

ГИДРОБИОЛОГИЯ

УДК 550.47

БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МАКРОФИТАМИ ИВАНЬКОВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА

Е. С. Гришанцева¹, А. Ю. Бычков¹, С. А. Шурупова¹, Л. П. Федорова²

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

² Государственный научно-исследовательский институт озерного и речного рыбного хозяйства (ГосНИОРХ), Верхне-Волжское отделение, Конаково Тверской обл.

Впервые определено содержание редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) в макрофитах и воде Иваньковского водохранилища с применением современного аналитического метода – масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Приведена сравнительная характеристика составов РЗЭ в макрофитах разных экологических групп – гелофитов (водно-болотных растений) и гидрофитов (погруженных растений), произрастающих в заливах с различной антропогенной нагрузкой. В качестве объекта биогеохимического исследования выбраны два вида макрофитов – манник водяной (*Glyceria aquatica* (L.) Wahlb.) и рдест пронзеннолистный (*Potamogeton perfoliatus* L.). Максимальные значения содержания РЗЭ получены для рдеста пронзеннолистного из группы погруженных растений. Рассчитаны коэффициенты биологического поглощения РЗЭ (K_b) в макрофитах относительно воды. Выявлено, что в местах контролируемого сброса сточных вод в водохранилище (Мошковический залив и створ Безбородово) макрофиты накапливают большое количество РЗЭ. Факторный и корреляционный анализ полученных данных позволил установить ассоциацию большинства РЗЭ с Fe и Al, для которых высокие положительные коэффициенты корреляции получены для *Potamogeton perfoliatus*, а для *Glyceria aquatica* – только для легких РЗЭ. С Mn были рассчитаны отрицательные коэффициенты корреляции для обоих видов. Таким образом, процессы сорбции и соосаждения РЗЭ на оксигидроксидах железа, а также образование ассоциированных с Fe и Al органоминеральных коллоидов и соединений играют важную роль в миграции РЗЭ в водных экосистемах. Высокие значения коэффициентов биологического поглощения РЗЭ указывают на их активное участие в биохимических процессах у высших водных растений.

Ключевые слова: экосистема Иваньковского водохранилища; редкоземельные элементы; поверхностные воды; макрофиты; *Glyceria aquatica* (L.) Wahlb.; *Potamogeton perfoliatus* L.; коэффициент биологического накопления.

**E. S. Grishantseva, A. Yu. Bychkov, S. A. Shurupova, L. P. Fedorova.
BIOGEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF RARE EARTH ELEMENTS
ACCUMULATION BY MACROPHYTES OF THE IVAN'KOVSKOYE
RESERVOIR**

The content of rare earth elements (REE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) in macrophytes and water of the Ivankovskoye reservoir was determined for the first time using a modern analytical method of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). REE compositions were comparatively characterized in macrophytes belonging to different ecological groups – helophytes (wetland plants) and hydrophytes (submerged plants) growing in bays with different anthropogenic load. Two macrophyte species, *Glyceria aquatica* (L.) Wahlb. and *Potamogeton perfoliatus* L., were chosen as objects for biogeochemical studies. The highest REE content was found in *Potamogeton perfoliatus* L. from the group of submerged plants (hydrophytes). The coefficients of biological absorption of rare earth elements (K_b) were calculated in macrophytes relative to water. It was established that in areas with high anthropogenic load, macrophytes accumulated large quantities of REE. Factor and correlation analysis of the data showed that most of the REE were associated with Fe and Al, with high positive correlation coefficients obtained in the group of submerged plants. In the group of wetland plants high positive coefficients of correlation with Fe and Al were obtained only for light REE. Coefficients of correlation with Mn were negative for both ecological groups. Thus, the processes of sorption and co-precipitation of REE on iron oxyhydroxides, as well as the formation of colloids and organic compounds associated with Fe and Al play an important role in REE migration in aquatic ecosystems. High values of coefficients of biological absorption of rare earth elements indicate their active participation in the biochemical processes in higher aquatic vegetation.

Key words: Ivan'kovskoye reservoir ecosystem; rare earth elements; surface water; aquatic vegetation; macrophytes; *Glyceria aquatica* (L.) Wahlb.; *Potamogeton perfoliatus* L.; coefficient of bioaccumulation.

Введение

В последние десятилетия в связи с развитием современной промышленности и нанотехнологий постоянно растет объем производства и потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) [Баренбойм, 2014]. В связи с этим увеличивается поступление РЗЭ в окружающую среду и водные экосистемы. Редкоземельные элементы считаются слабо и средне распространенными в гидросфере и традиционно не рассматриваются в качестве загрязнителей водных экосистем [Балашов, 1976; Дубинин, 2006]. Роль РЗЭ в процессах жизнедеятельности живых многоклеточных организмов не установлена [Баренбойм, 2014]. Редкоземельные элементы и их соединения в большинстве своем токсичны в природных водах [Иванов, 1997]. Однако распространенность в водных экосистемах, миграционные свойства, токсикологические и биогеохимические особенности редкоземельных элементов изучены недостаточно.

Целью данного исследования является определение содержания редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) в тканях высших водных растений (ВВР) Иваньковского водохранилища

р. Волги, а также изучение биогеохимических особенностей накопления РЗЭ высшими водными растениями при различной антропогенной нагрузке.

Иваньковское водохранилище расположено в Тверской области между городами Тверь и Дубна. Актуальность данных биогеохимических исследований обусловлена уникальностью экосистемы Иваньковского водохранилища и его большой практической значимостью. Водохранилище используется в рекреационных и рыбохозяйственных целях и является важнейшим источником питьевого водоснабжения г. Москвы. Оно находится в районе интенсивного хозяйственного освоения и испытывает антропогенное воздействие, которое проявляется как в непосредственном сбросе в речную сеть сточных вод промышленных и сельскохозяйственных предприятий, коммунальных и ливневых стоков городов, так и в поступлении загрязняющих веществ с поверхностным стоком. Распределение микроэлементов в донных осадках, воде и высшей водной растительности Иваньковского водохранилища изучено довольно хорошо [Абакумова и др., 2000; Гришанцева и др., 2010, 2012], однако данных о распространенности редкоземельных элементов

в экосистеме Иваньковского водохранилища, полученных современными аналитическими методами, в литературе нет.

Поэтому была поставлена задача – охарактеризовать состав редкоземельных элементов в высшей водной растительности, а также выявить общие закономерности распределения РЗЭ в макрофитах различных экологических групп. Высшая водная растительность (ВВР) играет большую роль в продукционных процессах в водоеме, принимает активное участие в процессах миграции и связывания металлов и других загрязняющих веществ, поступающих в водную экосистему. Поскольку миграционные свойства РЗЭ в природных водах тесно связаны с процессами сорбции и соосаждения РЗЭ на оксигидроксидах железа и марганца, с образованием ассоциированных с Fe и Al органоминеральных коллоидов, а также участием этих элементов в процессах фотосинтеза, одновременно с определением РЗЭ проводилось определение Fe, Mn, Al и Ti в водной растительности.

Полученные данные могут использоваться для установления регионального геохимического фона РЗЭ в компонентах аквальной экосистемы типового водохранилища средней полосы бореальной климатической зоны, а также для мониторинговых исследований изменения химического состава природных вод в связи с увеличением антропогенной нагрузки на район Иваньковского водохранилища.

Материалы и методы

В качестве объектов исследования было выбрано два вида ВВР из разных экологических групп: манник водяной (*Glyceria aquatica* (L.) Wahlb.) из группы прибрежно-водных укореняющихся гелофитов и рдест пронзеннолистный (*Potamogeton perfoliatus* L.) из группы погруженных укореняющихся гидрофитов. Манник водяной в своей экологической группе проявляет себя как вид, устойчивый к высокому содержанию загрязнителей в окружающей среде, произрастает повсеместно, в том числе в местах сброса сточных вод, является доминирующим видом среди гелофитов, имеет одну из наибольших биомасс в макрофитном сообществе Иваньковского водохранилища. Рдест пронзеннолистный имеет самые высокие показатели накопления тяжелых металлов в группе погруженных видов, большую распространенность и численность в пределах данного водного объекта. Исследования, проведенные ранее [Гришанцева и др., 2010], показали, что эти виды макрофитов являются специфическими групповыми концентраторами микроэлементов и были рекомендованы в качестве основных объектов при проведении мониторинга экологического состояния Иваньковского водохранилища.

Отбор образцов высшей водной растительности и сопряженных проб воды проводился в июле 2012 года в створах и заливах

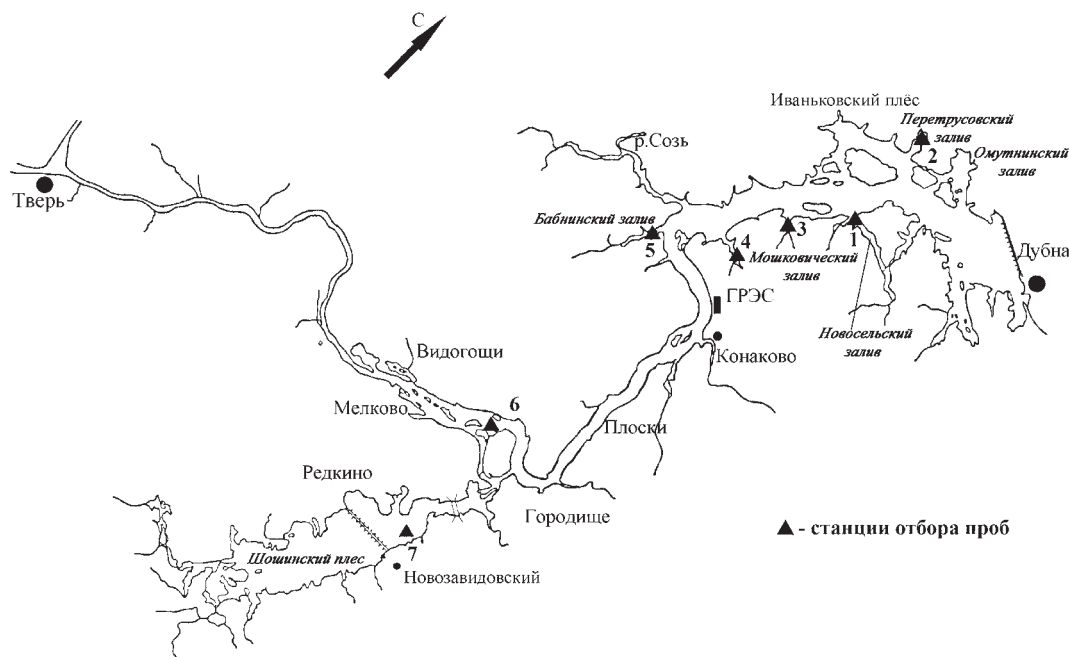


Рис. 1. Схема расположения станций отбора проб на Иваньковском водохранилище: 1 – Новосельский залив, 2 – Перетрусовский залив, 3 – Мал. Корчевской залив, 4 – Мошковический залив, 5 – Бабнинский залив, 6 – Волга-Низовка, 7 – Безбородово

Таблица 1. Содержание редкоземельных элементов в макрофитах и воде Иваньковского водохранилища

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Новосельский залив (N56°78.395', E36°93.148')														
манник водяной	31,000	85,000	5,000	31,000	1,000	4,000	1,000	7,000	3,000	6,000	2,000	2,000	2,000	2,000
рдест пронзеннолистный	1158,000	2532,000	273,000	1111,000	188,000	51,000	209,000	17,000	155,000	16,000	76,000	2,000	71,000	2,000
вода	0,084	0,191	0,022	0,098	0,020	0,012	0,020	0,003	0,017	0,002	0,009	0,001	0,023	0,007
Перетрусковский залив (N56°81.848', E36°98.170')														
манник водяной	46,000	109,000	6,000	37,000	3,000	11,000	5,000	7,000	3,000	6,000	2,000	2,000	2,000	2,000
рдест пронзеннолистный	767,000	1746,000	179,000	738,000	128,000	42,000	134,000	14,000	110,000	13,000	52,000	2,000	46,000	2,000
вода	0,109	0,268	0,031	0,130	0,027	0,013	0,029	0,004	0,023	0,003	0,011	0,002	0,021	0,005
Малый Корчевской залив (N56°78.887', E36°85.339')														
манник водяной	36,000	86,000	4,000	34,000	1,000	8,000	3,000	7,000	3,000	6,000	2,000	2,000	2,000	2,000
рдест пронзеннолистный	431,000	1008,000	103,000	430,000	81,000	35,000	89,000	7,000	66,000	6,000	32,000	2,000	23,000	2,000
вода	0,078	0,177	0,021	0,090	0,018	0,010	0,020	0,003	0,016	0,002	0,008	0,001	0,016	0,004
Мошковичский залив (N56°77.276', E36°78.552')														
манник водяной	87,000	191,000	18,000	83,000	13,000	7,000	14,000	7,000	10,000	6,000	2,000	2,000	2,000	2,000
рдест пронзеннолистный	1032,000	2337,000	252,000	1026,000	193,000	54,000	207,000	23,000	160,000	22,000	87,000	2,000	73,000	4,000
вода	0,049	0,102	0,013	0,054	0,011	0,009	0,012	0,002	0,011	0,001	0,005	0,001	0,013	0,003
Бабинский залив (N56°77.972', E36°71.322')														
манник водяной	9,000	24,000	3,000	4,000	1,000	2,000	1,000	7,000	3,000	6,000	2,000	2,000	2,000	2,000
рдест пронзеннолистный	788,000	1752,000	182,000	760,000	138,000	56,000	162,000	12,000	127,000	13,000	62,000	2,000	54,000	2,000
вода	0,076	0,172	0,020	0,088	0,017	0,010	0,019	0,003	0,016	0,002	0,008	0,001	0,013	0,003
Волга-Низовка (N56°64.951', E36°51.462')														
манник водяной	57,000	133,000	10,000	49,000	8,000	4,000	8,000	7,000	5,000	6,000	2,000	2,000	2,000	2,000
рдест пронзеннолистный	524,000	1156,000	120,000	491,000	90,000	35,000	107,000	7,000	80,000	8,000	38,000	2,000	34,000	2,000
вода	0,062	0,132	0,016	0,075	0,015	0,010	0,016	0,002	0,014	0,002	0,007	0,001	0,012	0,003
Безбородово (N56°59.560', E36°48.992')														
манник водяной	26,000	58,000	3,000	23,000	1,000	2,000	1,000	7,000	3,000	6,000	2,000	2,000	2,000	5,000
рдест пронзеннолистный	1365,000	3140,000	307,000	1219,000	233,000	70,000	243,000	22,000	200,000	27,000	97,000	6,000	88,000	6,000
вода	0,108	0,275	0,029	0,126	0,024	0,013	0,027	0,004	0,021	0,003	0,011	0,001	0,005	0,003
фоновая концентрация для манника водяного	22,500	55,000	3,500	19,000	1,000	5,000	2,000	7,000	3,000	6,000	2,000	2,000	2,000	2,000
фоновая концентрация для рдеста пронзеннолистного	609,000	1380,000	142,000	595,000	109,000	45,000	125,000	9,500	96,000	9,500	47,000	2,000	38,000	2,000
Кларк речных вод, мкг/л [Соловов и др., 1990]	0,050	0,080	0,007	0,04	0,008	0,001	0,008	0,001	0,005	0,001	0,004	0,001	0,004	0,001

Примечание. Концентрации элементов в макрофитах приведены в мкг/кг сухой биомассы, в воде – в мкг/л.

Иваньковского водохранилища, характеризующихся различной антропогенной нагрузкой (рис. 1). Координаты станций опробования приведены в таблице 1.

Пробы воды отбирали с помощью батометра из поверхностного слоя. Объем пробы составлял 2 литра. Для получения растворенных форм РЗЭ пробы воды сразу после отбора фильтровали через мембранный фильтр «Владипор» с размером пор 0,45 мкм и подкисляли 0,5 мл HNO_3 на каждые 15 мл пробы для последующего исследования методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

При опробовании макрофитов брали прикорневые части стебля с площадки 1×1 м, промывали под проточной водой, высушивали при комнатной температуре, измельчали в мельнице. Методом квадратования отбирали среднюю пробу. Пробы озоляли при 450°C 4,5 часа. Зольность образцов манника водяного в среднем составляла 9 %, рдеста – 17 %. Полученную золу разлагали под лампой в смеси концентрированных кислот ($\text{HF} + \text{HNO}_3 + \text{HCl}$).

Определение содержаний РЗЭ в образцах поверхностных вод и в золе высшей водной растительности проводилось методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре ELEMENT-2 фирмы Thermo Scientific на кафедре геохимии геологического факультета МГУ им. Ломоносова. Непосредственно перед измерениями на установке проводили подкисление проб и стандартных образцов азотной кислотой (HNO_3) до получения 3%-го раствора. В качестве внутреннего стандарта вводился индий (Indium ICP Standard CertiPUR 1002 мг/л $\pm 0,4$ %). Для консервации проб применялась азотная кислота квалификации ОСЧ, дважды прошедшая процедуру изопиестической перегонки. Методика исследования и метрологические характеристики анализа природных вод методом ИСП-МС подробно изложены в статье [Гришанцева и др., 2015]. Определение содержания Fe, Mn, Al, Ti в макрофитах также проводилось методом ИСП-МС.

Пределы обнаружения элементов в анализируемом растворе по 3- δ критерию ($\text{ПО} = C_{\phi} + 3\delta$, где C_{ϕ} – среднее значение фона эталонов, используемых для построения градуировочных графиков, δ – относительное среднеквадратичное отклонение измерений) (в нг/л): для La – 0,1; Ce – 0,07; Pr – 0,03; Nd – 1,1; Sm – 0,04; Eu – 0,2; Gd – 0,09; Tb – 0,04; Dy – 0,06; Ho – 0,07; Er – 0,04; Tm – 0,02; Yb – 0,02; Lu – 0,03. Величина относительного стандартного отклонения (S_r) изменяется от

0,1 до 10 % в зависимости от области измерения концентрации.

Контроль полноты разложения образцов золы растений и оценка правильности результатов анализа методом ИСП-МС проводились по Государственным стандартным образцам: стандартный образец состава элодеи канадской (ЭК-1), стандартный образец состава листа березы (ЛБ-1), стандартный образец состава травосмеси (Тр-1) (табл. 2).

Математическая обработка аналитических данных проводилась с применением корреляционного и факторного методов с помощью пакета программ «GOLD-геохимик 2.0» (автор Воробьев С. А.) [Воробьев, 2016].

Результаты и обсуждение

Полученные данные по составу растворенных форм редкоземельных элементов в воде Иваньковского водохранилища отличаются от кларков РЗЭ природных вод более высокими значениями, которые связаны с региональными геохимическими особенностями состава пород территории водосбора Иваньковского водохранилища (табл. 2).

Сравнение полученных аналитических данных о содержании РЗЭ, Fe, Mn, Al и Ti в макрофитах Иваньковского водохранилища показывает, что концентрации элементов в каждом из исследованных видов макрофитов варьируют незначительно (табл. 1 и 3). Ряд средних значений содержания РЗЭ в маннике водяном имеет вид $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Tb} \geq \text{Pr} > \text{Ho} > \text{Eu} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{Sm} > \text{Er} \geq \text{Tm} \geq \text{Yb} \geq \text{Lu}$. Для рдеста пронзеннолистного ряд средних значений содержания РЗЭ имеет несколько иной вид: $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Pr} > \text{Gd} > \text{Sm} > \text{Dy} > \text{Er} > \text{Yb} > \text{Eu} > \text{Ho} > \text{Tb} > \text{Lu} > \text{Tm}$. Но основная закономерность накопления РЗЭ водными растениями сохраняется: наиболее активно вовлекаются в биогеохимические процессы в макрофитах обеих экологических групп легкие редкоземельные элементы (Ce, La, Nd, Pr), а наименее активно – Tm и Lu.

Однако концентрации РЗЭ в макрофитах двух исследованных групп достаточно сильно отличаются друг от друга. Рдест пронзеннолистный накапливает большие количества РЗЭ по сравнению с манником водяным. Например, средние концентрации La, Ce, Nd, Sm, Gd, Er, Dy, Yb, Pr для формации рдеста пронзеннолистного превосходят средние концентрации для манника в 20–30 раз; Eu – в 10 раз; Tb, Tm, Ho, Lu – в 2 раза. Такая же закономерность была получена нами ранее для тяжелых металлов и ряда макрокомпонентов [Гришанцева и др., 2010]. Это можно объяснить

Таблица 2. Сравнение полученных методом ИСП-МС и аттестованных значений концентраций для ГСО

Элемент	ГСО элодеи канадской ЭК-1, мг/кг			ГСО лист березы ЛБ-1, мг/кг			ГСО травосмесь Тр-1, мг/кг		
	найдено	аттестовано	δ_x	найдено	аттестовано	δ_x	найдено	аттестовано	δ_x
La	1,92	2,05	6	0,79	0,82	4	0,24	0,26	8
Ce	3,41	3,40	0,3	1,45	1,50	3	0,46	0,50	8
Pr	0,41	0,42	2	0,18	0,19	5	0,05	0,06	17
Nd	1,56	1,59	2	0,71	0,69	3	0,21	0,22	4,5
Sm	0,27	0,31	13	0,12	0,13	8	0,03	0,04	25
Gd	0,31	0,35	11	0,15	0,15	0	0,04	0,05	20
Dy	0,24	0,36	33	0,12	0,12	0	0,03	0,04	25

Примечание. Содержания остальных РЗЭ в ГСО не аттестованы; δ_x – относительная погрешность измерения.

Таблица 3. Содержание Mn, Fe, Al, Ti в макрофитах Иваньковского водохранилища

	Mn	Fe	Al	Ti
Новосельский залив				
манник водяной	277,78	120,03	50,52	6,98
рдест пронзеннолистный	720,21	1344,07	2054,22	113,20
Перетрусовский залив				
манник водяной	351,29	136,99	71,40	5,85
рдест пронзеннолистный	1730,98	797,59	1108,88	64,52
Малый Корчевской залив				
манник водяной	377,35	183,56	57,30	5,28
рдест пронзеннолистный	1038,54	618,05	724,96	36,86
Мошковичский залив				
манник водяной	122,10	298,47	144,01	8,82
рдест пронзеннолистный	1671,15	1404,42	1768,79	90,73
Бабнинский залив				
манник водяной	154,63	102,05	17,06	3,59
рдест пронзеннолистный	950,97	1063,22	1229,75	66,68
Волга-Низовка				
манник водяной	296,66	213,45	107,95	8,60
рдест пронзеннолистный	535,66	821,19	913,24	49,66
Безбородово				
манник водяной	352,72	122,61	43,59	4,41
рдест пронзеннолистный	1500,86	2062,36	2378,97	126,74

Примечание. Концентрации элементов в макрофитах приведены в мг/кг сухой биомассы.

физиологическими и морфологическими особенностями макрофитов группы погруженных в воду растений, которые задерживают взвесь из природных вод на стеблях и листьях и выщелачивают из нее микро- и макроэлементы. В работе [Куриленко, 2007] подобный факт объясняется большой функциональной востребованностью Fe и Mn в процессах фотосинтеза, а также наличием у погруженных видов водных растений механизмов комплексирования и детоксикации ионов металлов, позволяющих накапливать металлы в избыточных концентрациях по «безбарьерному» типу. Избыточное накопление микроэлементов макрофитами группы погруженных растений, предположительно, объясняется физиологической потребностью в этих элементах, а также необходимостью формирования

устойчивого каркаса для обеспечения жизненных функций в условиях активного гидродинамического режима произрастания видов этой экологической группы.

Близость концентраций, полученных нами для рдеста пронзеннолистного из Иваньковского водохранилища, к аттестованным концентрациям РЗЭ в элодее канадской (ГСО ЭК-1) говорит не только о достоверности полученных результатов, но и о том, что содержание РЗЭ в макрофитах данной экологической группы является видовым признаком и определяется физиологическими потребностями данной группы организмов. Рдест пронзеннолистный и элодея канадская принадлежат к одной экологической группе макрофитов – укореняющиеся гидрофиты.

В качестве фоновых участков были выбраны Бабнинский и Малый Корчевской заливы, которые удалены от крупных источников загрязнения и населенных пунктов. По данным о содержании РЗЭ в макрофитах этих заливов были рассчитаны фоновые значения концентраций РЗЭ в маннике водяном и рдесте пронзеннолистном (табл. 1). Пространственное распределение РЗЭ в ВВР Ивановского водохранилища довольно однородно. Имеется лишь несколько локальных максимумов в ВВР и воде Мошковического залива и залива у створа Безбородово. Особенно ярко эти максимумы проявляются для рдеста пронзеннолистного. Сравнение данных, полученных для районов, испытывающих различную антропогенную нагрузку, показало, что в местах сброса сточных вод макрофиты характеризуются более высоким содержанием РЗЭ. Так, в Мошковическом заливе, месте сброса сточных вод Конаковской ГРЭС и коммунальных сточных вод г. Конаково, манник водяной содержит более высокие концентрации La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, в среднем превышающие принятые фоновые значения от 2 до 7 раз. Содержание большинства РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb) в рдесте пронзеннолистном из Мошковического залива также характеризуется значениями, превышающими фоновые в 2 раза. Это свидетельствует о техногенном поступлении РЗЭ в составе поверхностного стока с промплощадок КГРЭС, который перехватывается водно-болотными

растениями. Редкоземельные элементы, поступающие в составе промстоков, поглощаются и накапливаются погруженными видами макрофитов. Можно сделать вывод о том, что в Мошковический залив РЗЭ поступают как с поверхностным неконтролируемым стоком, что приводит к их накоплению растениями группы водно-болотных макрофитов, так и в составе жидких промстоков, что влечет за собой увеличение содержания РЗЭ в погруженных видах макрофитов.

Станция Безбородово расположена ниже по течению от места сброса сточных вод Редкинского опытного завода, производителя химической продукции для предприятий авиационной и космической промышленности, вблизи железной дороги Москва – Санкт-Петербург. Рдест пронзеннолистный из этого створа характеризуется высоким содержанием большинства РЗЭ, которое в среднем в 2 раза превосходит фоновые значения. Манник водяной характеризуется в этом створе фоновыми концентрациями, что может свидетельствовать о поступлении РЗЭ в составе промстоков и отсутствии плоскостного смыва, как антропогенного источника поступления РЗЭ в экосистему Ивановского водохранилища.

По результатам корреляционного и факторного математического анализа аналитических данных выявлена высокая положительная корреляционная связь между содержанием большинства РЗЭ с Fe и Al для рдеста

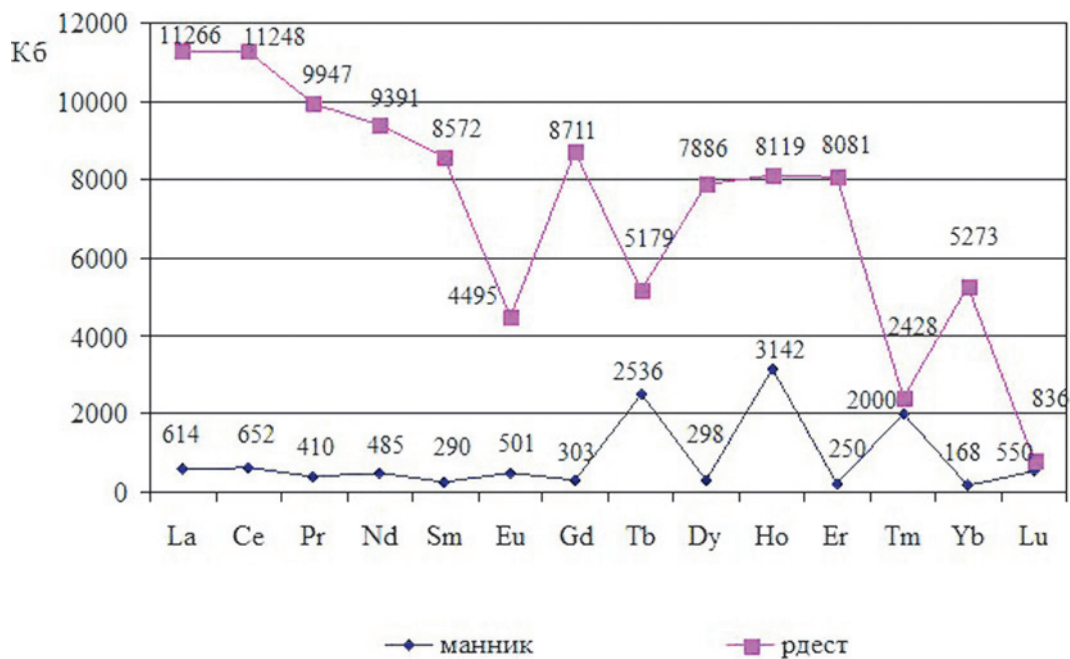


Рис. 2. Средние значения коэффициентов биологического поглощения редкоземельных элементов (K_b) в маннике водяном и рдесте пронзеннолистном относительно воды Ивановского водохранилища

пронзеннолистного. Для манника водяного высокая положительная корреляционная связь получена для Fe и Al с группой легких редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Sm). С Mn получены отрицательные значения коэффициентов корреляции и для манника и для рдеста. Это дает основание полагать, что в геохимических процессах совместная миграция РЗЭ происходит в составе оксигидроксидов и органоминеральных коллоидов Fe и Al. Совместная миграция и сопряженность биогеохимических циклов РЗЭ, Fe и Al в системе «вода – взвесь – высшие водные растения» особенно четко проявляется для группы погруженных растений.

Для выявления биогеохимических особенностей накопления РЗЭ макрофитами и оценки интенсивности вовлечения РЗЭ в биогеохимические циклы миграции не только рассматривались абсолютные концентрации РЗЭ в различных видах водных растений, но и проводился расчет коэффициентов биологического поглощения (K_b) редкоземельных элементов. Коэффициенты биологического поглощения (K_b) РЗЭ в макрофитах Ивановского водохранилища рассчитывались как отношение концентрации химического элемента в растениях (в мг/кг сухой биомассы) к его концентрации в воде (мг/л). На рисунке 2 приведены полученные коэффициенты биологического поглощения РЗЭ макрофитами Ивановского водохранилища. Для всех редкоземельных элементов K_b достигали максимальных значений у рдеста пронзеннолистного. Максимальные коэффициенты биологического поглощения РЗЭ были получены для манника водяного и рдеста пронзеннолистного, произрастающих в Мошковском заливе. Сравнение коэффициентов биологического поглощения РЗЭ для рдеста пронзеннолистного из группы погруженных видов макрофитов и K_b тяжелых металлов (Zn, Cu, Cr, Ni, Pb) для двух видов погруженных макрофитов (элодея и роголистник) [Куриленко, 2007] показало их большое сходство, что говорит об активном участии РЗЭ в биогеохимических процессах и выраженной высокой степени биоаккумуляции. Это позволяет использовать K_b для выявления и сравнительного анализа антропогенного поступления РЗЭ в водные экосистемы.

Заключение

Впервые проведенные исследования РЗЭ в экосистеме Ивановского водохранилища позволили определить уровни содержания РЗЭ для двух видов макрофитов из разных экологических групп – манника водяного из группы

гелофитов – водно-болотных растений и рдеста пронзеннолистного из группы гидрофитов – погруженных в воду растений, а также установить фоновые концентрации редкоземельных элементов в макрофитах Ивановского водохранилища. Максимальные значения содержания РЗЭ получены для рдеста пронзеннолистного из группы погруженных растений. Это связано с физиологическими и морфологическими особенностями растений данной экологической группы, их способностью удерживать взвесь из воды и выщелачивать из нее РЗЭ.

Повышенное содержание РЗЭ в ВВР вблизи сбросов сточных вод промышленных предприятий свидетельствует о локальном загрязнении отдельных заливов Ивановского водохранилища РЗЭ и, следовательно, о необходимости контроля содержания РЗЭ в биотических и абиотических компонентах экосистемы водохранилища.

Исследованные виды водных растений могут быть рекомендованы для использования в качестве биоиндикаторов при эколого-геохимических исследованиях и биогеохимическом мониторинге. Они отвечают важнейшим требованиям, предъявляемым к организмам-индикаторам. Оба вида широко распространены в пределах Ивановского водохранилища и реагируют на изменение содержания РЗЭ в природных водах повышенным накоплением элементов в широком интервале концентраций. Водно-болотные виды макрофитов перехватывают РЗЭ, поступающие с плоскостным смывом от неконтролируемых источников, в то время как погруженные виды накапливают РЗЭ, поступающие непосредственно в водную среду со сточными водами.

По результатам корреляционного анализа установлен факт совместной миграции РЗЭ, Fe и Al в экосистеме Ивановского водохранилища в составе оксигидроксидов и органоминеральных коллоидов Fe и Al. Совместная миграция и сопряженность биогеохимических циклов РЗЭ, Fe и Al в системе «вода – высшие водные растения» особенно четко проявляется для группы погруженных растений (гидрофитов).

Проведенные исследования показывают, что РЗЭ проявляют большую активность в биогеохимических процессах, участвуют в биогеохимических циклах в водных экосистемах, о чем свидетельствуют высокие значения коэффициентов биологического поглощения водными растениями.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-05-00542).

Литература

Абакумова В. А., Ахметьева Н. П., Бреховских В. Ф., Вишневская Г. Н., Волкова Э. В., Гашкина Н. А., Григорьева И. Л., Казмирук В. Д., Казмирук Т. Н., Кирпичникова Н. В., Кочарян А. Г., Кременецкая Е. Р., Обридко С. Л., Перекальский В. М., Сафронова К. И., Федорова Л. П., Штригер Е. А. Ивановское водохранилище: Современное состояние и проблемы охраны. М.: Наука, 2000. 344 с.

Балашов Ю. А. Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 267 с.

Баренбойм Г. М., Авандеева О. П. Редкоземельные элементы в водных объектах (экологические аспекты) // Вода: химия и экология. 2014. № 5(71). С. 42–55.

Воробьев С. А. Информатика. Математическая обработка геолого-геохимических данных. Барнаул: ИП Колмогоров И. А., 2016. 266 с.

Гришанцева Е. С., Сафронова Н. С. Эколого-геохимическая оценка состояния Волжского источника водоснабжения г. Москвы // Водные ресурсы. 2012. Т. 39, № 3. С. 304–322.

Гришанцева Е. С., Сафронова Н. С., Бычков А. Ю., Пухов В. В., Тютюнник О. А. Определение редких и редкоземельных элементов в придонных, поровых и поверхностных водах Ивановского водохрани-

лища методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // Вода: химия и экология. 2015. № 7. С. 65–73.

Гришанцева Е. С., Сафронова Н. С., Кирпичникова Н. В., Федорова Л. П. Распределение микроэлементов в высшей водной растительности Ивановского водохранилища // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. 2010. № 3. С. 223–231.

Дубинин А. В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.

Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов: в 6 кн., справочник / Ред. Э. К. Буренков. М.: Недра, 1997. 607 с.

Куриленко В. В., Осмоловская Н. Г. Биоиндикаторная роль высших растений при диагностике загрязнений водных экосистем на примере малых водоемов г. Санкт-Петербурга // Водные ресурсы. 2007. Т. 34, № 6. С. 757–764.

Соловов А. П., Архипов А. Я., Бугров В. А., Воробьев С. А., Гершман Д. М., Григорян С. В., Киятовский Е. М., Матвеев А. А., Мильяев С. А., Николаев В. А., Перельман А. И., Шваров Ю. В., Юфа Б. Я., Ярошевский А. А. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. М.: Недра, 1990. 335 с.

Поступила в редакцию 21.11.2016

References

Abakumova V. A., Akhmet'eva N. P., Brekhovskikh V. F., Vishnevskaya G. N., Volkova E. V., Gashkina N. A., Grigor'eva I. L., Kazmiruk V. D., Kazmiruk T. N., Kirpichnikova N. V., Kocharyan A. G., Kremenetskaya E. R., Obridko S. L., Perekal'skii V. M., Safronova K. I., Fedorova L. P., Shtriter E. A. Ivan'kovskoe vodokhranilishche: Sovremennoe sostoyanie i problemy okhrany [The Ivan'kovskoye Reservoir: current state and problems of protection]. Moscow: Nauka, 2000. 344 p.

Balashov Yu. A. Geokhimiya redkozemel'nykh elementov [Geochemistry of rare-earth elements]. Moscow: Nauka, 1976. 267 p.

Barenboim G. M., Avandeeva O. P. Redkozemel'nye elementy v vodnykh ob'ektakh (ekologicheskie aspekty) [Rare-earth elements in water bodies (environmental aspects)]. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: Chemistry and Ecology]. 2014. No. 5(71). P. 42–55.

Dubin A. V. Geokhimiya redkozemel'nykh elementov v okeane [Geochemistry of rare-earth elements in the ocean]. Moscow: Nauka, 2006. 360 p.

Grishantseva E. S., Safronova N. S. Ecologo-geokhimicheskaya otsenka sostoyaniya Volzhskogo istochnika vodosnabzheniya g. Moskvy [Ecological and geochemical assessment of the Volga source of water supply to Moscow]. *Vodnye resursy* [Water Resources]. 2012. Vol. 39, no. 3. P. 305–321.

Grishantseva E. S., Safronova N. S., Bychkov A. Yu., Pukhov V. V., Tyutyunnik O. A. Opredelenie redkikh i redkozemel'nykh elementov v pridonnykh, porovykh i poverkhnostnykh vodakh Ivan'kovskogo vodokhranilishcha metodami atomno-émissionnoi i mass-spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi

[Rare and rare-earth elements determination in bottom, pore and surface waters of the Ivankovskoye Reservoir using atomic emission and mass spectrometry with inductively coupled plasma]. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: Chemistry and Ecology]. 2015. No. 7. P. 65–73.

Grishantseva E. S., Safronova N. S., Kirpichnikova N. V., Fedorova L. P. Raspredelenie mikroelementov v vysshei vodnoi rastitel'nosti Ivan'kovskogo vodokhranilishcha [Distribution of microelements in higher aquatic plants of the Ivankovskoye Reservoir]. *Geoekologiya. Inzhenernaya geologiya. Gidrogeologiya. Geokriologiya* [Geoecology. Engineering Geology. Hydrogeology. Geocryology]. 2010. No. 3. P. 223–231.

Ivanov V. V. Ekologicheskaya geokhimiya elementov: v 6 kn., spravochnik [Ecological geochemistry of elements. Reference book in 6 vol.]. Ed. E. K. Burenkov. Moscow: Nedra, 1997. 607 p.

Kurilenko V. V., Osmolovskaya N. G. Bioindikatornaya rol' vysshikh rastenii pri diagnostike zagryaznenii vodnykh ekosistem na primere malykh vodoemov g. Sankt-Petersburga [Bioindicator role of higher plants for diagnostics of aquatic ecosystems contamination (case of small water bodies in St. Petersburg)]. *Vodnye resursy* [Water Resources]. 2007. Vol. 34, no. 6. P. 757–764.

Solovov A. P., Arkhipov A. Ya., Bugrov V. A., Vorob'ev S. A., Gershman D. M., Grigoryan S. V., Kiyatovskii E. M., Matveev A. A., Milyaev S. A., Nikolaev V. A., Perel'man A. I., Shvarov Yu. V., Yufa B. Ya., Yaroshevskii A. A. Spravochnik po geokhimicheskim poiskam poleznykh iskopaemykh [Reference book of

geochemical prospecting for minerals]. Moscow: Nedra, 1990. 335 p.

Vorob'ev S. A. Informatika. Matematicheskaya obrabotka geologo-geokhimicheskikh dannykh [Computer science. Mathematical processing of geological and

geochemical data]. Barnaul: IP Kolmogorov I. A., 2016. 266 p.

Received October 21, 2016

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ:

Гришанцева Елена Сергеевна

научный сотрудник кафедры геохимии
Геологического факультета, к. г.-м. н.
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, 1, Москва, Россия, 119991
эл. почта: SHES99@mail.ru

Бычков Андрей Юрьевич

доцент кафедры геохимии Геологического факультета,
д. г.-м. н., проф.
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, 1, Москва, Россия, 119991
эл. почта: bychkov@geol.msu.ru

Шурупова Светлана Андреевна

студентка Геологического факультета
Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Ленинские горы, 1, Москва, Россия, 119991
эл. почта: wave.shurup@mail.ru

Федорова Людмила Парамоновна

старший научный сотрудник
Государственный научно-исследовательский институт
озерного и речного рыбного хозяйства (ГосНИОРХ),
Верхне-Волжское отделение
ул. Гагарина, 14, Конаково, Тверская область,
Россия, 171253
эл. почта: ludmila-54f@mail.ru

CONTRIBUTORS:

Grishantseva, Elena

Lomonosov Moscow State University
1 Leninskiye Gory, 119991 Moscow, Russia
e-mail: shes99@mail.ru

Bychkov, Andrey

Lomonosov Moscow State University
1 Leninskiye Gory, 119991 Moscow, Russia
e-mail: bychkov@geol.msu.ru

Shurupova, Svetlana

Lomonosov Moscow State University
1 Leninskiye Gory, 119991 Moscow, Russia
e-mail: wave.shurup@mail.ru

Fedorova, Ludmila

Berg State Research Institute on Lake and River Fisheries
"GosNIORH", Verkhne-Volzhskoe Division
14 Gagarin St., 171253 Konakovo, Tver Region, Russia
e-mail: ludmila-54f@mail.ru