

УДК 556.555.8:504.4.054

АНАЛИЗ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕР ПРИРОДНЫХ И УРБАНИЗИРОВАННЫХ ТЕРРИТОРИЙ РЕСПУБЛИКИ ТАТАРСТАН

**В. С. Валиев, Д. В. Иванов, И. И. Зиганшин, Д. Е. Шамаев,
В. В. Маланин, А. А. Марасов**

*Институт проблем экологии и недропользования
Академии наук Республики Татарстан*

Выполнена сравнительная оценка уровней содержания и выявлены закономерности распределения валовых и подвижных форм металлов (Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Zn, Cr, Mn, Fe) в составе донных отложений озер природных (Волжско-Камский заповедник) и урбанизированных (г. Казань) территорий Республики Татарстан. Показаны изменения абсолютного содержания металлов в донных отложениях городских водоемов, а также их соотношения, нарушающего правило Оддо – Гаркинса, обусловленные формами поступления элементов из техногенных источников. В водоемах природных и урбанизированных территорий факторами, определяющими подвижность катионогенных металлов, выступают реакция среды и гранулометрический состав седиментов. Показано, что активным слоем донных отложений, в котором протекают процессы биогеохимической трансформации природных и техногенных соединений металлов, является поверхностный слой мощностью до 50 см.

Ключевые слова: донные отложения; озера; металлы; правило Оддо – Гаркинса; Республика Татарстан.

**V. S. Valiev, D. V. Ivanov, I. I. Ziganshin, D. E. Shamaev, V. V. Malanin,
A. A. Marasov. METALS FORMS DISTRIBUTION IN LAKES SEDIMENTS
OF NATURAL AND URBAN AREAS OF THE REPUBLIC OF TATARSTAN**

The paper contains the comparative assessment of content levels and the revealed patterns of total and mobile forms of metals (Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Zn, Cr, Mn, Fe) distribution in the bottom sediments of natural (Volga-Kama Nature Reserve) and urbanized (Kazan) territories of the Republic of Tatarstan. The changes in absolute metals content in sediments of urban lakes, as well as their ratio, breaking the Oddo-Harkins rule, caused by the forms of their release to the aquatic environment from technogenic sources are shown. Environment reaction and particle size composition of sediments are the factors determining the mobility of cationogenic metals in water bodies of natural and urbanized areas. It was found that the active layer of sediments, in which processes of biogeochemical transformation of natural and technogenic metals compounds occur, is a surface layer with capacity up to 50 cm.

Key words: sediments; lakes; metals; Oddo-Harkins rule; Republic of Tatarstan.

Введение

Качественная и количественная физико-химическая оценка донных отложений водоемов и водотоков не только является важнейшей характеристикой их современного экологического состояния, но и четко фиксирует процессы массопереноса веществ, происходившие в прошлом, а также незаменима при построении прогностических моделей будущего состояния водного объекта. В донных отложениях сосредоточен основной пул органических и неорганических веществ, поступающих в водоем, структурированный в виде слоев, образованных в результате седиментации взвешенного и растворенного материала.

Важнейшей качественной и количественной характеристикой состава донных отложений является содержание в них металлов, которые, попав в водоем, неизменно сохраняются в нем, вовлекаясь в круговорот веществ и постепенно накапливаясь в донных отложениях. В зависимости от источника и формы поступления того или иного металла, типа отложений, морфометрических и гидродинамических параметров водоема и целого ряда других факторов возникают геохимические неоднородности в распределении металлов в донных осадках. Весьма интересной и пока мало исследованной характеристикой неоднородности распределения различных металлов в донных отложениях является анализ соотношений элементов, расположенных в таблице Д. И. Менделеева на соседних нечетных и четных порядковых номерах [Никаноров, 2009; Игнатова, 2010]. Еще в 1914 г. итальянский физик Дж. Оддо обратил внимание на то, что в земной коре преобладают элементы с четными порядковыми номерами и четной атомной массой. Более подробно это явление было изучено американским исследователем У. Гаркинсом. В результате оно получило название правила Оддо – Гаркинса [Перельман, Касимов, 1999]. Правило гласит: из двух соседних элементов таблицы Д. И. Менделеева содержание в земной коре четного элемента обычно больше. В дальнейшем А. П. Виноградов [1935] указал на особенности распределения элементов в живом веществе, а В. И. Вернадский [1965] обобщил накопленные данные, отметив, что, помимо закона Оддо – Гаркинса, закона распространенности (феномена неодинаковой устойчивости четно-нечетных ядер) четно-нечетных химических элементов существует закон, качественно отличный от первого – закон неодинакового их перемещения.

Особая роль донных отложений состоит в том, что они являются естественным слоем

межфазового перехода химических соединений, формируя транслокационные условия перехода элементов из одной среды в другую, что, с одной стороны, обеспечивает процессы самоочищения воды, а с другой – может способствовать ее вторичному загрязнению. Важными условиями межфазового перехода являются: реакция среды; гранулометрический состав отложений (песчаные, илистые, глинистые и т. д.); глубина водоема, определяющая протекание фотохимических процессов; температурный режим; давление; окислительно-восстановительные условия на границе фаз, а также мощность «активного» слоя донных отложений, обуславливающая физико-химические процессы, происходящие в толще осадков. На урбанизированных территориях важным критерием, определяющим «подвижность» металлов в донных отложениях, становится источник и химическая форма их поступления в водоем.

В связи с этим целью нашего исследования явилась оценка уровня содержания металлов (Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Zn, Cr, Mn, Fe) и их соотношения в отдельных слоях донных отложений, установление общих закономерностей и особенностей их распределения в озерах фоновых (Волжско-Камский государственный природный биосферный заповедник (ВКГПБЗ)) и урбанизированных (г. Казань) территорий Республики Татарстан.

Рабочей гипотезой исследования явилось предположение об изменении не только абсолютного содержания металлов в донных отложениях городских водоемов, но и их соотношения, нарушающего правило глобального рассеяния, а также об увеличении в этих условиях доли подвижных форм элементов, обусловленном особенностями форм их поступления в водную среду из техногенных источников.

Материал и методы исследования

В рамках исследования было изучено 8 озер, расположенных на территории ВКГПБЗ, а также 5 крупных и более 150 разнотипных мелких водоемов в черте г. Казани.

Отбор донных отложений проводился в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01-80 и РД 52.24.609-99. Отбор проб поверхностных слоев отложений осуществляли лотом с хrapцом и дночерпателем ДЧ-0.025. Для отбора стратифицированных колонок донных отложений использовали трубки ГОИН ТГ-1.0 и ТГ-1.5. Отбор колонок производился в наиболее глубокой части водоема, где донные отложения обычно достигают своей максимальной мощности.

Таблица 1. Изменение показателей содержания металлов в донных отложениях озер по мере убывания антропогенной нагрузки

	Старица р. Казанки	Нижний Кабан	Средний Кабан	Верхний Кабан	Озера ВКГПБЗ (фон)
Валовые формы, мг/кг					
Cd	50,2 ± 5,9	0,72 ± 0,24	0,93 ± 0,10	0,14 ± 0,02	0,25 ± 0,02
Pb	126,3 ± 5,8	29,1 ± 1,5	19,7 ± 1,0	20,2 ± 1,2	11,2 ± 0,6
Co	5,4 ± 0,5	8,5 ± 0,5	6,8 ± 0,4	10,7 ± 0,6	13,3 ± 0,6
Cu	776,5 ± 85,9	26,7 ± 2,2	40,9 ± 3,1	23,8 ± 1,7	17,9 ± 1,0
Ni	322,2 ± 36,5	22,2 ± 2,6	30,1 ± 1,3	36,6 ± 2,4*	36,0 ± 1,6
Zn	597,0 ± 34,0	104,5 ± 12,0	88,0 ± 7,6	88,7 ± 7,3	62,8 ± 2,8
Cr	1956,2 ± 160,2	29,9 ± 2,8*	24,8 ± 1,5	33,1 ± 2,0*	33,8 ± 1,3
Mn	272,7 ± 18,4	408,2 ± 65,4	660,7 ± 26,7	750,6 ± 57,8	472,8 ± 27,6
Fe	13370 ± 943	10744 ± 736	16482 ± 889	21798 ± 1518	22528 ± 1030
Подвижные формы, мг/кг					
Cd	15,2 ± 1,5	0,72 ± 0,27	0,68 ± 0,10	0,11 ± 0,01*	0,12 ± 0,02
Pb	7,0 ± 0,3	9,8 ± 0,7	6,7 ± 0,3	4,9 ± 0,3	1,1 ± 0,1
Co	0,63 ± 0,05	0,77 ± 0,09	0,68 ± 0,05	0,48 ± 0,04*	0,43 ± 0,04
Cu	73,6 ± 6,4	3,7 ± 0,4	4,4 ± 0,7	1,2 ± 0,1*	1,2 ± 0,1
Ni	59,1 ± 5,1	4,8 ± 0,6	3,6 ± 0,4	1,6 ± 0,1*	1,5 ± 0,1
Zn	66,5 ± 1,0	23,1 ± 2,6	15,9 ± 1,9	8,1 ± 1,2	4,1 ± 0,6
Cr	25,60 ± 1,18	1,16 ± 0,14	1,47 ± 0,25	0,51 ± 0,04*	0,55 ± 0,08
Mn	62,2 ± 5,4	254,8 ± 24,1	294,9 ± 19,8	315,4 ± 26,1	177,3 ± 7,4
Fe	34,8 ± 6,7	99,2 ± 12,4	140,3 ± 12,3	132,9 ± 6,7	206,5 ± 5,6
% подвижных форм					
Cd	33,2 ± 1,5	90,7 ± 3,4	80,1 ± 2,8	92,0 ± 2,5	57,7 ± 3,8
Pb	5,9 ± 0,3	33,2 ± 1,7	43,3 ± 2,6	29,4 ± 2,0	13,8 ± 1,8
Co	14,8 ± 1,9	9,4 ± 1,2	9,9 ± 0,9	5,4 ± 0,6	3,7 ± 0,4
Cu	10,1 ± 0,4	13,5 ± 1,3	10,9 ± 1,0	6,8 ± 0,6	10,0 ± 1,0
Ni	21,2 ± 1,0	41,0 ± 7,4	11,2 ± 1,4	5,3 ± 0,5*	5,0 ± 0,4
Zn	12,1 ± 0,6	23,6 ± 3,3	19,7 ± 1,7	10,9 ± 1,2	7,4 ± 1,0
Cr	1,5 ± 0,1	3,8 ± 0,4	6,0 ± 1,6	1,9 ± 0,2*	1,4 ± 0,1
Mn	22,4 ± 0,8	71,9 ± 4,4	45,8 ± 2,8*	50,3 ± 2,7*	48,8 ± 2,4
Fe	0,25 ± 0,03	0,97 ± 0,13	0,69 ± 0,06	0,8 ± 0,07	1,05 ± 0,05

Примечание. *Различие недостоверно ($p > 0,05$) при сравнении с фоновым участком.

Координаты точек отбора проб фиксировали GPS-навигатором Garmin CSx 76.

В общей сложности отобрано и проанализировано 510 образцов донных отложений, в том числе 15 кернов различной мощности. В пробах донных отложений определяли гранулометрический состав [ГОСТ 12536-2014], содержание органического вещества по потерям при прокаливании (ППП) [ГОСТ 26213-91], реакцию среды [ГОСТ 26423-85].

Естественные кислотно-основные условия профундальной части ложа водоемов имеют преимущественно кислый и слабокислый (рН 4,0–6,5) характер. Именно в условиях кислой среды донных осадков обычно отмечается рост геохимической подвижности металлов и биогенных элементов. В связи с этим формы соединений металлов, способные к быстрому межфазовому переходу в условиях кислой

среды, были условно обозначены нами как «подвижные». Эти формы экстрагировались из образцов ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН = 4,8 [ПНД Ф 16.1:2:2.2:2.3.78-2013]. Общий пул элементов, извлекаемых из образцов донных отложений 5н HNO₃ [РД 52.18.191-89], в нашем исследовании обозначен как «валовые формы». Концентрации металлов (Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Zn, Cr, Mn, Fe) в растворе определяли методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Analyst 400 (Perkin Elmer).

Статистическую обработку данных проводили с помощью пакета статистических программ Statistica 6.0 (StatSoft Inc.). Для оценки различий между двумя независимыми выборками использовался U-критерий Манна – Уитни, для множественных сравнений – критерий Ньюмена – Кейлса, корреляционные взаимосвязи

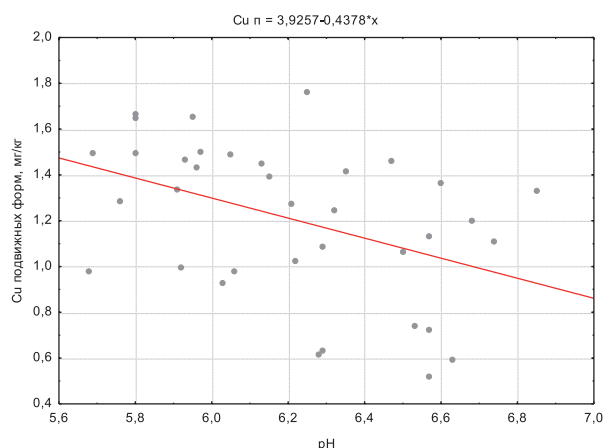
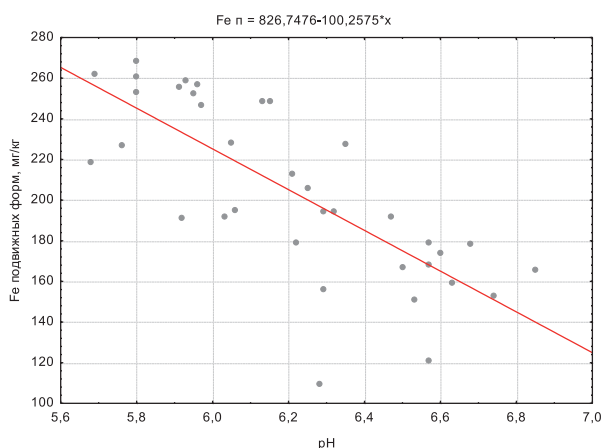


Рис. 1. Зависимость содержания подвижных форм Fe и Cu в донных отложениях водоемов ВКГПБЗ от pH среды

оценивали коэффициентом корреляции Пирсона. Из специальных методов были применены дискриминантный и регрессионный анализы с пошаговым исключением признаков и расчетом дискриминантных функций.

Результаты и их обсуждение

При анализе показателей состава донных отложений исследуемых водных объектов выделяется четкая изменчивость этих показателей, резко отличающая фоновые водоемы от водоемов, расположенных на урбанизированной территории. Особенно наглядно выявленные закономерности проявляются при сравнительной оценке различных озерных систем. Так, уже при первом приближении наблюдается выраженный тренд многих показателей в ряду: озера ВКГПБЗ – оз. Верхний Кабан – оз. Средний Кабан – оз. Нижний Кабан – старица р. Казанки. В связи с этим была проведена статистическая оценка и сравнение аналитических показателей, локализованных в пределах указанных экосистем (табл. 1). Участки исследования расположены по степени убывания антропогенного воздействия и улучшения экологического состояния. Анализируемые абсолютные и относительные показатели содержания валовых и подвижных форм металлов наглядно демонстрируют общую направленность фиксируемых изменений. По мере снижения антропогенной нагрузки отмечается уменьшение содержания в донных отложениях валовых форм свинца и цинка, и наоборот, увеличение кобальта; общее содержание подвижных форм всех металлов, кроме железа, убывает, и, соответственно, убывает и доля их подвижных форм.

Необходимо отметить, что на фоновом участке реакция среды донных отложений

профундали имеет слабокислый характер ($pH = 6,17 \pm 0,08$), тогда как в водоемах г. Казани – слабощелочной ($pH = 7,41 \pm 0,05$; различия статистически значимы, $p < 0,001$). При этом в донных отложениях водоемов заповедника отмечается статистически значимая обратная корреляционная связь между значениями pH и содержанием подвижных форм металлов (рис. 1). Подобная тенденция снижения содержания подвижных форм, а также их долей с увеличением значений pH характерна для всех исследуемых металлов, за исключением Mn, содержание подвижных форм которого возрастает ($r = 0,36$; $p = 0,028$).

В водоемах урбанизированных территорий наблюдается несколько иная картина: здесь отмечается небольшое, но четко фиксируемое увеличение с ростом pH содержания подвижных форм многих металлов (Cd, Pb, Cu, Cr, Fe), а особенно их относительных долей (статистически значимые коэффициенты корреляций $r = 0,15-0,25$). Учитывая, что в водоемах г. Казани донные отложения имеют слабощелочную среду, высокая доля в них подвижных форм металлов может быть обусловлена большим их «выходом» при экстракции кислым ацетатно-аммонийным буфером. Обмен металлами между донными отложениями и придонным слоем воды фоновых водоемов также обусловлен низкой величиной pH озерных осадков. Именно за счет возрастания подвижных форм марганца наблюдается увеличение соотношения Mn/Fe ($r = 0,5$; $p = 0,001$) в условиях щелочной среды отложений городских водоемов.

Показатели содержания металлов в поверхностных (0–20 см) донных отложениях водоемов фоновой или урбанизированной территорий представлены в таблице 2.

В результате обработки полученных данных удалось выделить показатели,

Таблица 2. Сравнение показателей содержания металлов в поверхностном слое донных отложений фоновых и урбанизированных водоемов

Показатель	Водоемы г. Казани		Озера ВКГПБЗ	
	М	m	М	m
pH	7,4	0,1	6,1	0,2
ППП, %	11,6	0,9	11,6	1,7
Валовые формы, мг/кг				
Cd	1,80	0,45	0,27	0,02
Pb	22,6	1,7	10,8	1,0
Co	13,8	0,9	13,7	1,1
Cu	55,2	11,0	17,9	1,8
Ni	56,4	4,72	34,9	2,7
Zn	998,7	421,7	63,3	4,5
Cr	59,2	18,0	33,8	2,2
Mn	385,0	17,4	478,0	52,8
Fe	15854,8	661,1	23297,0	1898,1
Mn/Fe	0,04	0,00	0,02	0,00
Co/Ni	0,30	0,01	0,42	0,03
Cu/Zn	0,49	0,04	0,27	0,02
Подвижные формы, мг/кг				
Cd	0,72	0,20	0,11	0,02
Pb	6,5	1,0	1,3	0,2
Co	0,53	0,03	0,52	0,05
Cu	7,7	2,5	1,3	0,1
Ni	2,9	0,6	1,8	0,2
Zn	21,0	2,1	6,7	1,2
Cr	1,27	0,24	0,68	0,19
Mn	119,0	7,9	157,4	13,8
Fe	95,8	4,92	215,3	6,7
Mn/Fe	1,88	0,09	0,71	0,05
Co/Ni	0,58	0,06	0,30	0,03
Cu/Zn	0,40	0,04	0,36	0,06
% подвижных форм				
Cd	48,7	2,1	44,5	5,4
Pb	32,1	1,4	19,1	4,0
Co	6,6	0,5	5,1	0,8
Cu	9,5	0,7	10,8	1,8
Ni	5,6	0,7	6,3	0,7
Zn	19,6	1,0	11,5	2,0
Cr	5,9	0,4	1,6	0,3
Mn	33,5	1,5	49,1	2,9
Fe	0,9	0,1	1,15	0,1

Примечание. Жирным шрифтом выделены статистически значимые различия, $p < 0,05$. М – среднее арифметическое, m – ошибка среднего.

демонстрирующие статистически значимые различия, и на основании дискриминантного анализа рассчитать классифицирующие функции соответствия, относительные β -коэффициенты которых указывают на направленность воздействия и вес той или иной переменной в заданной их совокупности. Метод пошагового исключения переменных (исключение

из модели при $F < 35$), а также проверка на мультиколлинеарность позволили оставить в модели только наиболее значимые переменные. При моделировании с разделением на отдельные участки наиболее значимым оказалось содержание в донных отложениях подвижных форм Cr и валовых форм Mn и Ni. Коэффициенты разделительных функций на разных участках выглядят следующим образом (табл. 3).

При обобщении всех закономерностей в модель, разделяющую массив наблюдений на две категории: «фоновый участок» и «водоемы Казани», остается единственная переменная – содержание подвижных форм Fe (табл. 4). Таким образом, динамика изменчивости подвижных форм железа в донных отложениях является важнейшим критерием качественного состояния водоема в целом, отражая совокупность тенденций и закономерностей, проявляющихся в условиях антропогенного воздействия. Снижение подвижных форм Fe, рост отношения подвижных форм Mn и Fe, рост pH в щелочную сторону наблюдаются в условиях возрастания антропогенной нагрузки на водоемы и являются важными признаками геохимической трансформации донных отложений и водного объекта в целом.

Ведущим фактором формирования геохимического фона металлов в донных отложениях водоемов и накопления в них токсичных металлов в условиях техногенной нагрузки на водоемы выступает гранулометрический состав седиментов (ГМС) [Muller et al., 2001; Joshua, Oyebanjo, 2010].

При оценке содержания металлов в донных отложениях профундали фоновых озер ВКГПБЗ, отличающихся характером ГМС, отмечены две важные закономерности: 1) образцы с высокой долей крупных частиц (1–0,05 мм) отличаются ростом доли подвижных форм типичных эссенциальных металлов (Fe, Co, Zn), что связано, по всей видимости, с наличием в этой фракции органического детрита; 2) подвижность Mn, Cd и особенно Cr, напротив, возрастает в образцах с высокой долей пелитовых частиц (<0,01 мм) и может быть обусловлена сорбцией этих элементов тонкодисперсной составляющей осадков, а доля подвижных форм Pb и Ni постепенно убывает с возрастанием доли мелких фракций (табл. 5). Указанные закономерности демонстрируют устойчивость в отношении донных отложений всех водоемов фонового участка, что выражается в наличии статистически значимых корреляционных взаимосвязей между весовой долей той или иной гранулометрической фракции и относительным количеством подвижных форм металлов.

Таблица 3. Коэффициенты классифицирующих функций дискриминантного анализа (F = 152,4; p = 0,0001)

Параметры	ВКГПБЗ (фон)	Старица р. Казанки	Нижний Кабан	Средний Кабан	Верхний Кабан
Подвижные формы Cr	0,00739	0,00458	-0,0009	0,00646	0,01054
Валовые формы Mn	-0,00170	0,01618	-0,1456	-0,00862	-0,01772
Валовые формы Ni	0,11826	-0,28328	7,7548	0,30043	0,56113
Свободный член уравнения	-3,67170	-1,81736	-78,7505	-4,18817	-5,57119

Таблица 4. Коэффициенты классифицирующих функций дискриминантного анализа для исследованных участков (F = 82,6; p < 0,0001)

Параметры	ВКГПБЗ (фон)	Водоёмы г. Казани
Подвижные формы Fe	0,03681	0,02149
Свободный член уравнения	-5,05162	-1,24778

Таблица 5. Коэффициенты корреляции между долей подвижных форм металлов и содержанием гранулометрических фракций в донных отложениях водоемов

	Размер частиц донных отложений, мм					
	1-0,25	0,25-0,05	0,05-0,01	0,01-0,005	0,005-0,001	<0,001
Озера ВКГПБЗ						
Cd	-0,06	-0,22	-0,02	-0,12	0,16	0,40*
Pb	0,43	0,27	0,11	-0,18	-0,34	-0,40*
Co	0,72*	0,51*	-0,34	-0,18	-0,30	-0,43*
Cu	-0,25	0,29	0,39*	-0,54*	-0,59*	-0,25
Ni	0,38	0,47*	-0,07	-0,29	-0,49*	-0,39*
Zn	0,60*	0,51*	-0,10	-0,30	-0,46*	-0,50*
Cr	-0,46	-0,28	-0,43*	0,48*	0,61*	0,41*
Mn	0,53	-0,31	0,05	0,44*	0,48*	-0,05
Fe	0,81*	0,73*	-0,13	-0,37	-0,66*	-0,69*
Водоёмы г. Казани						
Cd	-0,19*	-0,44*	0,24*	0,44*	0,45*	0,45*
Pb	0,20*	-0,08	-0,07	-0,07	-0,07	-0,09
Co	0,11	-0,09	0,01	0,01	-0,00	-0,06
Cu	0,12*	0,07	-0,07	-0,12*	-0,12*	-0,09
Ni	-0,19*	-0,18*	0,26*	0,22*	0,18*	0,15*
Zn	0,15*	-0,02	-0,01	-0,08	-0,07	-0,18*
Cr	0,32*	0,05	-0,16*	-0,16*	-0,19*	-0,28*
Mn	-0,27*	-0,38*	0,38*	0,39*	0,42*	0,29*
Fe	0,32*	0,08	-0,25*	-0,24*	-0,21*	-0,20*

Примечание. *Уровень значимости p < 0,05.

В донных отложениях городских водоемов, подверженных антропогенному воздействию, картина распределения подвижности металлов в зависимости от ГМС осадков совершенно иная (табл. 5). Здесь наблюдается два типа изменчивости: возрастание роли мелких фракций в распределении подвижных форм Cd, Mn и Ni, а также крупных фракций в распределении Cr, Pb, Zn, Cu, Fe. Таким образом, при антропогенной нагрузке рост подвижности большинства металлов напрямую связан с увеличением доли крупных фракций в составе отложений.

В наибольшей степени установленные различия в корреляционных связях выражены в распределении хрома.

В донных отложениях фоновых водоемов ВКГПБЗ правило Оддо – Гаркинса выполняется для всех отношений как валовых, так и подвижных форм металлов. Нарушение правила отмечается лишь для некоторых отношений подвижных форм, в условиях роста доли подвижных форм нечетных элементов, на что в свое время указывал В. И. Вернадский [1965], формируя закон неодинакового их перемещения. В результате

Таблица 6. Соотношение содержания ряда металлов в донных отложениях фоновых и городских озер

Соотношение металлов	Озера ВКГПБЗ	Водоёмы г. Казани
Mn/Fe валовые формы	0,022 ± 0,001	0,036 ± 0,003
Co/Ni валовые формы	0,389 ± 0,017	0,346 ± 0,024
Cu/Zn валовые формы	0,281 ± 0,009	0,513 ± 0,024*
Mn/Fe подвижные формы	0,888 ± 0,031	2,837 ± 0,49*
Co/Ni подвижные формы	0,289 ± 0,019	0,468 ± 0,036*
Cu/Zn подвижные формы	0,517 ± 0,024*	0,409 ± 0,019

Примечание. *Значение статистически достоверно выше, $p < 0,05$.

анализа полученных отношений подвижных форм нечетных и четных элементов в периодической системе Д. И. Менделеева выделены типичные варианты нарушения или тенденции к изменению соотношения Оддо – Гаркинса в донных отложениях водоемов урбанизированных территорий:

1) правило Оддо – Гаркинса нарушается: в условиях антропогенного воздействия отмечается инверсия соотношения «нечетный элемент / четный элемент». Примером подобного варианта является изменчивость соотношения концентраций в донных отложениях подвижных форм марганца и железа (рис. 2, а);

2) правило Оддо – Гаркинса сохраняется, но происходит рост соотношения «нечетный элемент / четный элемент». Характерным примером является соотношение подвижных форм кобальта и никеля (рис. 2, б);

3) правило Оддо – Гаркинса сохраняется, но происходит снижение соотношения «нечетный элемент / четный элемент» (рис. 2, в).

Распределение соотношений стоящих рядом металлов с четными и нечетными номерами периодической таблицы Д. И. Менделеева в донных отложениях фоновых и городских водоемов представлено в таблице 6.

Распределение металлов в ядрах донных отложений имеет несколько ярко выраженных закономерностей. Так, в фоновых водоемах отношение Mn/Fe для подвижных форм постепенно возрастает с глубиной и проявляет инверсию начиная с глубин ниже 50 см (рис. 3). Для отношения Mn/Fe валовых форм также характерен пик значений именно на глубине порядка 50 см, однако затем отмечается четкое их снижение, носящее линейный характер.

Если рассмотреть соотношение металлов в донных отложениях водоемов городской черты (рис. 3), то здесь отмечаются те же

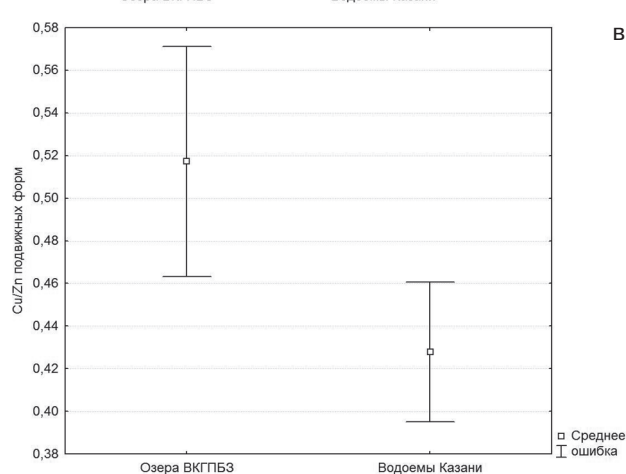
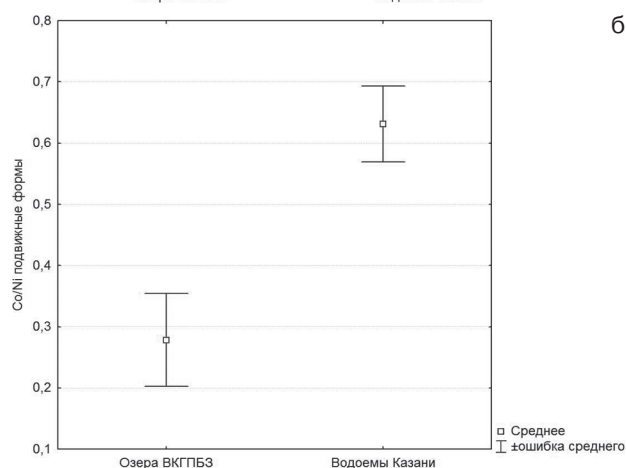
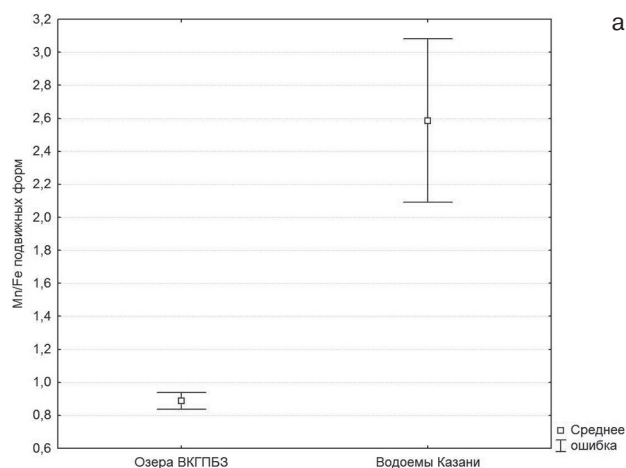
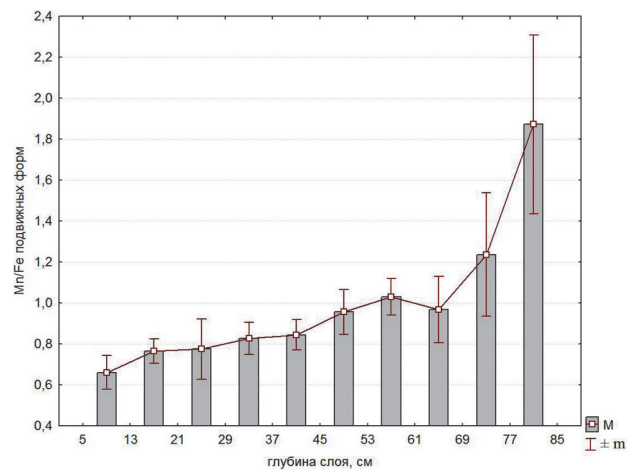
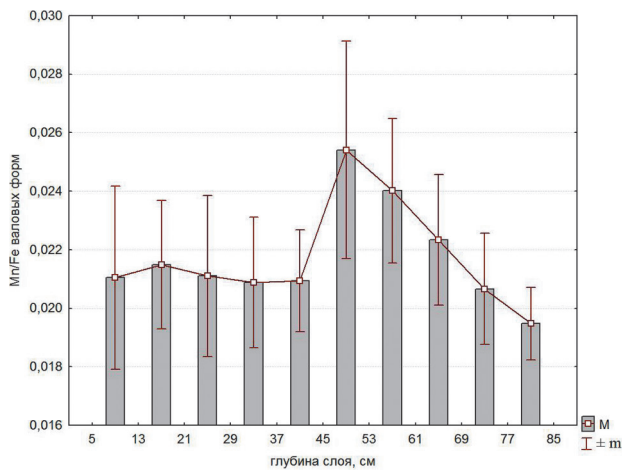


Рис. 2. Соотношение подвижных форм металлов в донных отложениях:

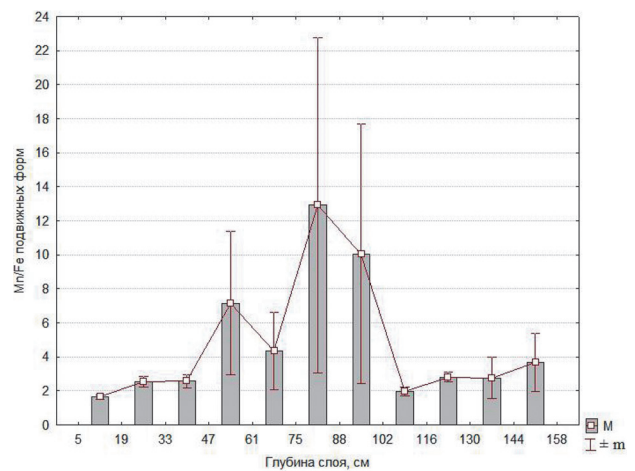
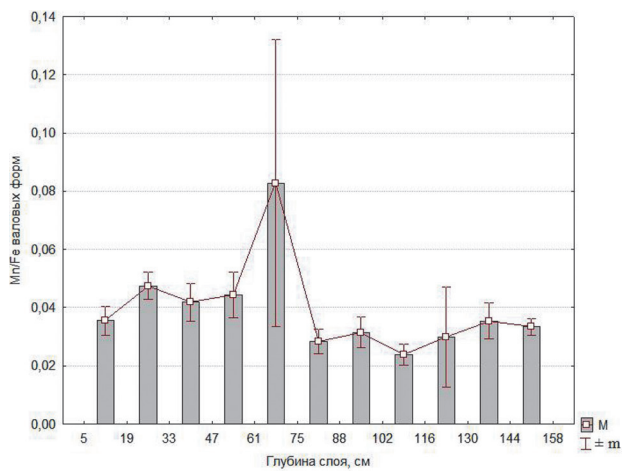
а) Mn/Fe, б) Co/Ni, в) Cu/Zn

закономерности, а именно резкий скачок отношения валовых форм Mn/Fe в слоях на глубине порядка 50–60 см с последующим падением. При этом соотношение подвижных форм марганца и железа в водоемах Казани остается инверсированным ($Mn/Fe > 1$) во всех слоях донных отложений.

Увеличение доли органического вещества приводит к резкому росту содержания



Озера ВКГПБЗ



Водоемы г. Казани

Рис. 3. Изменение отношения валовых и подвижных форм Mn и Fe по профилю донных отложений

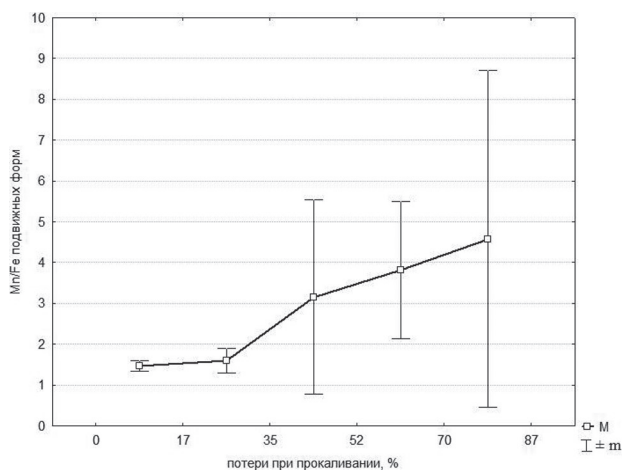


Рис. 4. Изменение отношения подвижных форм Mn и Fe в донных отложениях в зависимости от величины ППП

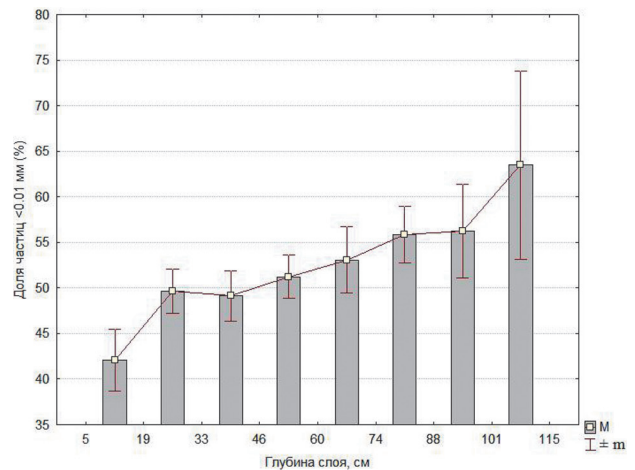


Рис. 5. Изменение содержания частиц <math><0.01 \text{ мм}</math> в донных отложениях с глубиной

в донных отложениях подвижных форм марганца, изменяя отношение Mn/Fe (рис. 4). Выявленная закономерность описывается уравнением регрессии:

$$\text{Mn/Fe п. ф.} = 1,06 \times \text{ППП} - 6,33 \quad (r = 0,55; R^2 = 0,31; F = 48,5; p = 0,041).$$

Неоднородность послойного распределения ГМС донных отложений как фоновых, так

и городских водоемов имеет закономерный характер, обусловленный годовыми циклами седиментации частиц, и проявляется в тенденции к возрастанию доли тонкодисперсных частиц с глубиной (рис. 5). Для верхних слоев озерных отложений характерна высокая доля песчаных и алевритовых фракций (0,05–1 мм). Их относительная аккумуляция может быть связана с тенденцией увеличения за последние 50 лет среднегодового количества осадков на территории Среднего Поволжья [Переведенцев и др., 2010] и с возрастанием на этом фоне доли крупноразмерных частиц почв и грунтов, перемещаемых временными водными потоками с водосборов озер.

Учитывая, что подвижность металлов демонстрирует четкую взаимосвязь с размером частиц, следовало ожидать вполне определенных закономерностей распределения доли их подвижных форм по профилю отложений. Установлено, что подвижность металлов максимальна в поверхностном слое донных отложений всей исследованной совокупности фоновых и урбанизированных водоемов и постепенно понижается с глубиной. Исключение составляют техногенные илы старицы р. Казанки. Коэффициенты корреляции доли подвижных форм с глубиной слоя для разных металлов колеблются от –0,28 по свинцу ($r = 0,043$) до –0,50 по цинку ($r = 0,001$). Важно отметить, что здесь также выделяется «переломный» слой на глубине 50 см, ниже которого снижение доли подвижных форм металлов прекращается. Таким образом, можно предположить, что слой до глубин порядка 50 см является для тонкодисперсных отложений профундали исследованных озер «активным илом», в пределах которого осуществляется интенсивная, постепенно замедляющаяся с глубиной, переработка микроорганизмами и окисление автохтонного и аллохтонного органического вещества, в том числе техногенного генезиса.

Заключение

Изучение закономерностей распределения и форм нахождения металлов, как группы приоритетных загрязняющих веществ, в составе донных отложений является актуальной задачей, решение которой позволит лучше понять глубинные механизмы, лежащие в основе самоочищения и вторичного загрязнения водоемов, прогнозировать статус их возможной деградации и сформулировать новые критерии экологических (лимнологических) оценок.

На примере водоемов Республики Татарстан показано, что активным слоем донных отложений, в котором протекают процессы био-

геохимической трансформации соединений металлов, поступающих из природных и техногенных источников, является поверхностный слой мощностью до 50 см.

Среди ведущих факторов, определяющих миграционную активность (подвижность) металлов в водоемах урбанизированных территорий, можно назвать pH среды и гранулометрический состав осадка. Слабощелочная среда донных отложений способствует снижению их подвижности, иммобилизуя их в составе поглощающего комплекса. Стратиграфическая неоднородность гранулометрического состава седиментов находит свое проявление в возрастании доли мелких частиц с глубиной, тем самым обуславливая снижение подвижности металлов от современных отложений к более древним и демонстрируя один из важных механизмов самоочищения водных масс от соединений токсичных металлов.

Установлено, что в донных отложениях фоновых водоемов правило Оддо – Гаркинса, определяющее отношение четных и нечетных химических элементов в биосфере и литосфере, выполняется для всех отношений валовых и подвижных форм металлов. Нарушение правила отмечается лишь для некоторых отношений подвижных форм (Mn/Fe, Cu/Zn) из-за роста содержания нечетных элементов.

В донных отложениях водоемов урбанизированных территорий г. Казани выделены типичные нарушения и тенденции к изменению соотношения Оддо – Гаркинса, которые напрямую связаны с изменениями соотношения форм нахождения металлов в выбросах и сбросах промышленных и коммунальных предприятий, поступающих в окружающую среду. В условиях антропогенного воздействия как критерий качественного состояния донных отложений хорошо проявляют себя изменчивость в них подвижных форм железа и отношение подвижных форм марганца и железа, отражающие уровень техногенной нагрузки на водоем.

Литература

- Вернадский В. И.* Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Наука, 1965. 374 с.
- Виноградов А. П.* Химический элементарный состав организмов моря // Тр. Биогеохимической лаборатории АН СССР. 1935. Т. 3. С. 63–278.
- ГОСТ 12536-2014.* Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава.
- ГОСТ 17.1.5.01-80.* Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность.
- ГОСТ 26213-91.* Почвы. Методы определения органического вещества.

ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки.

Игнатова Т. Н. Региональные биогеохимические особенности накопления химических элементов в зольном остатке организма человека // Известия Томского политехнического ун-та. 2010. Т. 317, № 1. Науки о Земле. С. 178–183.

Никаноров А. М. Правило Оддо-Гаркинса и распространённость химических элементов в пресноводных экосистемах // ДАН. 2009. Т. 426, № 1. С. 110–114.

Переведенцев Ю. П., Шанталинский К. М., Шерстюков Б. Г., Наумов Э. П. Мониторинг современных изменений климата Среднего Поволжья // Уч. записки Казанского ун-та. 2010. Т. 152, № 2. С. 252–260.

Перельман А. И., Касимов Н. С. Геохимия ландшафта. М.: Астрей-2000, 1999. 767 с.

ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.78-2013. Методика измерений массовой доли подвижных форм металлов:

меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.

РД 52.18.191-89. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом.

РД 52.24.609-99. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях.

Joshua E. O., Oyebanjo O. A. Grain-size and heavy mineral analysis of river Osun sediments // Australian journal of basic and applied science. 2010. P. 498–501.

Muller G., Offenstein R., Yahya A. Standardized particle size for monitoring, inventory, and assessment of metals and other trace elements: <20 µm or <2 µm? // Fresenius J. Anal. Chem. 2001. 371. P. 637–642.

Поступила в редакцию 06.06.2016

References

Vernadskij V. I. Himicheskoe stroenie biosfery Zemli i ee okruzenija [The chemical structure of the Earth's biosphere and its environment]. Moscow: Nauka, 1965. 374 p.

Vinogradov A. P. Himicheskij jelementarnyj sostav organizmov morja [The elementary chemical composition of marine organisms]. *Trudy biogeohimicheskoy laboratorii Akademii nauk SSSR [Transactions of the Biogeochemical Laboratory, Academy of Sciences of the USSR]*. 1935. Vol. 3. P. 63–278.

ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава [Soils. Methods of laboratory granulometric (grain-size) and microaggregate distribution].

ГОСТ 17.1.5.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязнённость [Nature protection. Hydrosphere. General requirements for sampling of bottom sediments of water objects for their pollution analysis].

ГОСТ 26213-91. Почвы. Методы определения органического вещества [Soils. Methods for determination of organic matter].

ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки [Soils. Methods for determination of specific electric conductivity, pH and solid residue of water extract].

Игнатова Т. Н. Региональные биогеохимические особенности накопления химических элементов в зольном остатке организма человека [Regional biogeochemical features of the chemical elements accumulation in the human body ash residue]. *Izvestija Tomskogo politehnicheskogo universiteta [Bulletin of the Tomsk Polytechnic University]*. Vol. 317, no. 1. P. 178–183.

Никаноров А. М. Правило Оддо-Гаркинса и распространённость химических элементов в пресноводных экосистемах [The Oddo-Harkins rule and chemical elements distribution in freshwater ecosystems]. *Doklady*

Akademii nauk [Dokl. Earth Sci.]. 2009. Vol. 426, no. 1. P. 110–114.

Peredencev Ju. P., Shantalinskij K. M., Sherstjukov B. G., Naumov Je. P. Monitoring sovremennyh izmenenij klimata Srednego Povolzh'ja [Monitoring of current climate changes of the Middle Volga region]. *Uchennye zapiski Kazanskogo universiteta [Proceedings of Kazan University]*. 2010. Vol. 152, no. 2. P. 252–260.

Perel'man A. I., Kasimov N. S. Geohimija landshafta [Geochemistry of landscape]. Moscow: Astrea-2000. 1999. 767 p.

ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.78-2013. Методика измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков сточных вод методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии [The procedure of mass fraction measurement of metals mobile forms: copper, zinc, lead, cadmium, manganese, nickel, cobalt, chromium in soil samples, soils, sediments, and sewage using flame atomic absorption spectrometry].

РД 52.18.191-89. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом [The procedure of mass fraction measurement of the acid forms of metals (copper, lead, zinc, nickel, cadmium) in soil samples using atomic absorption analysis].

Joshua E. O., Oyebanjo O. A. Grain-size and Heavy Mineral Analysis of River Osun Sediments. *Australian Journal of Basic and Applied Science*. 2010. P. 498–501.

Muller G., Offenstein R., Yahya A. Standardized particle size for monitoring, inventory, and assessment of metals and other trace elements: <20 µm or <2 µm? *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001. 371. P. 637–642.

Received June 06, 2016

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Валиев Всеволод Сергеевич

научный сотрудник
Институт проблем экологии и недропользования
Академии наук Республики Татарстан
ул. Даурская, 28, Казань, Республика Татарстан,
Россия, 420087
эл. почта: water-rf@mail.ru
тел.: (843) 2759573

Иванов Дмитрий Владимирович

заместитель директора по научной работе, к. б. н.
Институт проблем экологии и недропользования
Академии наук Республики Татарстан
ул. Даурская, 28, Казань, Республика Татарстан,
Россия, 420087
эл. почта: water-rf@mail.ru
тел.: (843) 2759573

Зиганшин Ирек Ильгизарович

старший научный сотрудник, к. г. н., доцент
Институт проблем экологии и недропользования
Академии наук Республики Татарстан
ул. Даурская, 28, Казань, Республика Татарстан,
Россия, 420087
эл. почта: Irek.Ziganshin@tatar.ru
тел.: (843) 2759573

Шамаев Денис Евгеньевич

младший научный сотрудник
Институт проблем экологии и недропользования
Академии наук Республики Татарстан
ул. Даурская, 28, Казань, Республика Татарстан,
Россия, 420087
эл. почта: water-rf@mail.ru
тел.: (843) 2759573

Маланин Виталий Викторович

научный сотрудник
Институт проблем экологии и недропользования
Академии наук Республики Татарстан
ул. Даурская, 28, Казань, Республика Татарстан,
Россия, 420087
эл. почта: water-rf@mail.ru
тел.: (843) 2759573

Марасов Антон Александрович

младший научный сотрудник
Институт проблем экологии и недропользования
Академии наук Республики Татарстан
ул. Даурская, 28, Казань, Республика Татарстан,
Россия, 420087
эл. почта: water-rf@mail.ru
тел.: (843) 2759573

CONTRIBUTORS:

Valiev, Vsevolod

Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth
Use of Tatarstan Academy of Sciences
28 Dauraskaya St., 420087 Kazan, Republic of Tatarstan,
Russia
e-mail: water-rf@mail.ru
tel.: (843) 2759573

Ivanov, Dmitry

Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth
Use of Tatarstan Academy of Sciences
28 Dauraskaya St., 420087 Kazan, Republic of Tatarstan,
Russia
e-mail: water-rf@mail.ru
tel.: (843) 2759573

Ziganshin, Irek

Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth
Use of Tatarstan Academy of Sciences
28 Dauraskaya St., 420087 Kazan, Republic of Tatarstan,
Russia
e-mail: Irek.Ziganshin@tatar.ru
tel.: (843) 2759573

Shamaev, Denis

Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth
Use of Tatarstan Academy of Sciences
28 Dauraskaya St., 420087 Kazan, Republic of Tatarstan,
Russia
e-mail: water-rf@mail.ru
tel.: (843) 2759573

Malanin, Vitaly

Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth
Use of Tatarstan Academy of Sciences
28 Dauraskaya St., 420087 Kazan, Republic of Tatarstan,
Russia
e-mail: water-rf@mail.ru
tel.: (843) 2759573

Marasov, Anton

Research Institute for Problems of Ecology and Mineral Wealth
Use of Tatarstan Academy of Sciences
28 Dauraskaya St., 420087 Kazan, Republic of Tatarstan,
Russia
e-mail: water-rf@mail.ru
tel.: (843) 2759573