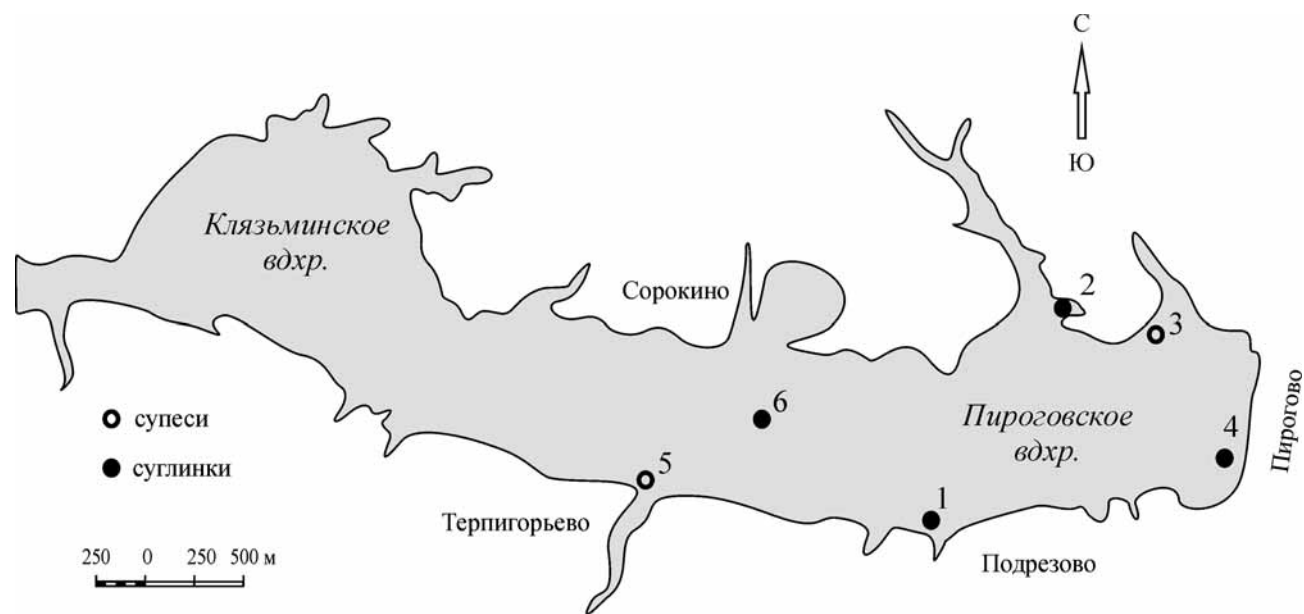


Рис. 1. Схема отбора образцов воды и донных отложений

ELAN–6100. Калибровку осуществляли по растворам мультиэлементного стандарта (набор ICP-MS-68B, «High-Purity Standards», США). Правильность измерений контролировали использованием внутреннего стандарта (Indium ICP Standard CertiPUR 1002 мг/л ± 0,4%, «Merck», Германия). Контроль точности проводили измерением стандартного раствора CRM–TMDW (Trace Metals in Drinking Water Standard, «High Purity Standards», США).

Для определения форм нахождения микроэлементов в водах использовали термодинамические расчеты с помощью пакета программ термодинамического моделирования HCh v.4.6 [Шваров, 2008], в которой в качестве критерия равновесия используется минимум свободной энергии Гиббса системы. Валовый состав систем задавали по результатам химических анализов. Концентрацию органических ионов оценивали по величине $C_{орг}$ по методике, приведенной в [Методы ..., 1988], с учетом средней молекулярной массы фульвокислот 1500 [Кирюхин, Швец, 1976].

Моделируемая система включала 20 независимых компонентов — 19 химических элементов (H, O, Ca, Mg, Na, K, C, S, Cl, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Co, Cd, Ni, Ba, Sr) и квазиэлемент — фульвокислоту (Fu). Набор растворенных частиц в расчетах включал 90 простых ионов и комплексов, среди которых 79 неорганических (включая карбонатные, сульфатные, хлоридные, гидросокомплексы, а также свободные ионы) и 11 органических комплексов. Для более точного регулирования pH система была открыта по CO_2 . Источником термодинамических данных в работе служил банк данных UNITHERM, дополненный эффективными и термодинамическими константами комплексообразования, найденными в литературе. Используемые в расчетах константы для микроэлементов приведены в табл. 2.

В пробах донных осадков определены естественная влажность весовым способом, содержание органического вещества методом окисления по Тюрину и гранулометрические характеристики ареометрическим методом (табл. 1). Рентгенофазовым анализом (дифрактометр «ДРОН–3М», аналитик — В.Л. Косоруков) установлен минеральный состав донных осадков, представленный преимущественно кварцем (59–72%), калиевыми полевыми шпатами (9–13%), плагиоклазом (8–12%).

Формы нахождения микроэлементов (Fe, Mn, Sr, Ba, Cd, Zn, Pb, Co, Cu, Ni) в донных отложениях (фракция <1мм) определяли методом последовательных селективных экстракций по

Таблица 2

Эффективные и термодинамические константы комплексообразования $\log K$ (298,15 К, 1 атм), используемые в расчетах

Элемент	Лиганд					
	OH^-	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	Fu^{2-}
Cu^{2+}	6,503	6,77	2,36	0,2	0,5	7,85
Zn^{2+}	5,003	4,76	2,34	0,4	0,4	4,83
Pb^{2+}	6,403	6,478	2,69	1,55	1,17	6,11*
Cd^{2+}	3,903	4,357	2,37	1,98	0,5	4,57
Co^{2+}	4,303	4,228	2,3	0,539	0,2	4,51
Ni^{2+}	4,103	4,5718	2,3	0,408	0,4	4,98
Ba^{2+}	0,643	2,71	2,16**	–0,49***	0,7	—
Sr^{2+}	0,823	2,81	2,3	–0,18***	0,6	—
Mn^{2+}	3,403	4,1**	2,25	0,1	0,2	4,17

Примечания. Если не указано иное, то константы для неорганических комплексов приведены согласно NIST Standard Reference Database 46 (Critical Stability Constants of Metal Complexes Database, опубликованной National Institute of Standards and Technology) [https://www.nist.gov/srd/nist46]; константы для органических комплексов — согласно [Mantoura et al., 1978]; * [Schnitzer, Skinner, 1967]; ** [Turner, 1981]; *** [Johnson et al., 1992]; прочерк — нет данных.

модернизированной схеме Тессье [Tessier et al, 1979]. Такая схема анализа позволяет выделить формы микроэлементов разной степени подвижности: 1) обменные катионы, специфически сорбированные формы и формы, связанные с карбонатами (вытяжка 1М ацетатно-аммонийным буфером с pH 4,8); 2) связанные с аморфными оксидами и гидроксидами железа и марганца (вытяжка солянокислым гидроксидом при pH 2); 3) связанные с органическим веществом (вытяжка 30%-ным раствором H₂O₂ при pH 2); 4) остаточные (разложение остатка пробы после экстракций смесью HNO₃ и HCl). Первую группу форм традиционно относят к легкоподвижным, наиболее биодоступным формам. Вторую и третью можно отнести к условноподвижным, т.е. они способны переходить в раствор при изменении физико-химических условий.

Определение микрокомпонентного состава экстрактов выполняли методом ИСП-МС; соответственно, валовое содержание элементов в донных отложениях рассчитывали по сумме четырех экстракций. Для контроля качества определения содержания микроэлементов (учета потерь при экстрагировании) в исходной пробе донных осад-

ков было измерено валовое содержание элементов методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа (РФА-ЭД) с использованием спектрометра FXL 950 («Thermo Niton», США). Содержание Co и Cd оказалось ниже пределов обнаружения методом РФА-ЭД; по остальным элементам расхождение результатов оценки валового содержания (расчет по сумме четырех экстракций с ИСП-МС окончанием и прямой анализ методом РФА-ЭД) составило 3–7% для Sr, Ba, Mn, Zn; 10–13% для Cu, Ni, Pb и Fe.

Результаты исследований и их обсуждение. Макросостав поверхностных и поровых вод представлен на рис. 2, обобщенные характеристики вод приведены в табл. 3.

Поверхностные воды околонеутральные (pH 6,8–7,3), пресные (минерализация 224–234 мг/л); по классификации О.А. Алекина (1970) относятся к гидрокарбонатному классу, кальциевой группе, второму типу.

Поровые воды по той же классификации относятся к сульфатному классу, кальциевой группе, второму типу. Воды солоноватые — минерализация находится в диапазоне 1,9–3,3 г/л; преимущественно околонеутральные (pH 6,4–7,8). Между

Таблица 3

Средний макросостав поверхностных и поровых вод Пироговского водохранилища

Воды (<i>n</i> — число образцов)	Формула Курлова	Класс, группа, тип вод, по [Алекин, 1970]
Поверхностные (<i>n</i> =6)	$M_{0,23} \frac{Ca\ 62\ Mg\ 25\ Na\ 11\ K\ 2}{HCO_3\ 80\ Cl\ 14\ SO_4\ 7} pH\ 7,0$	Гидрокарбонатный класс, кальциевая группа, второй тип
Поровые в супесчаных донных отложениях (<i>n</i> =2)	$M_{2,8} \frac{Ca\ 58\ Mg\ 21\ Na\ 15\ K\ 6}{SO_4\ 61\ HCO_3\ 29\ Cl\ 10} pH\ 7,2$	Сульфатный класс, кальциевая группа, второй тип
Поровые в суглинистых донных отложениях (<i>n</i> =4)	$M_{2,2} \frac{Ca\ 60\ Mg\ 26\ Na\ 8\ K\ 6}{SO_4\ 83\ HCO_3\ 10\ Cl\ 7} pH\ 6,7$	

Таблица 4

Содержание микроэлементов (мкг/л) в поверхностных и поровых водах Пироговского водохранилища

Номер пробы	Микроэлементы (класс опасности)									
	Pb (2)	Cd (2)	Zn (3)	Cu (3)	Ni (3)	Co (3)	Sr (3)	Ba (4)	Mn (4)	Fe (4)
1	0,37	0,43	24	2,0	1,7	0,13	125	38	1,2	<50
	6,5	0,6	190	27	23	9,1	1220	6070	6250	<50
2	0,48	0,21	91	1,8	2,0	0,14	119	39	7,6	<50
	6,5	1,2	1180	26	41	34,4	1110	1440	25230	<50
3	0,10	0,04	89	1,4	1,8	0,14	123	38	3,8	<50
	78	1,3	152	115	31	5,8	2030	28040	4640	<50
4	0,47	0,25	53	1,7	1,9	0,14	123	40	1,6	<50
	6,8	0,7	110	62	19	4,6	1280	5180	7430	<50
5	0,42	0,03	25	1,4	1,7	0,13	120	38	1,3	<50
	13	1,7	344	110	51	24,9	1040	773	7740	<50
6	0,10	0,04	26	1,4	1,8	0,14	123	39	2,5	<50
	4,1	1,5	231	39	43	41,8	1010	568	33370	<50
ПДК*	6	5	10	1	10	10	400	740	10	100

Примечания. Над чертой — содержание микроэлементов в поверхностных водах, под чертой — в поровых водах; * предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения [Приказ..., 2016].

поровыми водами, выделенными из супесей и из суглинков, наблюдаются небольшие различия в анионном составе — воды в суглинистых отложениях имеют более сульфатный состав.

Содержание микроэлементов в поверхностных и поровых водах приведено в табл. 4. Сопоставление концентрации элементов в поверхностных водах с ПДК вредных веществ для объектов рыбохозяйственного значения [Приказ..., 2016] показало превышение нормативов для Zn и Cu (в 2–9 и до 2 раз соответственно). Содержание остальных элементов (Fe, Mn, Pb, Ni, Co, Cd, Ba, Sr) ниже ПДК.

Полученные данные об уровне содержания Zn (24–91 мкг/л), мигрирующего преимущественно в растворенной форме, в целом соответствуют средним значениям за 2007–2008 гг., установленным для поверхностных вод канала имени Москвы (11–154 мкг/л [Мосин, 2009]). Концентрация Cd (0,03–0,43 мкг/л), Cu (1,4–2,0 мкг/л) и Pb (0,10–0,48 мкг/л), полученная нами, значительно ниже оценок, приведенных в указанной работе (Cd 0,4–3,0 мкг/л; Cu 2–60 мкг/л; Pb 0,9–71 мкг/л), поскольку данные работы [Мосин, 2009] могут характеризовать общее содержание элемента (суммарно в растворенной и взвешенной форме).

Содержание микроэлементов в поровых водах значительно выше, чем в поверхностных: в $n=10$ раз для Ni, Cu, Zn, Cd, Sr; $n=10$ – $n=100$ раз для Co, Pb, Ba; в $n=1000$ – $n=10000$ раз для Mn (табл. 4). Повышенное содержание марганца в поровых водах отложений может положительно влиять на качество поверхностных вод вследствие способности элемента образовывать гидроксидные пленки на границе донных отложений и придонных вод. Пленки могут сорбировать катионы токсичных элементов, что препятствует их миграции в толщу вод.

Результаты расчетов распределения форм нахождения микроэлементов в поверхностных водах и поровых водах, выделенных из супесей и суглинков, представлены на рис. 3.

Большинство рассмотренных элементов (Ba, Sr, Mn, Cd, Zn, Ni, Co,) присутствует в воде преимущественно в форме свободных ионов (88–99%); вторые по значимости — карбонатные и фульватные комплексы металлов (кроме Ba, Sr, Mn; в среднем около 5% для каждого комплекса). При переходе от поверхностных вод к поровым водам донных отложений происходит постепенное увеличение содержания сульфатного комплекса указанных металлов (<1% в поверхностных водах; 7–10% в поровых водах в супесях; 14–20% в поровых водах в суглинистых отложениях).

Для меди характерно преобладание фульватных комплексов CuFu (до 95%). Содержание карбонатных комплексов CuCO_3 при переходе от поверхностных вод к поровым водам суглинков постепенно уменьшается от 9 до 2% соответственно.

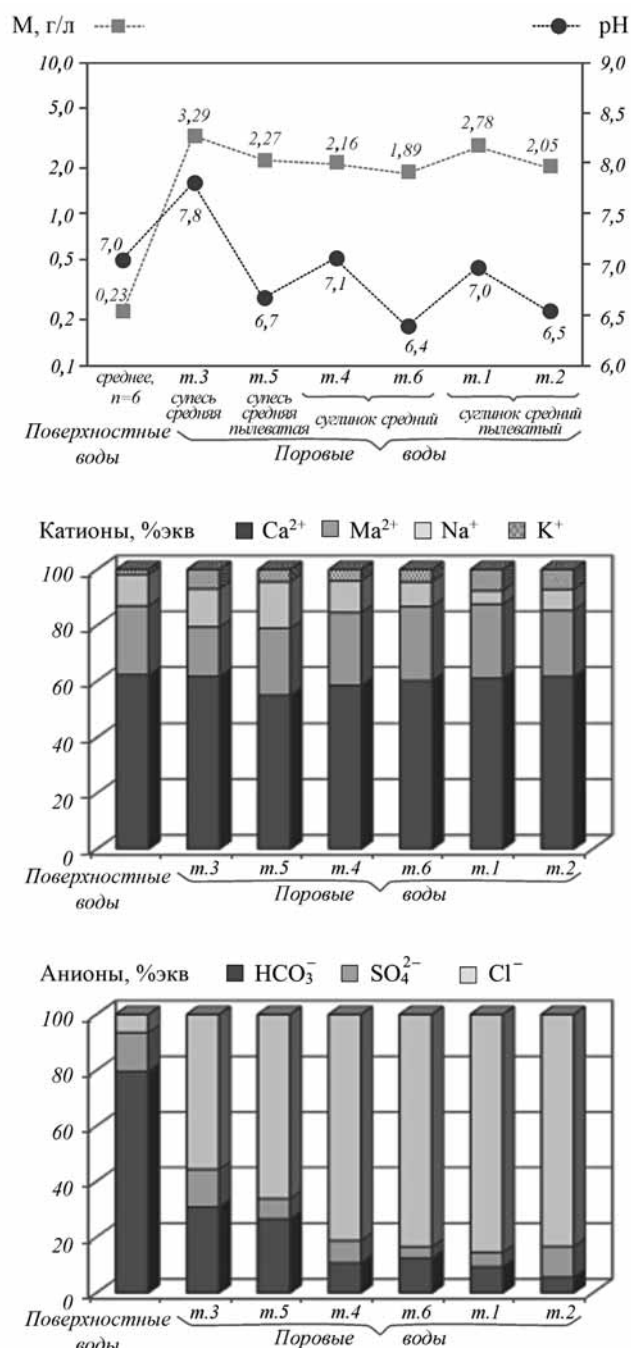


Рис. 2. Макросостав поверхностных и поровых вод

У свинца доминирующие формы нахождения представлены карбонатным PbCO_3 и фульватным PbFu комплексами; при переходе от поверхностных вод к поровым водам суглинков отмечено уменьшение содержания карбонатного комплекса и увеличение содержания фульватного и сульфатного комплексов, а также свободного иона Pb^{2+} .

Валовое содержание микроэлементов в твердой фазе донных отложений приведено на рис. 4. Образцы на рисунке расположены в порядке увеличения дисперсности состава, что обуславливает закономерное увеличение содержания железа (от 10 до 25 г/кг в супесях и суглинках пылеватых соответственно) и большинства микроэлементов (в

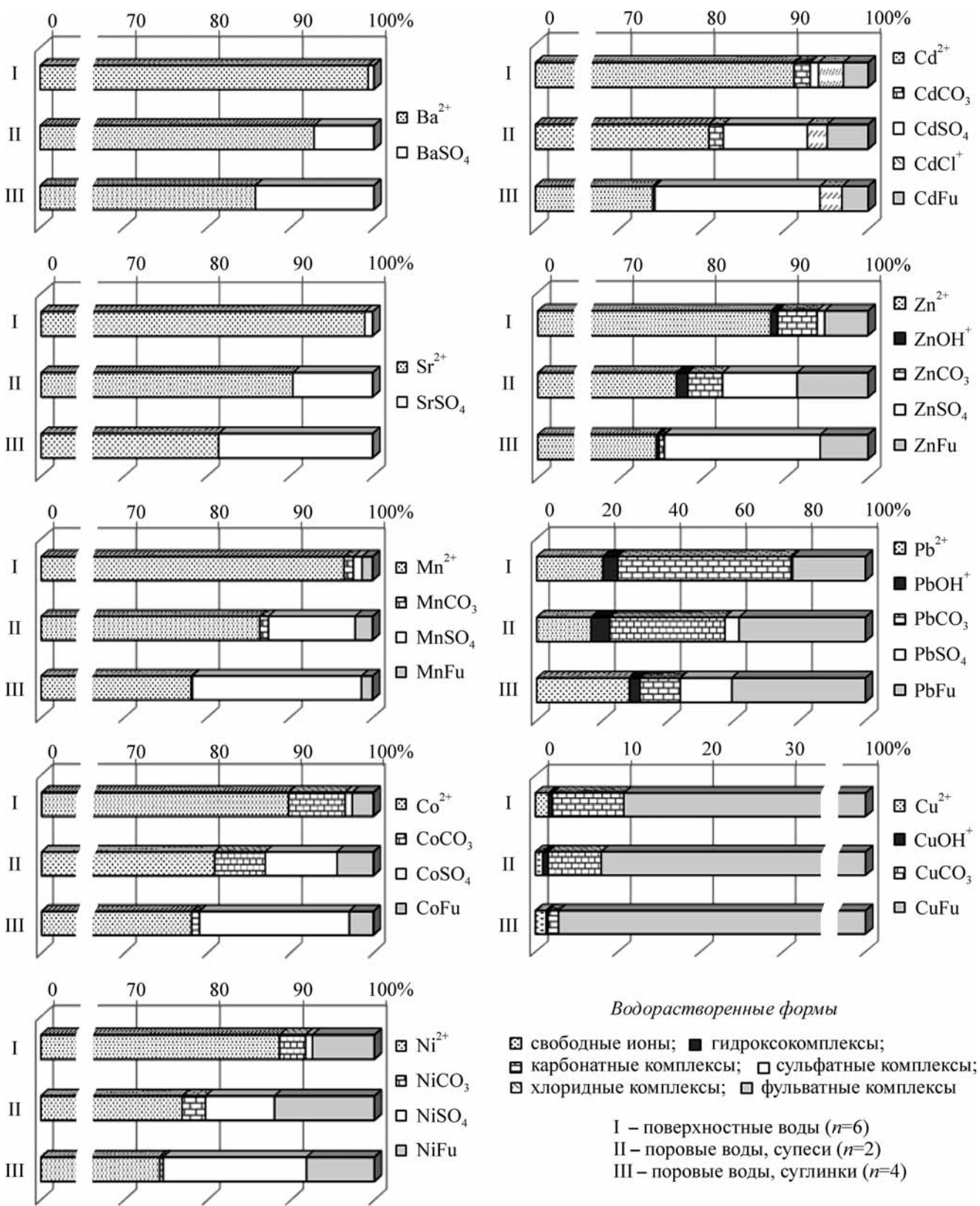
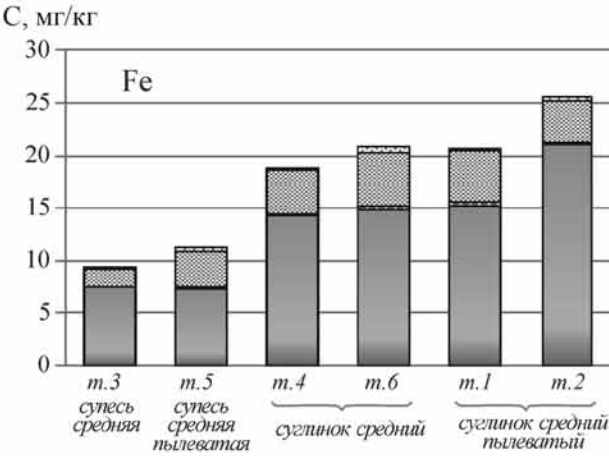
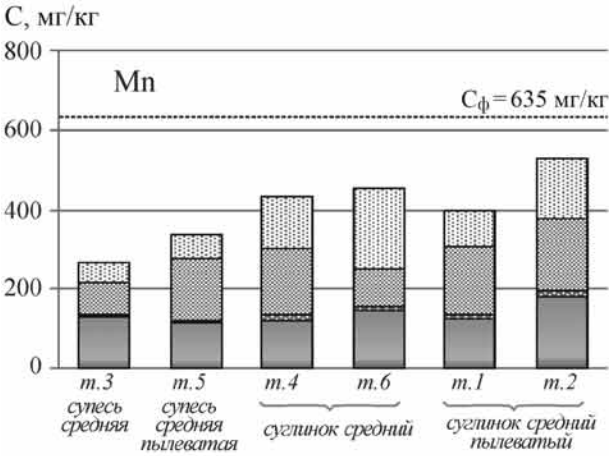
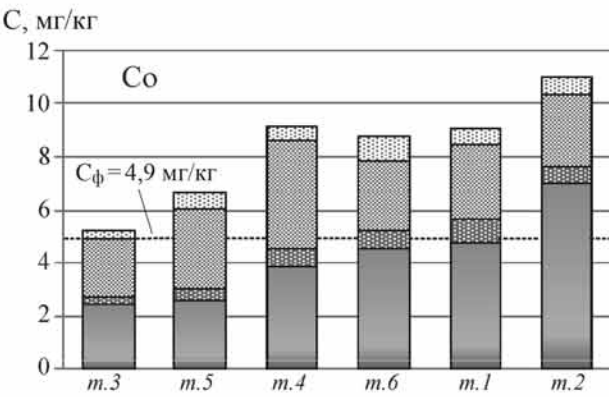
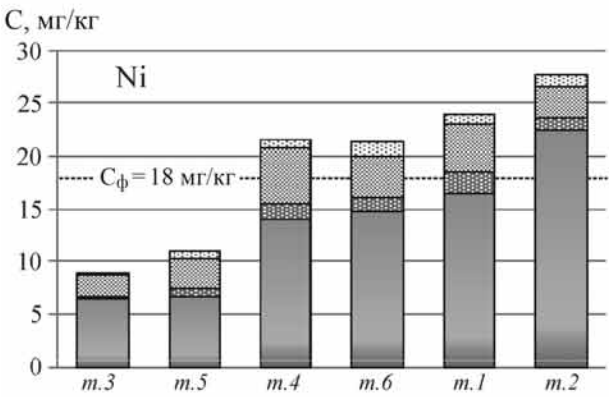
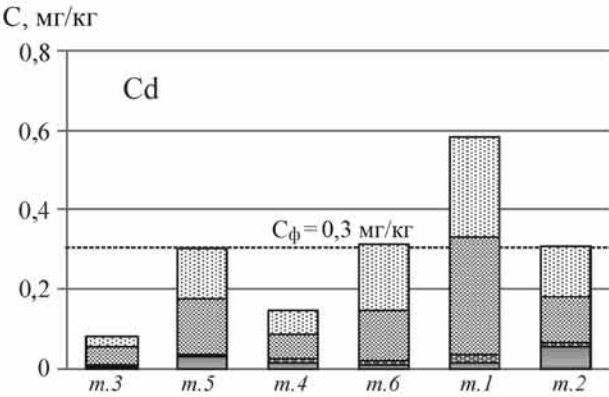
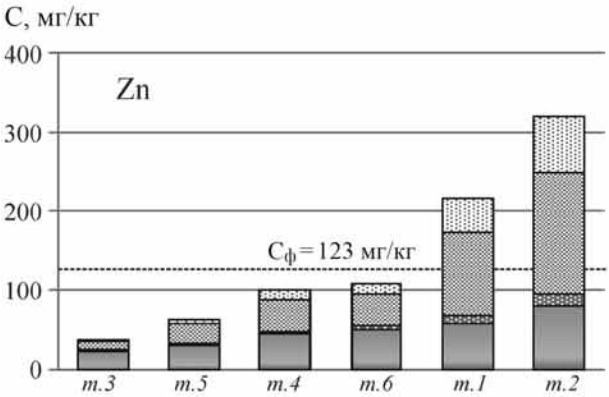
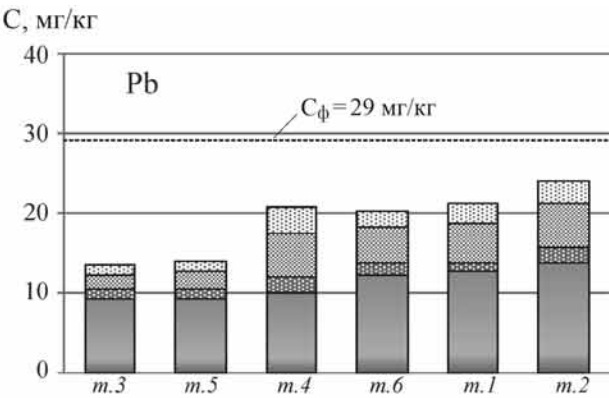
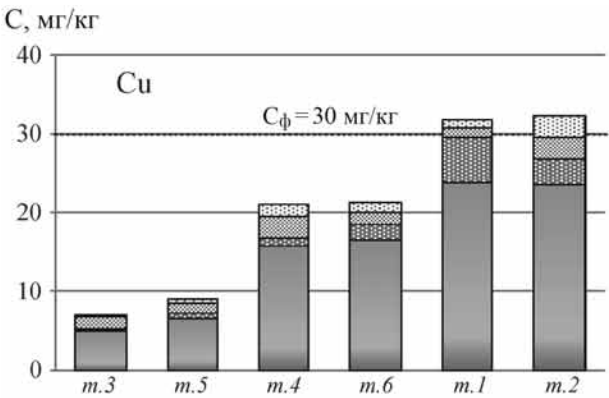


Рис. 3. Результаты термодинамических расчетов распределения форм нахождения микроэлементов в поверхностных и поровых водах Пироговского водохранилища

Рис. 4. Содержание и формы нахождения микроэлементов в донных отложениях Пироговского водохранилища (фоновое содержание по [Янин, 2004])



Формы нахождения металлов в донных отложениях

Обменные, специфически сорбированные и связанные с карбонатами	Связанные с органическим веществом
Связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца (для Mn и Fe — их свежеосажденные оксиды и гидроксиды)	Остаточные

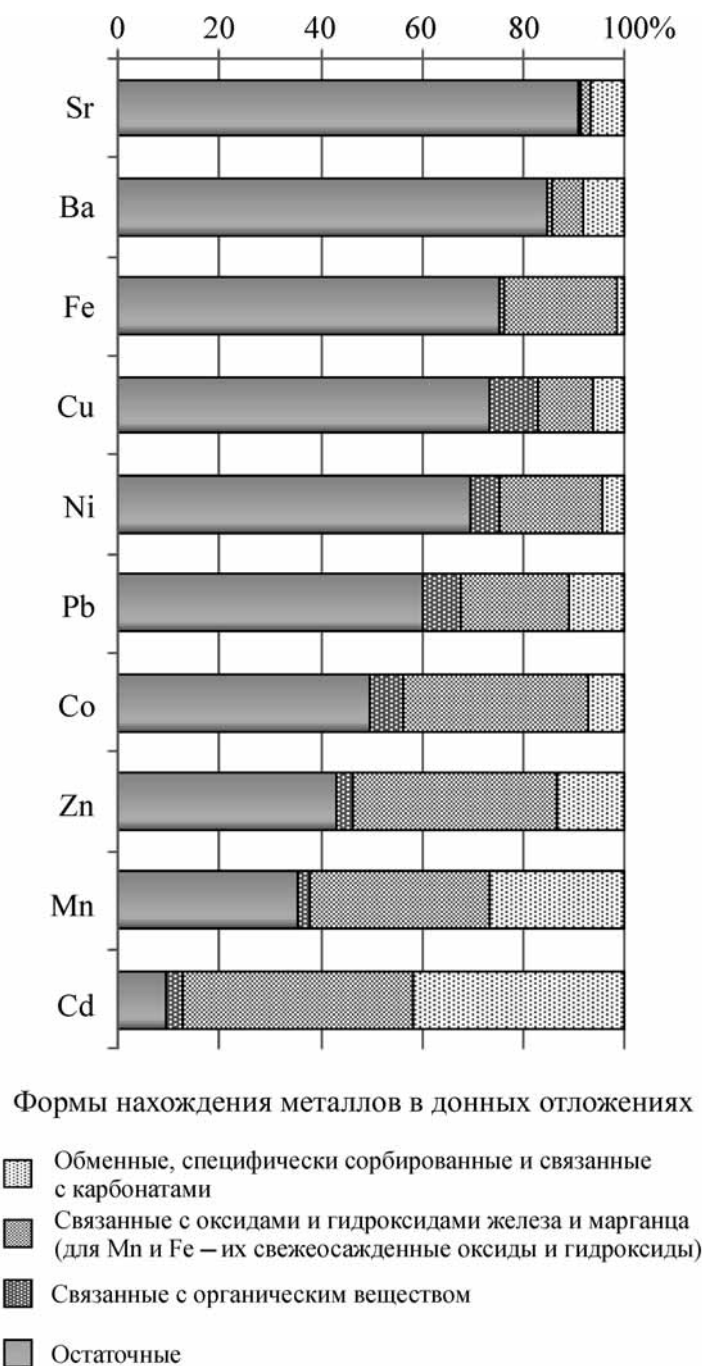


Рис. 5. Относительное распределение микроэлементов по формам нахождения в донных отложениях Пироговского водохранилища

среднем, мг/кг: Cd 0,2–0,45; Co 6–10; Ni 10–26; Cu 8–30; Pb 14–22; Zn 50–270; Mn 300–460). Содержание Sr и Ba не зависит от гранулометрического состава донных отложений и составляет 90–110 и 380–420 мг/кг соответственно. Равномерность распределения бария и стронция в донных отложениях и их преимущественное нахождение в остаточной фракции (в кристаллической решетке силикатов) указывает на отсутствие техногенного источника поступления элементов.

Сопоставление полученных данных с фоновым содержанием элементов в донных отложениях рек Московской области [Янин, 2004] показало, что слабоаномальные значения концентрации в донных отложениях Пироговского водохранилища характерны для Ni, Co, Zn и Cd в суглинистых

отложениях (до 1,5–2,5 раз выше фона). Содержание Pb и Mn не превышает фоновых значений.

Максимальные значения содержания токсичных микроэлементов наблюдаются в образцах 1 и 2, что можно объяснить как их более тонким гранулометрическим составом (суглинки средние пылеватые), так и нахождением поблизости от точек отбора этих образцов яхт-клубов и городских пляжей.

Полученные нами оценки содержания Pb, Zn, Cu и Cd находятся на уровне 2007–2008 гг. [Мосин, 2009], что свидетельствует о консервативном поведении микроэлементов в донных отложениях.

Несмотря на различия в абсолютных значениях содержания, относительное распределение элементов (в % от вала) по формам нахождения достаточно однородно, в связи с чем расчет относительных значений содержания проводили путем осреднения для всех образцов (рис. 5).

Остаточная (литогенная) форма составляет около 85–90% для Sr и Ba, 70–75% для Fe, Ni и Cu, 60% для Pb, 40–50% для Co, Zn, 35% для Mn и < 10% для Cd.

Около 20% Fe и 35% Mn находится в виде аморфных оксидов и гидроксидов. Количество форм, связанных с ними, для Zn, Cd, Co составляет 35–45%, Pb и Ni — 20%, Cu — 10%, Ba и Sr — 5% и менее.

Максимальное содержание обменных, специфически сорбированных и связанных с карбонатами форм характерно для Cd (40%) и Mn (25% от

вала). Доля этих форм для Zn и Pb не превышает 10–15%, для Ni, Cu, Co, Sr и Ba — 5–10%, для Fe — <2%.

Донные отложения Пироговского водохранилища характеризуются низким содержанием органического вещества (0,7–1,8% в супесях и 1,1–2,9% в суглинках). Формы металлов, связанные с органическим веществом, не характерны для исследованных донных отложений. Максимальное содержание характерно для Cu, Pb, Co и Ni — 5–10% от вала, минимальное — для Sr, Ba и Fe (<2%), для остальных элементов (Mn, Zn, Cd) — 2–5%.

В донных отложениях, где содержание микроэлементов превышает фон, преобладают прочносвязанные остаточные и связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца формы металлов. Последние могут переходить в раствор при изменении условий среды на восстановительные (например, при эвтрофикации). Этот процесс не характерен для исследуемого водного объекта, в связи с чем повышенное содержание микроэлементов в донных отложениях на данный момент не представляет опасности для компонентов экосистемы.

Выводы. 1. По результатам исследований установлено, что в летний период поверхностные воды Пироговского водохранилища имеют низкую минерализацию (0,23 г/л), околонеутральные значения pH, относятся к гидрокарбонатному классу, кальциевой группе. Поровые воды донных отложений, представленных супесями и суглинками, солоноватые (минерализация 1,9–3,3 г/л), относятся к сульфатному классу, кальциевой группе.

2. Содержание растворенных форм микроэлементов в поверхностных водах не превышает ПДК вредных веществ в водах водных объектов рыбо-

хозяйственного значения, кроме Zn (2–9 ПДК) и Cu (< 2 ПДК).

3. Преобладающие водорастворенные формы нахождения токсичных микроэлементов в поверхностных водах по результатам термодинамических расчетов представлены свободными ионами (Sr, Mn, Zn, Ni, Co, Cd, Ba), фульватным (Cu) и карбонатным (Pb) комплексами. При переходе от поверхностных вод к поровым при сохранении состава доминирующих форм происходит увеличение содержания сульфатного комплекса (максимальное в суглинистых отложениях).

4. Донные отложения Пироговского водохранилища, представленные суглинками, характеризуются слабоаномальной концентрацией Ni, Co, Zn и Cd (до 1,5–2,5 раз выше фона). Максимальное содержание микроэлементов наблюдается в точках опробования, приуроченных к городским пляжам и яхт-клубам.

5. Основные формы нахождения металлов в твердой фазе донных отложений — остаточные (Fe, Sr, Ba, Ni, Pb, Cu) и прочно связанные с оксидами и гидроксидами железа и марганца (Zn, Cd, Co). Наиболее подвижные обменные, специфически и связанные с карбонатами формы играют заметную роль во фракционном составе соединений только для Cd и Mn.

Благодарности. Авторы выражают благодарность И.Г. Башкирову за помощь в отборе полевого материала.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 19-05-00519 «Развитие экспериментальных и теоретических основ количественной коллоидной геохимии континентальных вод»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 413 с.

Волков Д.А. Качество вод Клязьминского водохранилища // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. География. 2011. № 4. С. 48–52.

Кирюхин В.К., Швеиц В.М. Определение органических веществ в подземных водах. М.: Недра, 1976.

Количественный анализ / Под ред. А.Ю. Золотова. М.: Мир, 1978. 558 с.

Липатникова О.А. Формы нахождения микроэлементов в донных отложениях Вышневолоцкого водохранилища // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2018. № 3. С. 46–54.

Липатникова О.А., Гричук Д.В., Григорьева И.Л. и др. Формы нахождения микроэлементов в донных отложениях Иваньковского водохранилища // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. 2014. № 1. С. 37–48.

Манихин В.И., Никаноров А.М. Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеоиздат, 2001. 182 с.

Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / Под ред. С.Р. Крайнова. М.: Недра, 1988.

Мосин А.В. Современные проблемы качества воды в канале имени Москвы // Изв. Самарского НЦ РАН. 2009. Т. 11, № 1 (3). С. 320–323.

Официальный сайт Московско-Окского бассейнового водного управления. URL: <http://www.m-obvu.ru> (дата обращения: 05.07.2019).

Официальный сайт ФГБУ «Центррегионводхоз». URL: <http://fgwu.ru> (дата обращения: 05.07.2019).

Официальный сайт Федерального агентства водных ресурсов. URL: <http://voda.mnr.gov.ru> (дата обращения: 05.07.2019).

Приказ Минсельхоза России от 13.12.2016 № 552 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (Зарегистрировано в Минюсте России 13.01.2017 № 45203). Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 06.07.2019).

Суслов С.В., Груздева Л.П., Груздев В.С., Хрусталева М.А. Формирование и химический состав донных отложений водохранилищ канала им. Москвы // Мелиорация и водное хозяйство. 2017. № 6. С. 12–16.

Трофимов В.Т., Королев В.А., Вознесенский Е.А. и др. Грунтоведение. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005.

Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. 2008. № 8. С. 898–903.

Янин Е.П. Техногенные илы в реках Московской области (геохимические особенности и экологическая оценка). М.: ИМГРЭ, 2004. 95 с.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT 92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C // Computers and Geosci. 1992. Vol. 18, N 7. P. 899–947.

Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley S.P. The complexation of metals with humic materials in natural water // Estuar. Coast. Mar. Sci. 1978. Vol. 6. P. 383–408.

NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes Database: Version 8.0. URL: <https://www.nist.gov/srd/nist46> (дата обращения: 05.06.2019).

Schnitzer M., Scinner S.I.M. Organo-metallic interaction in soil: 7. Stability constants of Pb, Ni, Co, Ca, Mn and Mg-fulvic acid complexes // Soil Sci. 1967. Vol. 103. P. 247–252.

Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Analyt. Chem. 1979. Vol. 51, N 7. P. 844–851.

Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25 °C and 1 atm pressure // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1981. Vol. 45, N 6, P. 855–881.

Поступила в редакцию 00.00.2020

Поступила с доработки 00.00.2020

Принята к публикации 00.00.2020