

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ, СВЯЗАННЫХ С ВЗВЕШЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ, В НОВОСИБИРСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ

С.В. Темерев, В.Е. Маслакова, В.М. Савкин

## ВВЕДЕНИЕ

Природные воды являются сложными многокомпонентными системами переменного состава, в которых могут содержаться разнообразные неорганические и органические вещества.

Известно, что основной вклад в миграцию минеральных веществ в речных системах вносит взвешенное вещество. Тяжёлые металлы не являются исключением и также мигрируют в речных системах в связанном с взвешенным веществом (ВВ) виде. Такие формы металлов, сорбированных на речной взвеси, называют «взвешенными» или «сорбированными». При вычислении химических нагрузок такие формы тяжелых металлов включают в твердый сток. Инструментальные методики для определения ТМ разработаны и сертифицированы. Тяжёлые металлы относительно устойчивы во времени и могут служить химическими индикаторами общего состояния природных объектов [1]. ВВ выступает как естественный индикатор содержания ТМ в экосистеме реки в целом, так как сорбирует максимальные удельные количества ТМ, одновременно являясь подвижной компонентой твердого стока рек. Наряду с ТМ на взвеси сорбируется органическое вещество, пространственное распределение которого отражает взаимодействие водотока с водосборной площадью, особенно в области впадения крупных притоков и заболоченных участков водосбора.

Наполнение водохранилища проводилось в 3 очереди. В июне 1957 г. уровень был поднят на 12 м, при этом объём воды водохранилища составил 2,95 км<sup>3</sup>. В 1958 г. в мае-июне уровень был поднят до 14 м, в июле – до 16 м [2, 3].

Новосибирское водохранилище запроектировано, прежде всего, для выработки электроэнергии и для поддержания судоходных глубин в нижнем бьефе. В настоящее время Новосибирский гидроузел практически потерял энергетическое значение. Водоохранилище рассматривается как средство преобразования природы в интересах человека, его хозяйственной деятельности. Это предъявляет дополнительные требования к санитарному

состоянию водоёма [4]. Основное питание водохранилища происходит через входной створ от р. Оби (более 95%). Малая полезная ёмкость водохранилища обуславливает его высокую проточность, когда основная часть воды проходит транзитом. В среднем водоём характеризуется семикратной сменой воды в течение года. Прозрачность воды обычно не превышает на большей части водохранилища 1,5-1,75 м. Это связано с достаточно большой мутностью р. Оби, питающей водохранилище, а также с высокой гидродинамической активностью водоёма и его мелководностью [5].

В последние годы существенно снизились коэффициенты водообмена. Это может явиться причиной накопления в водохранилище химических, в частности, биогенных, веществ за счёт недостаточной естественной промывки водоёма. Повышенное содержание биогенных элементов обуславливает вспышку численности сине-зеленых водорослей и «цветение» воды на обширных участках акватории водоёма [2, 6], особенно при повышении температуры воды летом.

К наиболее опасным загрязняющим веществам относятся соединения тяжёлых металлов, так как они не разлагаются и не исчезают, а перераспределяются по компонентам экосистемы. Содержание микроэлементов в воде и во взвеси на всей акватории водохранилища было сравнительно невысоким, доминировали марганец, свинец, медь, алюминий, титан, олово. При этом олово было обнаружено только во взвеси; марганец, медь, алюминий, титан, свинец – в растворенной и взвешенной формах. Пределы колебаний концентраций растворённых форм металлов были следующими, мкг/л: марганца – от фоновых количеств до 64,1; свинца – от фоновых количеств до 33,8; меди – от 2,0 до 24,5; алюминия – от фоновых количеств до 160; взвешенных форм металлов: марганца – от 1,8 до 111,8; свинца – от фоновых количеств до 51,3; меди – от 0,7 до 33,0; алюминия от 11,0 до 148,8. При изучении содержания тяжёлых металлов в водах водохранилища в 1991 г. постоянное превышение значений ПДК для рыбохозяйственных водоёмов отмечено для меди в 6-10 раз, для железа – в 2-5

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ, СВЯЗАННЫХ С ВЗВЕШЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ, В НОВОСИБИРСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ

раз [2]. Содержание в воде общего растворённого железа изменяется в довольно широких пределах – от фоновых до 0,86 мг/л. Однако колебания средних сезонных величин менее значительны. Максимальное содержание железа (0,22-0,60 мг/л) приходится на период весеннего половодья. Распределение железа по акватории водохранилища является относительно равномерным в речной части. В озеровидном расширении, где более существенную роль играют внутриводоёмные процессы, колебания его концентрации значительно выше. Концентрация железа с глубиной обычно возрастает, хотя это увеличение не всегда бывает ярко выраженным [5]. Обнаружено загрязнение вод никелем до уровня 20 ПДК. Для цинка наблюдались концентрации, превышающие ПДК в 5-14 раз [2, 5].

Для всех микроэлементов, мигрирующих с взвешенными веществами, в распределении по длине водохранилища отмечается чёткая тенденция снижения их концентрации к приплотинному участку. Это хорошо согласуется с общим уменьшением количества взвесей от выклинивания подпора к плотине. При этом динамика концентрации микроэлементов чаще всего имеет обратную зависимость, так как по мере продвижения водных масс к плотине увеличивается доля тонкодисперсной взвеси, обладающей высокой адсорбционной способностью [5].

Цель данной работы – исследовать современное распределение взвешенного вещества по длине водохранилища от верховий до приплотинной части и распределение в экосистеме водохранилища тяжёлых металлов, связанных со взвешенным веществом. Такие результаты распределения взвешенных форм тяжёлых металлов по всей длине водохранилища являются новыми и актуальными для получения современной оценки экологического состояния водохранилища.

### МЕТОДИКА

Образцы воды отбирали с борта теплохода речным батометром по всей длине водохранилища с 17 по 22 июля 2003 года совместно с учеными Новосибирского научного центра (ИВЭП, ОИГГиМ СО РАН). Взвешенное вещество отбирали мембранным фильтром с диаметром пор 0,45 мкм и в охлажденном виде хранили до момента анализа. В лаборатории фильтры с ВВ сушили под ИК-лампой до постоянной массы, определяли мутность гравиметрически по разности масс

фильтра с ВВ и без него. Параллельные навески ВВ помещали в термостойкие колбы, добавляли 2 мл азотной, 1 мл серной и 1 мл соляной кислот, закрывали обратными холодильниками и нагревали на плитке до прекращения выделения оксидов азота. Параллельно готовили холостой раствор кислот. Затем растворы остужали и количественно переносили в мерные колбы на 25 мл, доводя объём до метки бидитиллятом.

Подготовленные мокрым озолением пробы ТМ, десорбированных с ВВ анализировали атомно-абсорбционной спектрометрией в пламенном варианте атомизации (ААС) по максимумам поглощения в области аналитических линий элементов ( $\lambda_{Zn}=213,9\text{ нм}$ ;  $\lambda_{Pb}=283,6\text{ нм}$ ;  $\lambda_{Cd}=228,8\text{ нм}$ ;  $\lambda_{Mn}=279,5\text{ нм}$ ;  $\lambda_{Fe}=248,4\text{ нм}$ ;  $\lambda_{Cu}=324,75\text{ нм}$ ). Мышьак ( $\lambda_{As}=193,6\text{ нм}$ ) определяли также ААС, только гидридным методом, дополнительно для определения мышьяка использовали вольтамперометрию (ВА) на графитовом электроде с помощью компьютерного анализатора ТА 2 (ТУ 4215-000-36304081-95). Все определения проведены методом калибровочного графика [7, 8]

Таблица 1

ТМ	ПДКВ, мг/л	ПДКВР, мг/л	Фон для вод	Фон для почв
Zn	1	0,01	0,001	70 мг/кг
Cd	0,001	0,0005	0,0004	0,1 мг/кг
Cu	1	0,001	0,005	30 мг/кг
Mn	0,1	0,01	0,01	650 мг/кг
Fe	0,3	0,1	0,01	500 мг/кг
Pb	0,03	0,01	0,01	16 мг/кг
As	0,03	0,01	0,005	7 мг/кг

Методом калибровочного графика определяли концентрации ТМ в мкг/мл и рассчитывали удельные  $C_s$  и объёмные  $C_v$  концентрации сорбированных на взвеси форм металлов. При расчёте количеств ТМ, связанных с частицами взвешенного вещества, необходимо учесть мутность  $M$  в г/л и рассчитать удельную концентрацию металла  $C_s=C_x \cdot \bar{H} / 25$  [мкг/г], где  $C_x$  – концентрация ТМ в мкг/мл, 25 – объём мерной колбы в мл,  $g$  – навеска ВВ в граммах. Объёмную концентрацию ТМ вычисляли через мутность  $M$  (г/л):  $C_v = C_s \cdot \bar{H} \cdot M$  [мкг/л].

Определение органического углерода проводили по методу И.В. Тюрина. В основе методики лежит окисление органического

вещества взвеси бихроматом калия в присутствии серной кислоты. Избыток непрореагирующего бихромата оттитровывался стандартизированным раствором соли Мора [7]. Таким образом, проводился анализ двух параллельных образцов (1, 2) с каждой станции. Полученные результаты сравнивали с контрольными показателями для ТМ.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

По результатам, представленным на рис. 1 видно, что концентрация взвеси уменьшается от влияния подпора к приплотинной части и достигает минимальных величин на расстояниях 6 – 13 км. Значимое увеличение ВВ в приплотинной части можно объяснить влиянием бердского залива и реки Бердь.

При этом во взвешенном веществе очень важную роль играет органическое вещество как природного, терригенного, так и антропогенного происхождения, на которое также активно реагирует ВВ, как показано на рис. 2. На расстояниях 135-45 км от плотины происходит ярко выраженное увеличение органического углерода, которое связано с поверхностным стоком органического углерода с сельскохозяйственных территорий средней части водохранилища и влиянием притоков: Ордынки, Каменки и Каракана. Увеличение органического углерода в приплотинной части при общем уменьшении концентрации взвешенного вещества связано с влиянием антропогенных диффузных источников органических веществ в нижней части водохранилища и города Бердска.

Для удельных концентраций железа и марганца нет ярко выраженной зависимости от расстояния (рис. 3, 4), так как эти элементы – породообразующие, и концентрации их соответствуют нижним границам фоновых концентрации. Тем не менее, для объемной концентрации сорбированных на ВВ форм железа и марганца отмечается общее уменьшение величин от верхнего бьефа к плотине, что свидетельствует о седиментации крупных фракций ВВ в нижней части водохранилища. Характер зависимостей распределения удельных концентраций ТМ от расстояния станций отбора до плотины похож на распределение органического углерода и представлен на рис. 5-8. На расстояниях 135-45 км от плотины увеличение органического вещества влияет на сорбцию тяжелых металлов. Наблюдается относительное увеличение удельных концентраций цинка, кадмия,

меди и мышьяка без превышения фоновых величин для почв. Увеличение в этой области водохранилища удельных концентраций кадмия (рис. 7), может быть, связано с диффузными источниками смыва удобрений с берегов и боковой приточностью с водосборов боковых притоков. Но объемная концентрация взвешенных форм кадмия, тем не менее, уменьшается к приплотинной части. Аномально ведет себя свинец, концентрации которого увеличиваются в нижней части водохранилища (рис. 6). Этот факт связан с превышением его контрольных показателей в 2 – 3 раза вследствие влияния диффузных источников этого металла на водосборной площади города Бердска и бердского залива в нижней части водохранилища. При этом свинец активно поступает в нижний бьеф водохранилища с увеличением его концентрации в районе Красного Яра ниже города Новосибирска при уменьшении общей мутности обской воды [1].

### ВЫВОДЫ

Установлено пространственное распределение взвешенных форм тяжелых металлов на всем протяжении Новосибирского водохранилища. Несмотря на закономерное уменьшение мутности воды, происходит увеличение удельных концентраций железа, марганца, цинка, меди, кадмия, мышьяка и, особенно, свинца, вследствие увеличения вклада мелких фракций взвешенного вещества в общий объем твердого стока. Многолетние данные, полученные учеными Новосибирска, подтверждают максимальное накопление тяжелых металлов в донные осадки нижней части водохранилища вследствие седиментации крупной взвеси.

Распределение удельных концентраций цинка, меди, кадмия, мышьяка и свинца по длине водохранилища коррелирует с увеличением удельной концентрации органического вещества, которое связывает в большей степени именно тяжелые металлы. Органическое вещество как сапробного (природного), так и антропогенного происхождения поступает в водохранилище в результате интенсивной сельскохозяйственной (средняя часть) деятельности и транспорта (нижняя часть) в период летней межени.

Полученные результаты подтверждают правомерность использования взвешенного вещества как естественного индикатора процессов транспорта и распределения тяжелых металлов в экосистеме водохранилища. От-

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ, СВЯЗАННЫХ С ВЗВЕШЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ, В НОВОСИБИРСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ

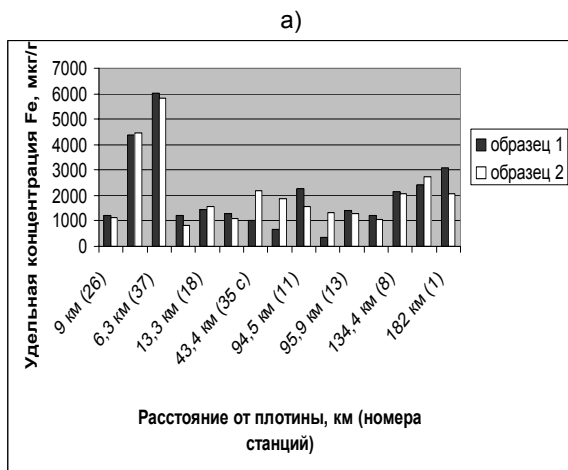
мечается позитивная роль водохранилища, которое выражается в уменьшении объемной концентрации тяжелых металлов в воде вследствие седиментации речной взвеси в нижней части водохранилища.



Рис. 1. Распределение взвешенного вещества по длине водохранилища



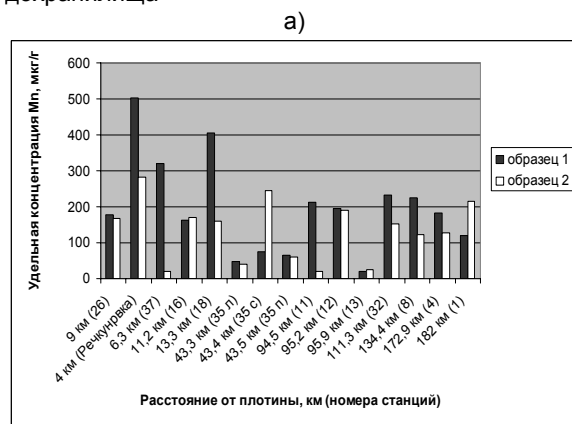
Рис. 2. Распределение органического вещества по длине водохранилища



a)



Рис. 3. Распределение железа по длине водохранилища



б)

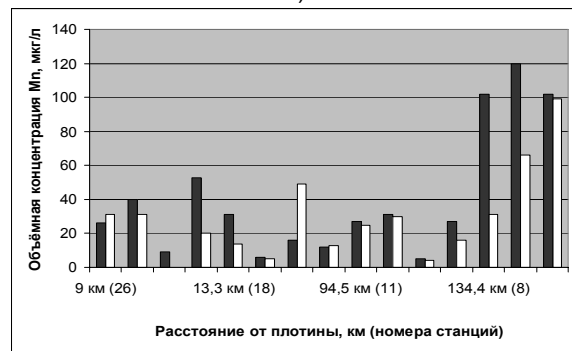
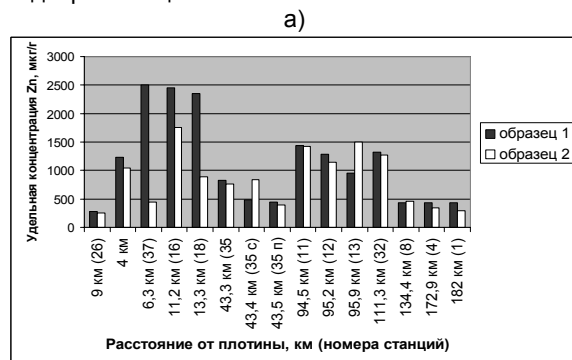


Рис. 4. Распределение марганца по длине водохранилища



а)

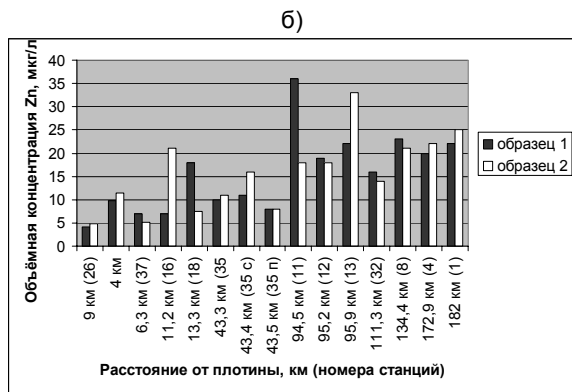


Рис 5. Распределение цинка по длине водохранилища

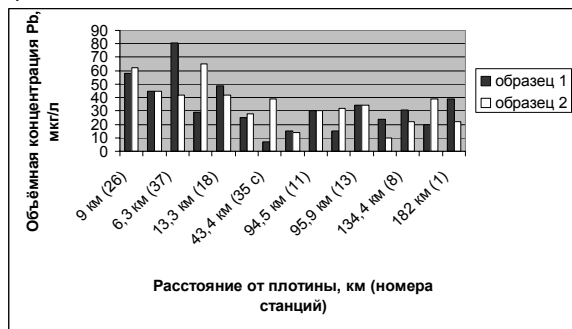


Рис 6. Распределение свинца по длине водохранилища

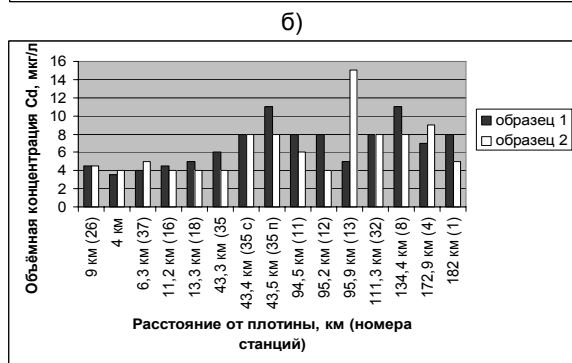
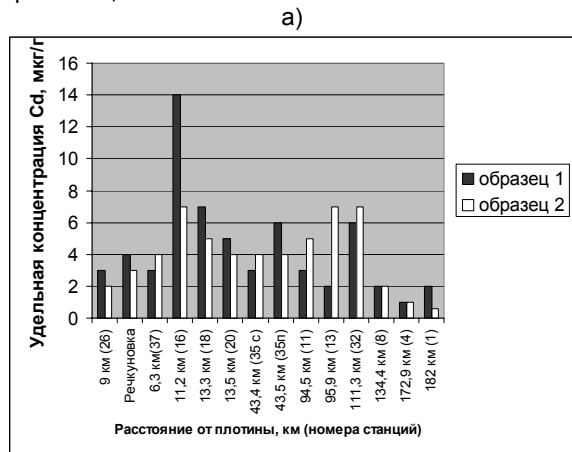


Рис 7. Распределение кадмия по длине водохранилища



Рис 8. Распределение мышьяка по длине водохранилища

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Темерев С.В., Долгова Ю.Е., Савкин В.М. Взвешенное вещество как индикатор накопления тяжелых металлов в водной экосистеме Нижней Оби//Доклады II Международной научно - практической конференции «Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы – биофилов в окружающей среде» 16 – 18 октября 2002 г. Т. 2.- Семипалатинск, 2002. – С.182 – 187.
2. Васильев О.Ф., Савкин В.М., Двуреченская С.Я., Тарасенко С.Я., Попов П.А., Хабидов А.Ш. Экологическое состояние Новосибирского водохранилища//Сибирский экологический журнал, 2 (2000), с.149 - 163.
3. Чайкина М.В. Гидрохимический режим Новосибирского водохранилища. - Новосибирск, изд-во «Наука», 1975, - 132 с.
4. Савкин В.М. Водохранилища Сибири, водно - экологические и водно-хозяйственные последствия их создания //Сибирский экологический журнал, 2 (2000), с. 109 - 121.
5. Комплексные исследования Новосибирского водохранилища. Труды Западно-Сибирского регионального научно-исследовательского института. Выпуск 70 /Под ред. Подлипского Ю.Н., Чайковской Т.С. – М.: Московское отделение гидрометиздата, 1985, - 140 с.
6. Савкин В.М., Двуреченская С.Я., Орлова Г.А., Булычёва Т.М. Формирование гидролого-гидрохимического режима верхней Оби на участке Новосибирского водохранилища в условиях изменения природно-техногенной ситуации //Сибирский экологический журнал, 2 (2003), с. 171-179.
7. Фомин Г.С. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. - 3-е изд. - М.: Изд-во "Протектор", 2000.- 848 с.
8. Основы аналитической химии /Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1999, 495 с.