

# Особенности пространственного распределения содержания соединений железа и марганца в илах Можайского водохранилища

М. В. Мартынова

Институт водных проблем РАН, 19333 Москва, Россия

Поступила 09 июня 2011 г.

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

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

## ВВЕДЕНИЕ

Донные отложения водоемов являются не только аккумуляторами соединений Fe и Mn, но и мощными трансформаторами форм их распространения. В ходе трансформации в анаэробных условиях отложений значительная часть соединений Fe и Mn становится легко подвижной, переходит в поровый раствор и мигрирует со дна в воду, ухудшая ее качество. Токсическое воздействие на организм железа (ПДК Fe в воде хозяйственно-бытового назначения 0.3 мг л<sup>-1</sup>) связано с повреждением печени, сахарным диабетом и болезнями сердца. Избыточное накопление в организме Mn (ПДК в воде 0.1 мг л<sup>-1</sup>) сопровождается ухудшением памяти, повышенной утомляемостью, сужением круга интересов и т.д. [1].

В подмосковных водохранилищах питьевого назначения весной и иногда летом отмечены случаи повышенной концентрации Fe и Mn в воде, превышающие ПДК на порядок и более. Целью статьи является оценка содержания и выявление закономерностей пространственного распределения Fe и Mn в твердой фазе и поровом растворе донных отложений Можайского водохранилища.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На русловых и пойменных станциях наблюдений, расположенных вдоль Можайского

водохранилища (рис. 1), 20–21 марта 1975 г со льда были отобраны пробы верхнего слоя (2 см) донных отложений. В пробах определяли естественную влажность грунта, потери при прокаливании (ОВ), содержание марганца, железа, фосфора, аммонийного азота, и др. элементов. Поровый раствор получали центрифугированием проб отложений в течение 20 мин. при 6000 об мин<sup>-1</sup> с последующей фильтрацией порового раствора через сито 0.45 мкм. Операции осуществляли в боксе из оргстекла, заполненном Ag. Подвижные формы Mn, Fe, P (Mn<sub>п</sub>, Fe<sub>п</sub>, P<sub>п</sub>), извлекали трехкратной экстракцией (в течение часа каждая) 2 г сухого грунта 50 мл 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Трехкратная вытяжка извлекает из навески ила 95% Mn<sub>п</sub>, 80% Fe<sub>п</sub> и минерального P<sub>п</sub> от количества, извлеченного семикратной вытяжкой и принятого за 100%. Содержание суммарного (Fe<sub>с</sub>) и двухвалентного (Fe (II)) железа в поровом растворе определяли с орто-фенанторолином. Чувствительность метода 10–15 мкг л<sup>-1</sup>, точность определения 1–2 %. Определение Fe в кислотном экстракте (после разбавления его бидистиллятом) производили с α-α-дипиридилем. Точность метода 5–10 %, чувствительность >0.2 мг л<sup>-1</sup>. Концентрацию Mn в поровом растворе (Mn<sub>р</sub>) и кислотной вытяжке определяли фотометрическим способом с раствором Hg/Ag. Чувствительность метода 1 мг л<sup>-1</sup>, точность (в зависимости от содержания субстанций, мешающих определению) ≥ 0.05 мг проба<sup>-1</sup> [2]. При определении других свойств ила использовали традиционные методы [3].

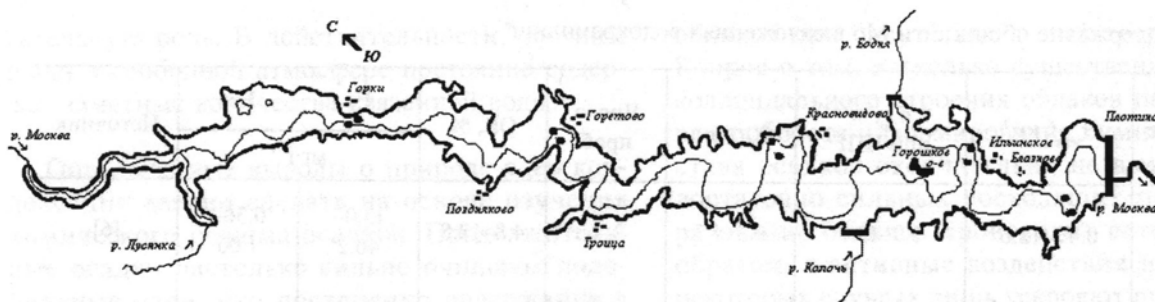


Рис. 1. Схема Можайского водохранилища, \* — положение станций отбора проб ила

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Можайское водохранилище создано в верхнем течении р. Москва с целью водоснабжения г. Москвы. Водоохранилище заполнено до НПП (нормальный подпорный горизонт) в 1961 г. Максимальная глубина (при НПП) составляет 22.6 м у плотины. Водоем относится к водохранилищам долинного типа с замедленным водообменом (средний водообмен в период исследований составлял  $1.8 \text{ год}^{-1}$ ) и внутригодовыми колебаниями уровня до 7 м. Продолжительность ледостава в среднем составляет 5 мес. (с ноября по апрель) [4].

Около 70% всей площади дна при НПП покрыто алевритово-пелитовыми отложениями, которые на русловых станциях представлены серыми илами, опесчаненными на пойменных участках [5].

Содержание  $\text{Fe}_n$  в верхних 2 см ила Можайского водохранилища находится в диапазоне его средних значений для разных водохранилищ умеренной климатической зоны (табл. 1) [6–10]. В русловых и пойменных илах оно колеблется в пределах  $3.5\text{--}8.8 \text{ мг г}^{-1}$ , достигая максимальной величины на ст. Ильинское, а минимальной — на ст. Блазново (табл. 2).

Среднее содержание  $\text{Fe}_n$  в русловых илах несколько больше ( $6.6 \text{ мг г}^{-1}$ ), чем в пойменных ( $5.7 \text{ мг г}^{-1}$ ). Этот факт можно было бы объяснить тем, что минеральные формы Fe связаны в минеральных илах преимущественно с глинами [11]. Содержание же глинистых минералов в илах русловой ложбины Можайского водохранилища выше, чем в пойменных.

Однако, распределение  $\text{Fe}_n$  в илах вдоль водохранилища мало соответствует распределению глинистой или песчано-пылевой фракций (рис. 2 А–Г), хотя его минимум в русловых илах ст. Блазново ( $3.5 \text{ мг г}^{-1}$ ) совпадает с низким

содержанием глинистой фракции ( $<0.01 \text{ мм}$ ). В то же время столь же низкое содержание этой фракции в русловых илах ст. Горки соответствует почти вдвое более высокому содержанию  $\text{Fe}_n$  ( $6.9 \text{ мг г}^{-1}$ ). По-видимому, механический состав илов нельзя считать фактором, повсеместно контролирующим распределение содержания  $\text{Fe}_n$  в них от верховьев водохранилища к плотине.

Сравнивая содержание и распределение по площади водохранилища  $\text{Fe}_n$  с  $\text{Mn}_n$ , следует отметить большую однородность в распределении  $\text{Mn}_n$  (табл. 2). Относительный размах колебаний содержания  $\text{Mn}_n$  ( $a_{\text{макс}} - a_{\text{мин}} / a_{\text{ср}}$ ) в верхнем слое илов водохранилища в марте составляет 40%. Для  $\text{Fe}_n$  эта величина превышает 128% (при близком абсолютном содержании в илах  $\text{Fe}_n$  и  $\text{Mn}_n$ ). Втрое большая неоднородность распределения содержания в илах  $\text{Fe}_n$  в марте — месяце минимального уровня воды в водохранилище, обусловлена, по-видимому, влиянием локальной разгрузки в ложе водохранилища грунтовых и подземных вод с высоким содержанием Fe. Оно должно быть особенно интенсивным близ ст. Ильинское. Здесь расположена большая песчаная линза, выходящая в водохранилище.

Существование разгрузки грунтовых и подземных вод, наиболее заметной в русловой ложбине, впервые было обнаружено М.Г. Ершовой [12], отметившей локальные повышения электропроводности воды у дна в марте, максимальные на ст. Ильинское.

При отборе проб ила в марте на всех русловых станциях кроме ст. Блазново поверхность ила была покрыта оранжевой пленкой, разной толщины (1–3 мм) и разной яркости, что может также указывать на разгрузку грунтовых вод в ложе русла.

Концентрация Fe в поровом растворе илов водохранилища невелика и сопоставима с

Таблица 1. Содержание общих Fe и Mn в отложениях водохранилищ<sup>a</sup>

Водоохранилище	S <sub>зерк</sub> <sup>б</sup> , км <sup>2</sup>	h <sub>ср</sub> <sup>б</sup> , м при НПП		Число проб	ОВ, %	Fe Mn		Источник
						мг·г <sup>-1</sup>		
Семь водохранилищ Англии	0.46–12.6	3.9–13.0	0.3–1.7	2–6	4.8–12.8	13.0– 46.2	0.36– 1.06	[6]
Днепровские	410–2250	3.5–8.5	2–20	14–273	2.7–11.3	6.0–39.0	0.9–1.2	[7]
Рыбинское, Россия	4550	5.6	1.7	1	7.1	2.37	0.07	[8]
Иваньковское, Россия	327.0	3.4	13.6	8	10.0	39.0	1.10	
Рыбинское	–	–	–	52	–	–	1.00	
Иваньковское	–	–	–	175	–	–	0.79	
Горьковское, Россия	–	–	–	75	–	–	0.80	[9]
Угличское, Россия	–	–	–	149	–	–	1.50	
Сенеж, Россия	–	–	–	–	–	44.0	1.5	[10]
Можайское, Россия	30.7	7.7	0.6	10	5.5	25.0	*8.1	автор

<sup>a</sup> среднее содержание в вытяжке из илов в растворе 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, <sup>б</sup> площадь озера

таковой в озерных илах (табл. 2 и 3). Максимальная концентрация Fe<sub>2</sub> в поровом растворе илов 1.08 мг л<sup>-1</sup> отмечена на ст. Горки (пойма) и соответствует сравнительно высокому содержанию Fe(II) при минимальной концентрации Fe(III) 0.08 мг л<sup>-1</sup>. В пойменных илах всех станций и на русловой ст. Блазново содержание Fe(III) всюду столь же невелико (0.08 мг л<sup>-1</sup>). В русловых илах всех станций, кроме ст. Блазново, концентрация Fe(III) составляет десятые доли мг л<sup>-1</sup>. На ст. Ильинское концентрации Fe(III) в поровом растворе верхних 2 см ила русловых и пойменных илов близки и, как и Fe(II), составляют десятые доли мг л<sup>-1</sup> (табл. 2). Таким образом, концентрация Fe(III) в поровом растворе выступает как индикатор разгрузки грунтовых (и подземных) вод в ложе водохранилища.

Пространственное распределение Fe<sub>n</sub> в илах водохранилища прямо связано с влажностью илов и содержанием в них органического вещества (ОВ), а также распределением Fe(III) в поровом растворе илов и величиной отношения Fe<sub>n</sub>/Mn<sub>n</sub> (табл. 4). Все эти связи логичны, подтверждают репрезентативность исходных данных, и будут рассмотрены несколько позже.

Содержание Mn<sub>n</sub> в отложениях Можайского водохранилища велико. Оно в несколько раз выше ПДК почв для общего Mn (0.1 %) [14], и в марте 1975 г составляло в среднем для русловых станций 0.76, для пойменных — 0.87 % сух. ила (7.6 и 8.7 мг г<sup>-1</sup>, табл. 2). В донных отложениях водохранилищ Верхней Волги оно колеблется от 0.8 до 1.5 мг г<sup>-1</sup> (0.08–0.15 %). В верхних 5 см отложений Днепровских водохранилищ содержание общего Mn равно 0.9–1.2 мг г<sup>-1</sup>. В отложениях семи водохранилищ Англии оно находится в диапазоне 0.4–1.1 мг г<sup>-1</sup> (табл. 1).

На пойменном участке Можайского водохранилища содержание Mn<sub>n</sub> в илах последовательно убывает от верховьев (ст. Горки) к ст. Ильинское, увеличиваясь близ плотины (рис. 2, Б). Распределение содержания Mn<sub>n</sub> в илах вдоль русловой ложбины (рис. 2, Б) отличается от такового на пойме максимально высоким содержанием его в илах ст. Красновидово. Оно может быть обусловлено гранулометрическим и минералогическим составом илов этой станции (см. выше).

Существует представление о том, что соединения Fe, Mn и других металлов связаны с мелкодисперсной минеральной фракцией отложений

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

Характеристики свойств ила	Станции грунтовой съемки												Среднее	
	Горки		Горетово		Красновидово		Ильинское		Блазново		русло	пойма		
	русло	пойма	русло	пойма	русло	пойма	русло	пойма	русло	пойма			русло	пойма
Влажность ила, %	67.0	61.0	70.0	70.0	73.0	67.0	69.0	65.0	57.0	63.0	67.2	65.2		
ОВ, % сухого ила	6.76	6.02	6.90	7.00	6.71	5.93	5.68	4.94	2.20	3.06	5.7	5.4		
*Н, м, март	4.8	-	8.5	-	13.0	-	15.5	-	17.0	-	11.4	-		
*O <sub>2</sub> , мг·л <sup>-1</sup> , март	11.5	-	1.5	-	0.9	-	1.9	-	1.0	-	3.4	-		
*Н, м, февраль	5.2	-	9.0	-	13.2	-	16.0	-	17.5	-	12.2	-		
*O <sub>2</sub> , мг·л <sup>-1</sup> , февраль	8.9	-	4.6	-	2.3	-	3.7	-	3.6	-	4.6	-		
Mn <sub>n</sub> , мг·л <sup>-1</sup>	8.2	9.8	7.5	9.2	9.8	8.3	5.9	7.3	6.5	8.8	7.6	8.7		
Mn <sub>p</sub> , мг·л <sup>-1</sup>	40.0	31.0	35.0	30.8	46.8	40.0	43.0	41.6	61.8	45.4	45.3	37.8		
Mn <sub>n</sub> /Mn <sub>p</sub>	21	32	21	30	21	21	14	17	10	20	17.4	24.0		
Fe <sub>n</sub> , мг·л <sup>-1</sup>	6.9	5.1	7.1	6.2	6.8	5.4	8.8	7.8	3.5	4.0	6.6	5.7		
Fe(II) <sub>p</sub> , мг·л <sup>-1</sup>	0.68	1.00	0.72	0.68	0.52	0.28	0.52	0.56	0.44	0.52	0.58	0.47		
Fe(III) <sub>p</sub> , мг·л <sup>-1</sup>	0.16	0.08	0.20	0.08	0.40	0.08	0.32	0.36	0.08	0.08	0.23	0.14		
Fe <sub>Σp</sub> , мг·л <sup>-1</sup>	0.84	1.08	0.92	0.76	0.92	0.36	0.84	0.92	0.52	0.60	0.81	0.61		
Fe(II)/Fe(III)	4.2	12.5	3.6	8.5	1.3	3.5	1.6	1.6	5.5	6.5	3.2	6.5		
Fe <sub>n</sub> /Fe <sub>Σp</sub>	826	469	775	814	743	1511	1048	842	667	672	812	862		
Fe <sub>n</sub> /Mn <sub>n</sub>	0.84	0.50	0.95	0.67	0.70	0.65	1.49	1.06	0.54	0.46	0.90	0.67		
P <sub>n</sub> , мг·л <sup>-1</sup>	0.67	0.55	0.89	0.80	0.73	0.55	0.54	0.65	0.32	0.37	0.63	0.58		
NH <sub>4p</sub> , мг·л <sup>-1</sup>	0.75	1.00	2.12	1.25	19.75	0.31	5.63	1.13	13.75	0.63	8.40	0.86		

\*Результаты съемки от 04.02 и 19.03.1975, любезно предоставленные к.г.н. В.В. Пуклаковым

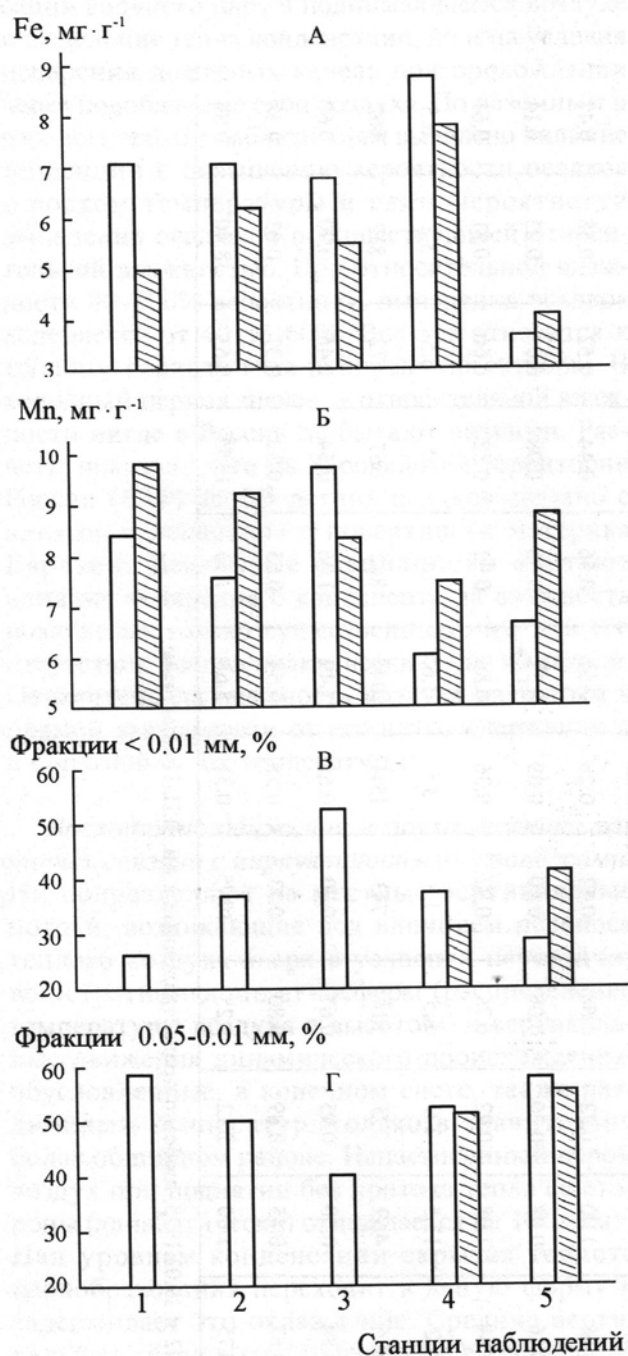


Рис. 2. Содержание в илах русловых и пойменных станций  $Fe_n$  (А),  $Mn_n$  (Б) по данным автора, а также фракционный состав илов (В и Г) согласно [4]; 1 – ст. Горки, 2 – ст. Горетово, 3 – ст. Красновидово, 4 – ст. Ильинское, 5 – ст. Блазново; не заштрихованы – русловые станции, заштрихованы – пойменные станции

[15]. Анализ данных [5], характеризующих содержание частиц фракции  $< 0.01$  мм, показывает, что в районе ст. Красновидово их доля достигает наибольшего значения (55%, рис. 2, В). Согласно [16], смешанно-слоистые иллит-сметитовые минералы способны закреплять большое коли-

чество  $Mn$ . Глинистая часть отложений русловой ст. Красновидово в значительном количестве (свыше 30%) представлена монтмориллонитом (слоистый смектитовый минерал). Возможно, что именно эта особенность способствует повышенному, относительно других участков водохранилища, содержанию  $Mn_n$ . В остальном изменение содержания  $Mn_n$  в илах от верховья к плотине ни на пойме, ни на русле не соответствуют изменению содержания фракции  $< 0.01$  мм (рис. 2Б, В). Не совпадает оно и с распределением фракции  $0.05-0.01$  мм (рис. 2Б, Г), к которой, согласно [14], приурочена большая часть  $Mn$  почв. По-видимому, в данном случае содержание и распределение  $Mn_n$  в отложениях водохранилища определяются другими факторами.

Характер распределения  $Mn_n$  в илах можно было бы объяснить, полагая, что большая часть его 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 выше ПДК, составляя  $0.33$  мг л<sup>-1</sup> [17]. Вниз по водохранилищу количество речных взвесей убывает [5]. Соответственно должны уменьшаться их седиментация и накопление  $Mn_n$  в отложениях, что отмечается вплоть до ст. Ильинское. Некоторый рост содержания  $Mn_n$  в илах станции Блазново может быть обусловлен его дополнительным поступлением со стоком воды и взвесей по балкам левого и правого берега (ручей у с. Криушино) [18].

Однако сток взвешенных веществ составляет лишь ~28 % вещества, формирующего донные отложения Можайского водохранилища. ~65 % приходной составляющей взвешенного вещества представлено материалом, поступающим от размыва берегов [5]. Поэтому предположение о том, что береговая морена (ледниковые отложения вдоль долины реки) является важным и даже основным источником  $Mn$  для илов водохранилища вполне реально. 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  $MnO_4^-$ .

Поступающие на дно соединения  $Mn$  трансформируются в отложениях, переходя в подвижную фазу и в значительных количествах накапливаясь в поровом растворе. Концентрация  $Mn_n$  в поровом растворе илов Можайского водохранилища очень высока и на русловых станциях

Таблица 3. Некоторые свойства иловых отложений датских озер [13]

Озеро	Влажность, %	pH	ОВ, %	Fe <sub>общ</sub>	Поровый раствор
					Fe(II), мг л <sup>-1</sup>
Алминдсё	90.1	7.2	24.3	9.64	44.9
Брируп Лангсё	92.4	7.7	31.8	4.69	81.5
Кальгадсё	92.0	6.5	36.5	1.13	1.2
Квиндсё	90.7	7.8	27.5	3.22	8.1
Эсром	93.2	8.2	28.1	2.04	1.5
Фуресё	79.1	8.2	11.5	1.74	1.1
Сторе Грибсё	86.1	6.2	24.5	0.78	10.9
Фредериксборг Слоттсё	93.5	8.0	31.8	1.49	1.6

всюду больше, чем на пойменных (табл. 2). В целом она увеличивается от верховьев к плотине, достигая на русловой станции Блазново 62 мг л<sup>-1</sup> (рис. 2, Г), что близко к содержанию Mn в воде норвежского оз. Нордбитьернет (67 мг л<sup>-1</sup>) [19]. Концентрация Mn<sub>p</sub> в илах Куйбышевского водохранилища на порядок ниже, составляет 2–5 мг л<sup>-1</sup> [20] и близка к таковой в илах водохранилищ Днепра ~2.0–4.5 мг л<sup>-1</sup> [21]. Максимально высокой концентрации Mn<sub>p</sub> на ст. Блазново (русло) соответствует сравнительно невысокое (ниже среднего) содержание Mn<sub>n</sub>, определяя минимально низкое соотношение Mn<sub>n</sub>/Mn<sub>p</sub> (табл. 2).

Следует отметить разный характер связей между содержанием Fe и Mn в твердой фазе илов и поровом растворе, характеризующих пространственное распределение этих элементов (табл. 4). Все связи между Fe<sub>n</sub> и формами его нахождения в поровом растворе положительны, связь между содержанием Mn<sub>n</sub> и Mn<sub>p</sub> отрицательна. По-видимому, для Fe эти связи определяются особенностями пространственного распределения его основного источника (разгрузкой грунтовых и подземных вод). Для Mn регулятором его пространственного распределения между твердой и жидкой фазами илов являются процессы трансформации в отложениях, изменяющиеся от верховьев водохранилища к плотине.

Величина соотношения Mn<sub>n</sub>/Mn<sub>p</sub> как в русловых, так и в пойменных илах Можайского водохранилища, уменьшается от верхних участков к нижним (табл. 2), причем, в русловых илах оно более сдвинуто в сторону растворенных

соединений (Mn<sub>p</sub>). Основной причиной всех сдвигов могло бы быть уменьшение окисления Mn<sub>p</sub> в верхнем слое ила (0–2 см) вследствие снижения концентрации O<sub>2</sub> в придонном слое воды (0–20 см) от верховьев водохранилища к плотине и на русловых станциях более низкими, чем на пойменных.

При исследовании внутригодовых колебаний концентрации Mn<sub>p</sub> в илах ст. Красновидово (русло) автором выявлена обратная связь между этими характеристиками [22]. Однако в пространственном распределении Mn<sub>p</sub> в илах четкой зависимости его концентрации от содержания O<sub>2</sub> в придонном слое воды ни в феврале, ни в марте не наблюдается (табл. 2). Следует искать другие объяснения.

Mn<sub>p</sub> содержится в поровом растворе илов преимущественно в двухвалентной форме. Концентрация Mn(II) в поровом растворе при прочих равных условиях определяется соотношением скоростей редуцирующего растворения гидратированных окислов Mn твердой фазы отложений и окисления Mn(II). Значительная часть соединений Mn твердой фазы отложений легко переходит в раствор в анаэробных условиях. Быстро восстанавливаясь, Mn, в отличие от Fe, медленно окисляется. Скорость окисления Mn(II) зависит от величины pH (при pH < 8.0) и замедляется с ее понижением [23]. Поэтому колебания соотношения Mn<sub>n</sub>/Mn<sub>p</sub> вдоль водохранилища могут зависеть от изменения скоростей его окисления.

Сведений о величине pH илов на разных станциях Можайского водохранилища у автора нет. Приведенные ниже данные о колебаниях величины

Таблица 4. Коэффициенты корреляции, характеризующие связи между свойствами слоя ила 0-2 см, (выделены величины 95% значимости)

	Влажн	ОВ	Mn <sub>n</sub>	Mn <sub>p</sub>	Mn <sub>n</sub> /Mn <sub>p</sub>	Fe <sub>n</sub>	Fe(II)	Fe(III)	Fe <sub>Σ</sub>	Fe(II)/Fe(III)	Fe <sub>n</sub> /Mn <sub>n</sub>	NH <sub>4p</sub>	P <sub>n</sub>
Влажн	1												
ОВ	<b>0.80</b>	1											
Mn <sub>n</sub>	0.21	0.39	1										
Mn <sub>p</sub>	-0.44	<b>-0.76</b>	-0.48	1									
Mn <sub>n</sub> /Mn <sub>p</sub>	0.23	0.60	<b>0.82</b>	<b>-0.85</b>	1								
Fe <sub>n</sub>	<b>0.71</b>	<b>0.64</b>	-0.28	-0.37	-0.05	1							
Fe(II)	-0.06	0.38	0.40	-0.61	<b>0.67</b>	0.08	1						
Fe(III)	0.54	0.27	-0.23	0.11	-0.32	<b>0.76</b>	-0.12	1					
Fe <sub>Σ</sub>	0.27	0.49	0.23	-0.48	0.40	0.52	<b>0.81</b>	0.49	1				
Fe(II)/Fe(III)	-0.46	-0.05	0.51	-0.39	<b>0.69</b>	-0.58	<b>0.65</b>	<b>-0.75</b>	0.12	1			
Fe <sub>n</sub> /Mn <sub>n</sub>	0.44	0.30	<b>-0.66</b>	-0.09	-0.39	<b>0.89</b>	-0.09	<b>0.66</b>	0.31	-0.63	1		
NH <sub>4p</sub>	0.10	-0.17	-0.03	<b>0.65</b>	-0.40	-0.07	-0.28	0.45	0.02	-0.33	-0.06	1	

**Таблица 5.** pH придонной воды и илов на ст. Красновидово (минимум–максимум и среднегодовые величины)

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
7.16–8.30	7.25–8.29	6.45–7.50	7.05–7.50	7.15–8.70	6.93–7.45
7.58	8.12	7.13	7.28	7.78	7.20

pH относятся только к ст. Красновидово (табл. 5). В соответствии с ними величина pH илов как правило ниже, чем pH придонной воды, и на русловой станции она несколько ниже, чем на пойме. Последнее обусловлено более редким в течение года перемешиванием придонной воды с поверхностными водами, имеющими высокие значения pH (летом >9.0), так как русловая станция глубже, чем пойменная (17.3 м и 11.5 м при НПП, соответственно).

По мере приближения к плотине глубина русловых и пойменных станций увеличивается, снижается динамическая активность придонных вод. Соответственно, должна уменьшаться величина pH ила и придонной воды, замедляться окисление Mn и повышаться концентрация восстановленного Mn. Следовательно, в небольшом продуктивном водохранилище руслового типа может существовать связь между глубиной водоема и соотношением  $Mn_n/Mn_p$  в иловых отложениях (при прочих равных условиях).

Пойменные илы всюду более опесчанены по сравнению с русловыми илами [5]. Поэтому проницаемость их больше. Повышенная проницаемость пойменных илов для  $O_2$ , окислов азота и серы по сравнению с русловыми илами, может способствовать более энергичному окислению и накоплению  $Mn_n$  в верхних слоях (см) ила. В результате соотношение  $Mn_n/Mn_p$  в пойменных илах будет более сдвинуто в сторону твердой фазы, чем в русловых илах, что и наблюдается

Вниз по водохранилищу растет не только концентрация  $Mn_p$  в поровом растворе, но и, по видимому, поток Mn из донных отложений в воду. Величина последнего в русловой ложбине должна быть больше, чем на пойме, вследствие более интенсивного стокового течения по направлению к плотине, увеличивающего градиент концентрации между иловым раствором и водой, но не повышающего концентрацию  $O_2$  в придонной воде. В

результате содержание Mn в твердой фазе илов будет уменьшаться, вследствие истощения  $Mn_n$ , особенно в русловых илах. Соотношение  $Mn_n/Mn_p$ , соответственно, несколько снизится. Последнее отчетливо отмечается на ст. Ильинское и ст. Блазново (табл. 2), и создает представление о речном стоке как основном источнике Mn в илах. Несмотря на то, что влияние речного стока на увеличение содержания  $Mn_n$  в илах верховьев Можайского водохранилища несомненно, его нельзя считать основным источником для илов всего водохранилища, так как в балансе взвешенного вещества в водохранилище в целом его доля невелика.

Анализ корреляционной матрицы (табл. 4) дает некоторое представление о связях форм нахождения Fe и Mn с другими свойствами илов водохранилища. Содержание  $Fe_n$  в илах разных станций прямо зависит от влажности ила и содержания в нем органического вещества. Это может рассматриваться как свидетельство того, что значимая часть  $Fe_n$  присутствует в илах в форме геля гидроокиси железа, связанного с гуминовыми веществами. Высокий уровень связи между  $Fe_n$  твердой фазы ила и Fe(III) порового раствора можно интерпретировать как следствие влияния грунтовых (подземных) вод на накопление  $Fe_n$  в илах. Распределение концентрации Fe(II) в поровом растворе илов вдоль водохранилища в зависимости от соотношения  $Mn_n/Mn_p$  (прямая связь) и  $Mn_p$  (обратная связь) указывает, что содержание этой формы нахождения Fe более чувствительно, чем  $Mn_p$ , к колебанию окислительно-восстановительных условий в анаэробных и субанаэробных условиях илов. Прямая связь между концентрацией  $Mn_p$  и  $NH_4^+$  в поровом растворе илов ( $r=0.65\pm 0.19$ ) может быть обусловлена сопряженностью их циклов в отложениях.

Между распределением содержания в илах  $Fe_n$  и  $Mn_n$  от верховьев к плотине выявлена обратная связь, включающая все станции, кроме ст.



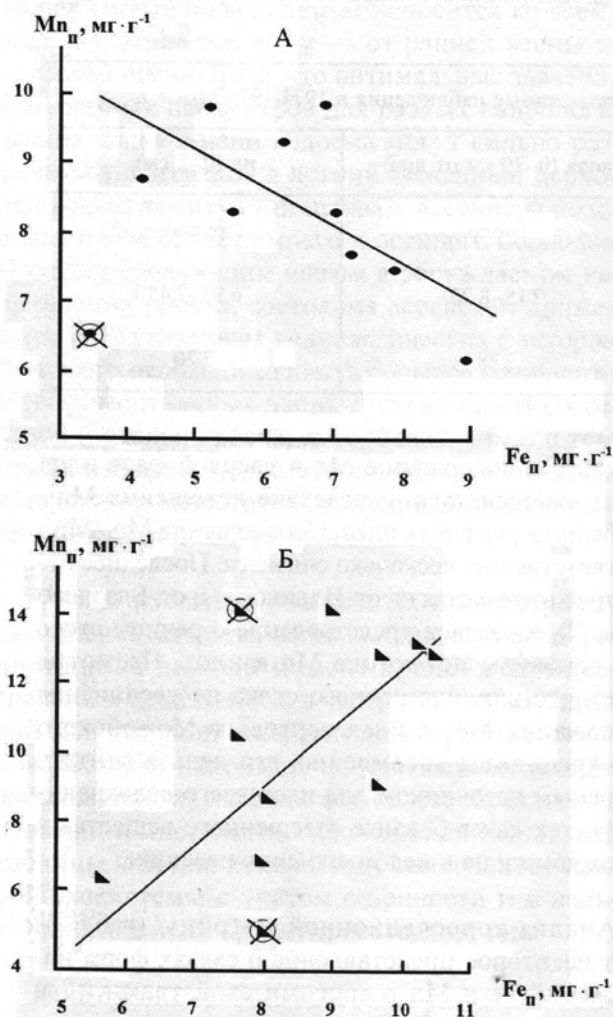


Рис. 3. Связи между содержанием в илах водохранилища (слой 0–2 см)  $Fe_n$  и  $Mn_n$ : А – при пространственном распределении ( $r=0.71\pm 0.03$ ), Б – при внутригодовых колебаниях на ст. Красновидово русло ( $r=0.72\pm 0.03$ ); зачеркнуты точки, выпавшие из графиков связи.

Блазново русло (рис. 3). Между внутригодовыми изменениями содержания в илах  $Fe_n$  и  $Mn_n$  в течение большей части года (исключая март и август) выявлена прямая связь.

Закономерности пространственного распределения  $Fe_n$  и  $Mn_n$  в слое ила 0–2 см определяются неоднородностью распределения процессов, контролирующих накопление этих элементов в илах. Активная аккумуляция  $Fe_n$  на дне (важная роль принадлежит разгрузке грунтовых и подземных вод) соответствует уменьшению накопления  $Mn_n$ , содержание которого в подземных водах по-видимому, невелико. Закономерности сезонных колебаний содержания  $Fe_n$  и  $Mn_n$  в отложениях в значительной мере зависят от процессов их трансформации (факторы, определяющие неоднород-

ность их пространственного распределения в илах в значительной мере устранены), которые контролируются сходными для Fe и Mn условиями.

## ВЫВОДЫ

Содержание Fe в твердой фазе и поровом растворе илов Можайского водохранилища соответствует таковому в большинстве водоемов умеренной климатической зоны. Особенности пространственного распределения Fe в илах (слой 0–2 см) в марте в значительной мере определяются местоположением и, по-видимому, интенсивностью разгрузки грунтовых и подземных вод в ложе водохранилища. Выявлена значимая связь между содержанием в илах  $Fe_n$  и концентрацией в поровом растворе илов  $Fe(III)$ . По мере накопления  $Fe_n$  в илах и последующего ухудшения кислородного режима водохранилища поток Fe со дна может представлять угрозу качеству воды.

Содержание Mn в твердой фазе и поровом растворе илов Можайского водохранилища в несколько раз выше, чем в водохранилищах Верхней Волги и Днепра и превышает ПДК почв. Вниз по водохранилищу содержание  $Mn_n$  в русловых и пойменных илах несколько убывает.

Концентрация  $Mn_p$  в поровом растворе илов непрерывно увеличивается от верховьев к плотине. Одновременно растет относительное обогащение илов  $Mn_p$  и, по-видимому, поток Mn со дна. Это приводит к относительному истощению  $Mn_n$  твердой фазы ила в низовьях водохранилища и уменьшению соотношения  $Mn_n/Mn_p$ . В случае роста проточности водохранилища и ухудшения кислородного режима в придонной воде, поток Mn со дна будет увеличиваться, ухудшая качество воды.

Грунтовые и подземные воды не могут считаться существенным поставщиком Mn в водохранилище. Основным его источником в илах водохранилища в целом является, очевидно, береговая морена. В верховьях водохранилища возможна значимая роль речного стока, как источника Mn в илах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Скальский, А.В., Быков, А.Т. и Яцык, Г.В., *Микроэлементы и здоровье детей*, М.: Изд-во КМК, 2000, 133 с.
2. Golterman, H.L. and Clymo, R.S., *Methods for chemical analysis of fresh water*, Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1969, 174 p.

3. Мартынова, М.В., Соотношение Fe/P в отложениях водохранилища и внутренняя фосфорная нагрузка, *Экологич. химия*, 2009, 18(2), 70–78.
4. *Моделирование режима фосфора в долинном водохранилище*, (ред К.К. Эдельштейн), М: Изд-во МГУ, 1995, 79 с.
5. Виноградова, Н.Н., Взвешенные вещества и донные отложения, *Комплексные исследования водохранилищ*, М: Изд-во МГУ, 1979, 3, 231–262.
6. Redshaw, C.J., Mason, C.F., Hayes, C.R., and Roberts, R.D., Factors influencing phosphate exchange across the sediment-water interface of eutrophic reservoirs, *Hydrobiologia*, 1990, 192(2–3), 233–245.
7. Новиков, Б.И., *Донные отложения днепровских водохранилищ*, Киев: Наук. думка, 1985, 172 с.
8. Буторин, Н.В., Зиминова, Н.А. и Курдин, В.П., *Донные отложения верхневолжских водохранилищ*, Ленинград: Изд-во Наука, 1975, 155 с.
9. Гапеева, М.В., Законнов, В.В., и Гапеев, А.А., Локализация распределения тяжелых металлов в донных отложениях водохранилищ Верхней Волги, *Водные ресурсы*, 1997, 24(2), 174–180.
10. Эдельштейн, К.К., Гончаров, А.В., Ершова, М.Г., Пуклаков, В.В., Пуклакова, Н.Г. и Соколов, Д.И., Донные отложения старейшего подмосковного водохранилища, *Водные ресурсы*, 2010, 37(2), 239–249.
11. Drodt, M., Trautwein, A.X., König, I., Suess, E., and Koch, C.B., Mössbauer spectroscopic studies on the iron forms of deep-sea sediments, *Phys. Chem. Mineral.*, 1997, 24 (4), 281–293.
12. Ершова, М.Г., *Водные массы, Комплексные исследования водохранилищ* М: Изд-во МГУ, 1979, Вып.3, 165–192.
13. Jacobsen, O.S., Sorption of phosphate by Danish lake sediments, *Vatten*, 1977, 3, 290–297.
14. Водяницкий, Ю.Н., Горшков, А.И. и Сивцов, А.В., Особенности оксидогенеза марганца в почвах Русской равнины, *Почвоведение*, 2002, 10, 1171–1180.
15. Страхов, Н.М., *Основы теории литогенеза*, М: Наука, 1962, Т. 1, 212 с.
16. Водяницкий, Ю.Н., Минералогия и геохимия марганца (обзор литературы), *Почвоведение*, 2009, 10, 1256–1265.
17. Серженко, Т.Н. и 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, 34–45.
18. Эдельштейн, К.К., *Морфология и морфометрия Можайского водохранилища, Комплексные исследования водохранилищ*, М: Изд-во МГУ, 1973, 2, 24–41.
19. Hongve, D., Cycling of iron, manganese and phosphate in meromictic lake, *Limnol. Oceanogr.*, 1997, 42(4), 635–647.
20. Кочарян, А.Г., Венецианов, Е.В., Сафонова, Н.С. и Серенькая, Е.П., Сезонные изменения форм нахождения тяжелых металлов в водах и донных отложениях Куйбышевского водохранилища, *Водные ресурсы*, 2003, 30(4), 443–451.
21. Linnik, P.M., The state of heavy metals in the interstitial solutions as an important characteristic of the irmigration mobility, *Internat. Rev. Hydrobiol.*, 1998, 23, Spec. Issue, 239–248.
22. Мартынова, М.В., Марганец в придонной воде и донных отложениях Можайского в водохранилища. 2. Сезонные колебания в илах. *Экол. химия*, 2011, 20(1), 17–27.
23. Нахшина, Е.П., *Микроэлементы в водохранилищах Днепра*, Киев: Наук. думка, 1983, 160 с.

## Features of spatial distribution of iron and manganese compounds in the silt of Mozhaiskyi reservoir

M.V. Martinova

*Institute for Water Problems of the Russian Academy of Sciences, 119333 Moscow, Russia*

The regularities of alterations of iron and manganese forms content in sediments from the top to dam of the valley reservoir are considered. A hypothesis for the explanation of these regularities is proposed. The causes of manganese high content in the solid phase and in the pore water of reservoir's sediment are discussed.

*Keywords: manganese, sediment, pore water.*

Муза Владимировна Мартынова, д.г.н., ведущий научный сотрудник Института водных проблем РАН. Область научных интересов: гидрогеохимия, эвтрофирование и химическое загрязнение природных вод.