

УДК 550.40

О.А. Липатникова¹**ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВЫШНЕВОЛОЦКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА²**

Для характеристики водной экосистемы Вышневолоцкого водохранилища исследовано распределение форм нахождения микроэлементов в твердой фазе и поровых водах донных отложений. С использованием метода последовательных экстракций показано, что для Mn преобладают обменные и связанные с карбонатами формы; для Fe, Zn, Pb и Co значительную роль играют формы, связанные с гидроксидами железа и марганца, а Cu и Ni в основном связаны с органическим веществом. С помощью термодинамических расчетов установлено, что в поровых водах преобладают следующие формы: для Zn, Ni, Co, Cd — свободные ионы, для Pb — карбонатные комплексы, для Cu — фульватные комплексы. Выявлено, что формы нахождения микроэлементов в донных отложениях зависят от литологических особенностей и содержания органического вещества в осадке.

Ключевые слова: донные отложения, микроэлементы, подвижные формы, метод последовательных экстракций, термодинамический расчет, Вышневолоцкое водохранилище.

The study of heavy metal speciation in bottom sediments of the Vyshnevolotsky water reservoir is presented in this paper. Sequential selective procedure was used to determine the heavy metal speciation in bottom sediments and thermodynamic calculation — to determine ones in interstitial water. It has been shown that Mn are mainly presented in exchangeable and carbonate forms; for Fe, Zn, Pb и Co the forms are related to iron and manganese hydroxides is played an important role; and Cu and Ni are mainly associated with organic matter. In interstitial waters the main forms of heavy metal speciation are free ions for Zn, Ni, Co and Cd, carbonate complexes for Pb, fulvate complexes for Cu. Effects of particle size and organic matter content in sediments on distribution of mobile and potentially mobile forms of toxic elements have been revealed.

Key words: bottom sediments, heavy metals, mobile forms, sequential selective procedure, thermodynamic calculation, Vyshnevolotsky reservoir.

Введение. Один из важных компонентов водных экосистем — донные отложения (ДО), образующиеся в результате седиментации взвешенного в воде материала и его взаимодействия с водной фазой. Донные отложения аккумулируют вещества, поступающие с водосборной территории, и при изменении физико-химических условий в водоеме могут стать источником вторичного загрязнения поверхностных вод. Ведущую роль в прогнозе поведения тяжелых металлов в системе донные отложения-поверхностные воды играют формы нахождения микроэлементов как в твердой фазе донных отложений, так и в поровых водах. [Манихин, Никаноров, 2001; Бреховских и др., 2006; Липатникова и др., 2014].

Цель исследования — оценка распределения форм нахождения микроэлементов в твердой фазе и поровых водах донных отложений Вышневолоцкого водохранилища с учетом свойств осадков (их литологических особенностей и содержания органического вещества).

Объект исследования. Вышневолоцкое водохранилище, расположенное в Вышневолоцком районе Тверской области, создано в 1719 г. в до-

линах рек Шлина и Цна в ходе строительства Вышневолоцкой водной системы. Район приурочен к северо-западной и западной частям Московской синеклизы (Восточно-Европейская платформа), а в гидрогеологическом отношении — к Московскому артезианскому бассейну. Основные морфометрические характеристики водоема при нормальном подпорном уровне (НПУ): длина 17 км, максимальная ширина 9 км (средняя 6,4 км), глубина колеблется от 1 до 12 м (средняя 3 м), протяженность береговой линии 51 км, площадь водного зеркала 109 км², площадь мелководий с глубиной до 2 м — 37,5 км², полный объем 0,32 км³ (полезный объем 0,24 км³, мертвый объем 0,08 км³).

Водоохранилище — важный источник водных ресурсов для р. Тверца (через Новотверецкий канал) и канала имени Москвы. Используется для водоснабжения, водного транспорта, энергетики, рыбного хозяйства и рекреации (в основном для неорганизованного отдыха). Напор водохранилища используется для выработки электроэнергии на двух малых ГЭС: Ново-Тверецкой мощностью 2,36 МВт (в среднем 7,5 млн кВт·ч/год) и Ново-Цнинской мощностью 0,22 МВт (в среднем

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

² Работа выполнена за счет гранта РФФИ (проект № 16-35-00594).

1,3 млн кВт·ч/год). Вышневолоцкое водохранилище относится к слабозаросшим (не более 5% акватории). Основные площади зарастания приходятся на заливы и затишные места со слабой гидродинамической активностью и органическими грунтами [Григорьева и др., 2009].

В соответствии с программой гидрохимических наблюдений за состоянием водных объектов, утвержденной ФГБУ «Центррегионводхоз», сотрудниками Дубнинской экоаналитической лаборатории осуществляется мониторинг качества воды [URL: <http://fgwu.ru>]. По результатам обследования вода водохранилища характеризуется малой минерализацией (70–150 мг/дм³) и жесткостью не выше 2,0 мг-экв/дм³. Цветность воды изменяется от 60 до 180 градусов шкалы цветности, а значения химического потребления кислорода (ХПК) — от 22 до 48 мг О/дм³. Концентрация сульфатов в последние годы не превышает 15 мг/дм³, хлоридов — 3,5 мг/дм³. Отмечена высокая концентрация аммонийного иона (до 1,4 мг/дм³), железа общего (до 1,0 мг/дм³) и марганца (до 0,26 мг/дм³). Содержание нефтепродуктов и фенолов зафиксировано на уровне ПДК, установленных для водоемов рыбохозяйственного назначения [Приказ Росрыболовства..., 2010], и составляет 0,05–0,07 и

0,9 мкг/дм³ соответственно. Воды в створах наблюдений по качеству относятся к классу «очень загрязненные» [Григорьева и др., 2009].

Состав и загрязненность донных отложений водохранилища прежде не изучали, что определяет актуальность исследований.

Материалы и методика исследования. Полевой материал, используемый в работе, был отобран в августе 2013 г. Для отбора проб донных отложений использовали ковш Ван Вина; пробы отбирали в полиэтиленовые емкости объемом 0,7–1 л. Всего отобрано 9 проб: в устьях рек Шлина и Цна, истоке Новотверецкого канала, а также в центральной части водохранилища (рис. 1). Осадки были подразделены на три группы: 1-я группа — пески (пробы 4, 6, 9), 2-я — глинистые илы (пробы 2, 3, 7), 3-я — сапропели — глинистые илы с высоким содержанием органического вещества (ОВ) (пробы 1, 5, 10). В пробах осадков определены рН, влажность и содержание органического вещества методом окисления по Тюрину (табл. 1). С помощью рентгенофазового анализа установлен состав глинистых минералов, которые в донных отложениях представлены преимущественно магнезиальным хлоритом (27–44%), гидрослюдой (18–35%), каолинитом (14–28%) и смектитом (14–30%).

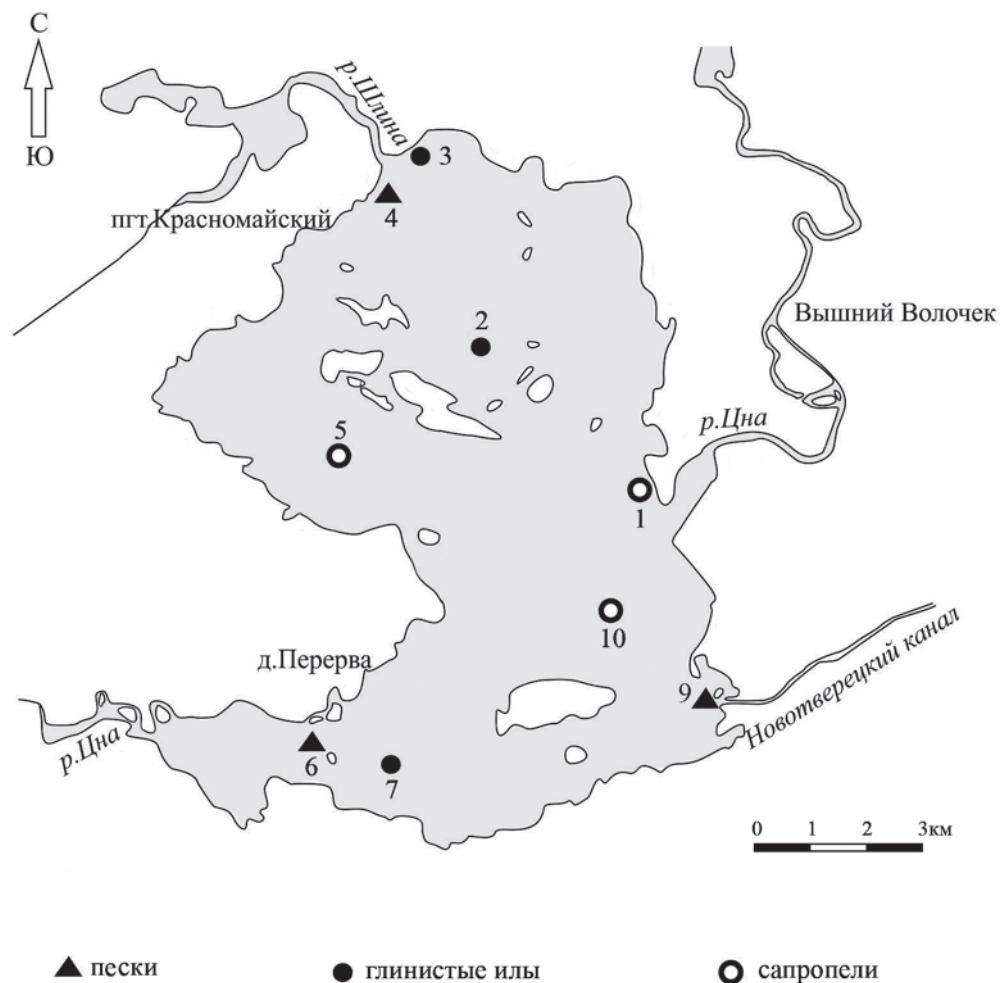


Рис. 1. Схема отбора проб донных отложений

Таблица 1

Характеристика проб донных осадков

Номер пробы	Место отбора	Макроописание	pH	Влажность, %	C _{орг} , %
1	Новодвинская плотина	Сапропель черного цвета, отмечено выделение биогаза	6,8	800	14,3
2	Плес в районе плотины на р. Тоболка	Ил глинистый, темный, липкий, вязкий, со слабым ожелезнением	7,1	160	3,3
3	Устье р. Шлина, дамба № 3	Ил глинистый, темный, липкий, вязкий, с ожелезнением	7,1	390	8,9
4	Устье р. Шлина	Песок мелкозернистый, рыжий	7,5	32	0,5
5	Плес у д. Градолюбля	Сапропель черного цвета, вязкий, с ожелезнением	6,8	950	18,1
6	Д. Перерва	Песок мелкозернистый, светло-рыжий	7,3	23	0,6
7	Устье р. Цна	Ил глинистый, серый, без ожелезнения	6,9	325	8,0
9	Исток Новотверецкого канала	Песок мелкозернистый, светло-коричневый, с растительными остатками и дресвой	7,6	28	0,6
10	Плес Кашарово	Сапропель черного цвета, жидкий, с сильным ожелезнением	6,8	960	21,8

Из осадка методом центрифугирования с использованием настольной центрифуги «Digicen 21» с индукционным двигателем без охлаждения выделены поровые воды. Время центрифугирования составляло 20 мин. при скорости 6000 об./мин. В поровых водах определяли макросостав и окисляемость методами объемного титрования [Количественный..., 1978] и содержание микроэлементов (Fe, Mn, Cd, Zn, Pb, Co, Cu, Ni) масс-спектрометрическим методом с индуктивно связанной плазмой (ИСП–МС).

Формы нахождения микроэлементов в твердой фазе осадка (фракция <1 мм) определяли методом последовательных селективных экстракций по модернизированной схеме Тессье [Tessier et al., 1979]. Эта схема анализа позволяет выделить формы микроэлементов с разной степенью подвижности: 1) обменные катионы и формы, связанные с карбонатами (вытяжка ацетатно-аммонийным буфером с pH 4,8); 2) связанные с аморфными гидроксидами Fe и Mn (вытяжка солянокислым гидроксиламинном при pH 2); 3) связанные с органическим веществом (вытяжка 30%-ным раствором H₂O₂ при pH 2); 4) остаточная форма (разложение смесью кислот). Первую группу форм традиционно относят к легкоподвижным, наиболее биодоступным формам. Вторую и третью можно отнести к условно подвижным, т.е. они способны переходить в раствор при изменении физико-химических условий. Валовое содержание элементов в пробах рассчитывали по сумме всех четырех экстракций.

Для определения микрокомпонентного состава экстрактов, так же, как и для поровых вод, применяли метод ИСП–МС. Для измерений использовали одноколлекторный масс-спектрометр высокого разрешения «ELEMENT 2» фирмы

«Thermo Finnigan». Анализ проводили с использованием внутреннего стандарта In с концентрацией 10 мкг/кг. Калибровочные растворы приготовлены из 69-элементного стандарта High Purity Standard фирмы «Merk» путем разбавления 3%-ной азотной кислотой марки «ос.ч.» весовым способом с использованием аналитических весов «Ohaus Analytical Plus AP 250D» (точность 0,0001 г).

Для контроля качества определения содержания микроэлементов (потери при экстрагировании) в твердой фазе измерены значения валового содержания Fe, Mn, Pb и Zn методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) с использованием портативного спектрометра «Thermo Niton XL3t» (модификация «Niton XL3t900»). Содержание остальных изучаемых микроэлементов оказалось ниже пределов обнаружения прибора. Расхождение результатов измерения валового содержания различными методами (сумма по экстракциям и РФА) не превысило 10%.

Для определения форм нахождения микроэлементов в поровых водах использовали термодинамические расчеты с помощью пакета программ термодинамического моделирования HCh v.4.4 [Шваров, 2008], в котором в качестве критерия равновесия используется минимум свободной энергии Гиббса системы.

Валовый состав систем задавали по результатам химических анализов. Концентрацию органических ионов оценивали по величине C_{орг} в поровой воде по методике, приведенной в [Методы..., 1988], с учетом средних молекулярных масс (40 000 для гуминовых кислот, 1500 для фульвокислот) по [Кирюхин, Швец, 1976].

Моделируемая система включала 17 независимых компонентов — 15 химических элементов (H, O, Ca, Mg, Na, C, S, Cl, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb,

Co, Cd) и 2 квазиэлемента (гуминовую кислоту (Hu) и фульвокислоту (Fu)). Набор растворенных частиц в расчетах включал 120 простых ионов и комплексов, среди которых 100 неорганических (включая карбонатные, сульфатные, хлоридные, гидроксокомплексы, а также свободные ионы) и 20 органических комплексов. Для более точного регулирования pH система была открыта по CO₂. Источником термодинамических данных в работе служил банк данных UNITHERM, дополненный эффективными и термодинамическими константами комплексообразования, найденными в литературе. Используемые в расчетах константы приведены в работе [Липатникова и др., 2011].

Результаты исследований и их обсуждение.

Макросостав поровых вод приведен в табл. 2. По классификации О.А. Алекина [Алекин, 1970] воды относятся к гидрокарбонатному классу кальциевой группы. Воды пресные, минерализация в среднем находится в интервале 130–440 мг/л.

Содержание микроэлементов в поровых водах донных отложений приведено в табл. 3 (столбец 3). Среди изученных микроэлементов концентрация Fe и Mn находится на уровне *n*·10 мг/л; Zn, Pb, Ni, Cu — *n* мкг/л; Co и Cd — *n*·0,1 мкг/л. Сравнение с имеющимися данными о поверхностных водах водохранилища [Григорьева и др., 2009] показывает, что превышение содержания железа и марганца в поровых водах по сравнению с поверхностными водами достигает 17 и 50 раз соответственно. Для оценки потенциального загрязнения при переходе тяжелых металлов из поровых вод

осадков в поверхностные воды вследствие изменения физико-химических условий выполнено сравнение концентрации элементов в поровых водах с ПДК вод рыбохозяйственных объектов [Приказ Росрыболовства..., 2010] (табл. 3, столбец 2), которое показало превышение для железа и марганца до 150 и 1500 раз соответственно, для меди — в 4 раза. Содержание цинка находится на уровне ПДК, для остальных элементов превышений нет.

Повышенное содержание железа и марганца в осадке может положительно влиять на качество поверхностных вод, образуя гидроксидные пленки на границе донные отложения–поверхностные воды, на которых могут сорбироваться катионы токсичных элементов, что препятствует их миграции в толщу вод.

Результаты расчетов распределения форм нахождения микроэлементов в поровых водах донных отложений Вышневолоцкого водохранилища представлены на рис. 2.

Большинство рассмотренных элементов (Cd, Zn, Ni, Co) присутствует в воде преимущественно в форме свободных ионов. Вторые по значению для Cd, Co и Ni — карбонатные комплексы (до 8, 10 и 25% соответственно), а для Zn — гидроксокомплексы (15–40%). Для свинца доминирующая форма нахождения представлена карбонатным комплексом PbCO₃ (75–87%), оставшаяся доля металла находится в виде фульватного комплекса PbFu и в свободной форме Pb²⁺. Для меди характерно преобладание фульватных CuFu (52–78%)

Таблица 2

Макросостав водных проб

Номер пробы	Макрокомпоненты, мг/л						Минерализация, мг/л	Формула Курлова
	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺		
1	298	15	3	65	12	26	418	M 0,42 $\frac{HCO_3 91 Cl 8}{Ca 61 Na 21 Mg 18}$ pH 6,8
2	63	12	1	18	5	2	101	M 0,10 $\frac{HCO_3 74 Cl 24}{Ca 63 Mg 29 Na 8}$ pH 7,1
3	317	15	3	84	15	5	439	M 0,44 $\frac{HCO_3 92 Cl 7}{Ca 74 Mg 21}$ pH 7,1
4	73	15	8	24	6	1	127	M 0,13 $\frac{HCO_3 71 Cl 24 SO_4 5}{Ca 72 Mg 28}$ pH 7,5
5	166	12	2	49	5	6	240	M 0,24 $\frac{HCO_3 87 Cl 11}{Ca 78 Mg 13 Na 9}$ pH 6,8
6	127	18	2	32	7	11	197	M 0,20 $\frac{HCO_3 79 Cl 19}{Ca 60 Mg 22 Na 18}$ pH 7,3
7	73	15	15	26	6	1	136	M 0,14 $\frac{HCO_3 67 Cl 24 SO_4 9}{Ca 73 Mg 27}$ pH 6,9
9	168	15	8	63	2	1	257	M 0,26 $\frac{HCO_3 82 Cl 13 SO_4 5}{Ca 95 Mg 5}$ pH 7,6
10	195	15	3	50	7	15	285	M 0,29 $\frac{HCO_3 87 Cl 11}{Ca 68 Na 17 Mg 15}$ pH 6,8

Таблица 3

Микроэлементы в поровых водах и донных отложениях Вышневолоцкого водохранилища

Элемент	Поровые воды		Твердая фаза донных отложений					
	ПДК, мкг/л, [13]	концентрация в поровой воде, мкг/л	фон в ДО верхней Волги, мг/кг [4]	валовое содержание, мг/кг	суммарное содержание подвижных и условно подвижных форм, мг/кг	формы нахождения, % от суммы подвижных и условно подвижных форм		
						обменные и связанные с карбонатами	связанная с Fe—Mn	связанная с органическим веществом
1	2	3	4	5	6	8	9	10
Fe	100	$\frac{60 \div 17700}{5140}$	—	$\frac{2,2 \div 78^{**}}{34}$	$\frac{0,6 \div 32,4^*}{14,5}$	$\frac{11 \div 25}{17}$	$\frac{35 \div 83^{**}}{58}$	$\frac{6 \div 54}{25}$
Mn	10	$\frac{3840 \div 14600}{7200}$	680	$\frac{70 \div 1320}{690}$	$\frac{20 \div 1100}{510}$	$\frac{48 \div 79}{66}$	$\frac{18 \div 50}{29}$	$\frac{2 \div 13}{5}$
Zn	10	$\frac{4,5 \div 10,5}{7,7}$	37	$\frac{17 \div 148}{80}$	$\frac{9 \div 93}{49}$	$\frac{13 \div 25}{21}$	$\frac{44 \div 53}{49}$	$\frac{23 \div 43}{31}$
Pb	6	$\frac{0,7 \div 3,8}{0,3}$	19	$\frac{9,4 \div 66}{29}$	$\frac{1,8 \div 47}{18}$	$\frac{12 \div 53}{31}$	$\frac{32 \div 70}{42}$	$\frac{13 \div 52}{27}$
Ni	10	$\frac{1,4 \div 3,1}{2,3}$	11	$\frac{2,8 \div 32}{17}$	$\frac{0,9 \div 21}{8,3}$	$\frac{9 \div 65}{25}$	$\frac{11 \div 54}{31}$	$\frac{22 \div 67}{45}$
Cu	1	$\frac{1,1 \div 4,1}{2,2}$	35	$\frac{2,5 \div 30}{17}$	$\frac{1,2 \div 16,5}{8,2}$	$\frac{5 \div 19}{12}$	$\frac{18 \div 57}{34}$	$\frac{24 \div 71}{54}$
Co	10	$\frac{0,1 \div 1,6}{0,5}$	6,3	$\frac{1,0 \div 11}{6,0}$	$\frac{0,2 \div 5,6}{2,9}$	$\frac{12 \div 25}{19}$	$\frac{18 \div 68}{44}$	$\frac{14 \div 64}{37}$
Cd	5	$\frac{0,2 \div 0,5}{0,3}$	—	$\frac{0,12 \div 2,1}{0,8}$	$\frac{0,03 \div 1,8}{0,6}$	$\frac{20 \div 65}{43}$	$\frac{29 \div 62}{41}$	$\frac{6 \div 42}{16}$

Примечания. Над чертой — минимальное и максимальное значение, под чертой — среднее значение ($n=9$); * — содержание Fe, г; ** — Fe в виде аморфных гидроксидов; Прочерк — нет данных; [13] — [Приказ Росрыболовства..., 2010]; [4] — [Иваньковское водохранилище..., 2000].

и карбонатных CuCO_3 (17–39%) комплексов. Содержание наиболее токсичного свободного иона составило <5%. Необходимо отметить, что для Cd, Ni, Co и Pb формы нахождения не зависят от типа осадка, тогда как для Cu и Zn наблюдаются различия распределения форм нахождения микроэлементов в поровом растворе. При переходе от группы песков к группе сапропелей поровый раствор обогащается растворенным ОВ, при этом наблюдается незначительное снижение pH (от 7,6 в поровых водах песчаных отложений до 6,8 в поровых водах сапропелей). В результате для меди растет доля фульватных комплексов CuFu за счет уменьшения доли карбонатных (реакция на увеличение содержания растворенного ОВ), а для цинка уменьшается доля гидроксокомплексов ZnOH^+ при увеличении содержания свободных ионов (реакция на снижение pH).

Полученное в результате термодинамических расчетов распределение форм нахождения микроэлементов в целом согласуется с ранее опубликованными данными по другим пресноводным водоемам, не испытывающим значительной антропогенной нагрузки [Линник и др., 1986; Липатникова и др., 2011].

Валовое содержание микроэлементов в твердой фазе донных отложений приведено в табл. 3

(столбец 5). Железо присутствует в концентрации на уровне $n \cdot 10$ г/кг, Mn — $n \cdot 100$ – $n \cdot 1000$ мг/кг, Zn, Pb, Ni, Cu — $n \cdot 10$ мг/кг, Co — n мг/кг и Cd — $n \cdot 0,1$ мг/кг. Сравнение этих величин с фоновыми значениями в ДО верхней Волги [Иваньковское водохранилище..., 2000] (табл. 3, столбец 4) показало превышение по Mn и Co до 2 раз и по Zn и Pb, Ni — до 3 раз в глинистых илах и сапропелях. В песчаных пробах содержание микроэлементов меньше фона либо на уровне фона. Необходимо отметить, что для фоновых значений [Иваньковское водохранилище..., 2000] не указан тип отложений, для которых они приведены.

Суммарное содержание подвижных и условно подвижных форм микроэлементов в твердой фазе ДО приведено в табл. 3 (столбец 6). На рис. 3 представлены графики изменения валового содержания и суммарного количества подвижных и условно подвижных форм. По полученным данным доля подвижных и условно подвижных форм от валового содержания составляет 25–55% для Fe и Co; 25–70% для Ni и Pb; 40–80% для Mn, Cu и Zn и 60–90% для Cd (рис. 3). В глинистых илах и сапропелях по сравнению с песками возрастает как абсолютное, так и относительное (процент от валового) содержание подвижных и условно подвижных форм всех микроэлементов.

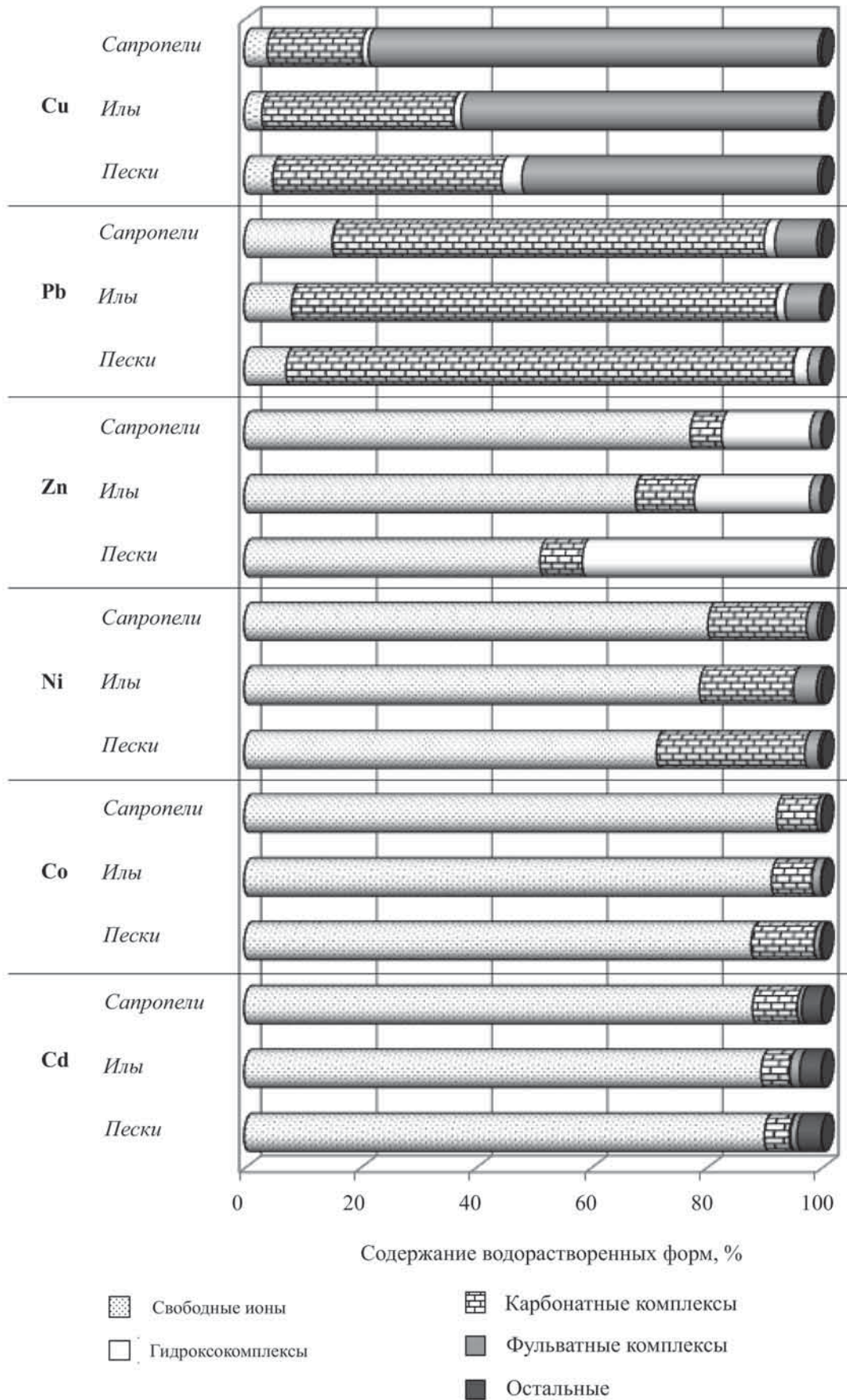


Рис. 2. Результаты расчетов распределения форм нахождения микроэлементов в поровых водах донных отложений Вышневолоцкого водохранилища

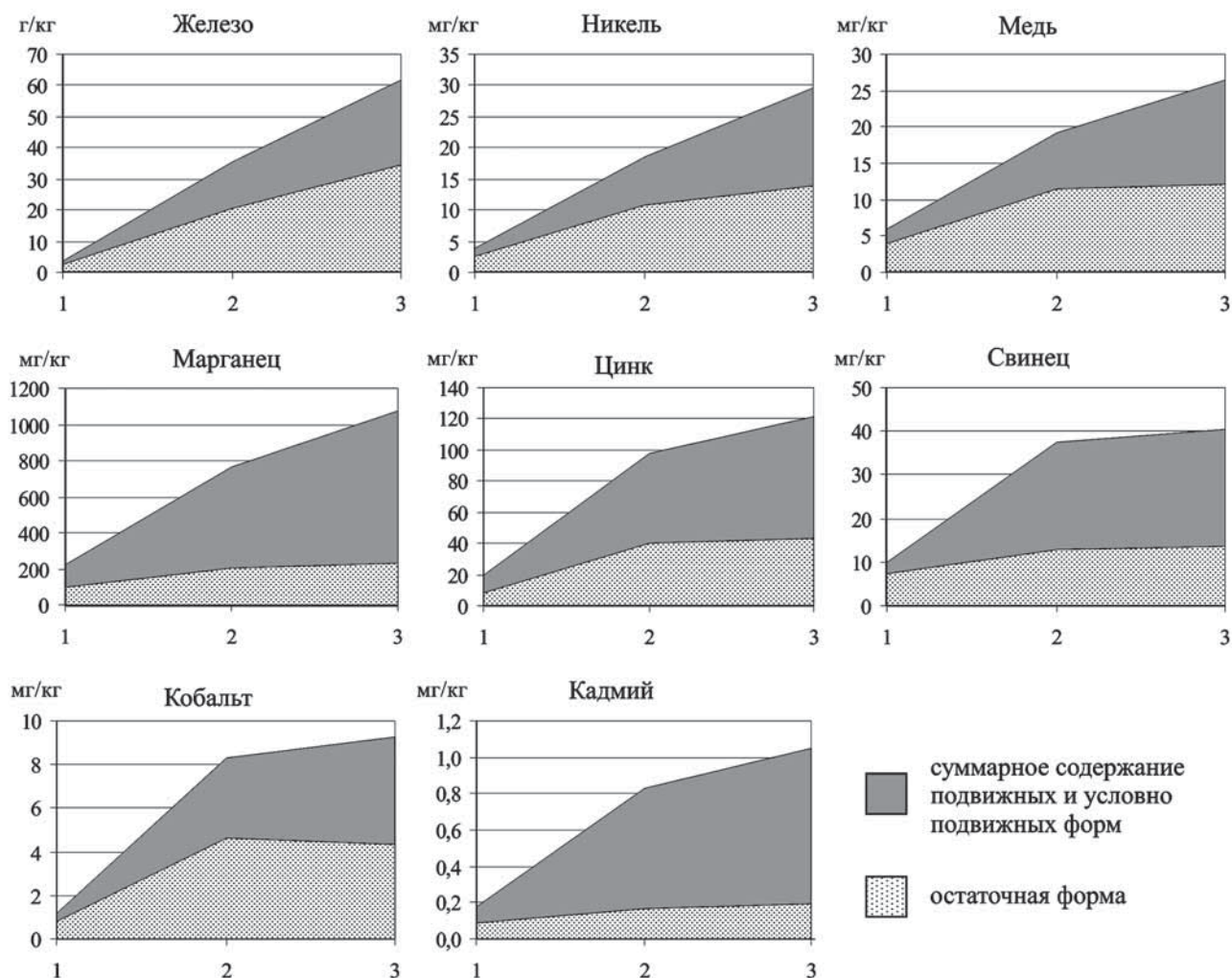


Рис. 3. Распределение валового содержания и миграционно способных форм нахождения микроэлементов в различных типах донных отложений: 1 — пески, 2 — глинистые илы, 3 — сапропели

В среднем около 50% от суммы подвижных и условно подвижных форм Zn, Pb и Co в ДО Вышневолоцкого водохранилища связано с гидроксидами железа и марганца; для Mn преобладают (до 79%) подвижные формы; Cu и Ni в основном связаны с ОВ (до 70%); в среднем по 40% от суммы всех подвижных и условно подвижных форм Cd приходится на обменные и связанные с карбонатами формы и на формы, связанные с гидроксидами железа и марганца (табл. 3, столбцы 8, 9, 10). При этом в осадках, обогащенных ОВ, доля форм, связанных с ним, практически не изменяется для Mn, Zn, Cd и возрастает для Fe, Co, Pb, Cu, Ni, причем для Fe, Co и Cu за счет уменьшения доли микроэлементов, связанных с гидроксидами железа и марганца, а для Pb и Ni за счет уменьшения доли легкоподвижных форм (рис. 4).

Выводы. 1. Поровые воды донных отложений Вышневолоцкого водохранилища пресные, гидрокарбонатно-кальциевые, по сравнению с поверхностными водами они значительно обогащены Fe и Mn (в 17 и 50 раз соответственно).

2. По результатам термодинамических расчетов форм нахождения токсичных микроэлементов в поровых водах ДО для Zn, Ni, Co, Cd преобладающими формами являются свободные ионы, для Pb — карбонатные комплексы, для Cu — фульватные комплексы.

3. Валовое содержание токсичных микроэлементов в ДО Вышневолоцкого водохранилища, представленных глинистыми илами и сапропелями, превышает фоновое содержание микроэлементов в ДО верхневолжских водотоков в 2–3 раза.

4. Основными формами токсичных микроэлементов — металлов являются для Mn — обменная и связанная с карбонатами; для Zn, Pb и Co — связанная с гидроксидами железа и марганца; для Cu и Ni — связанная с органическим веществом.

5. Количественные соотношения подвижных и условно подвижных форм микроэлементов зависят от гранулометрического состава и содержания органического вещества в ДО, что позволило разделить пробы на 3 группы: пески, глинистые илы, сапропели. Распределение значений относительного содержания форм микроэлементов в

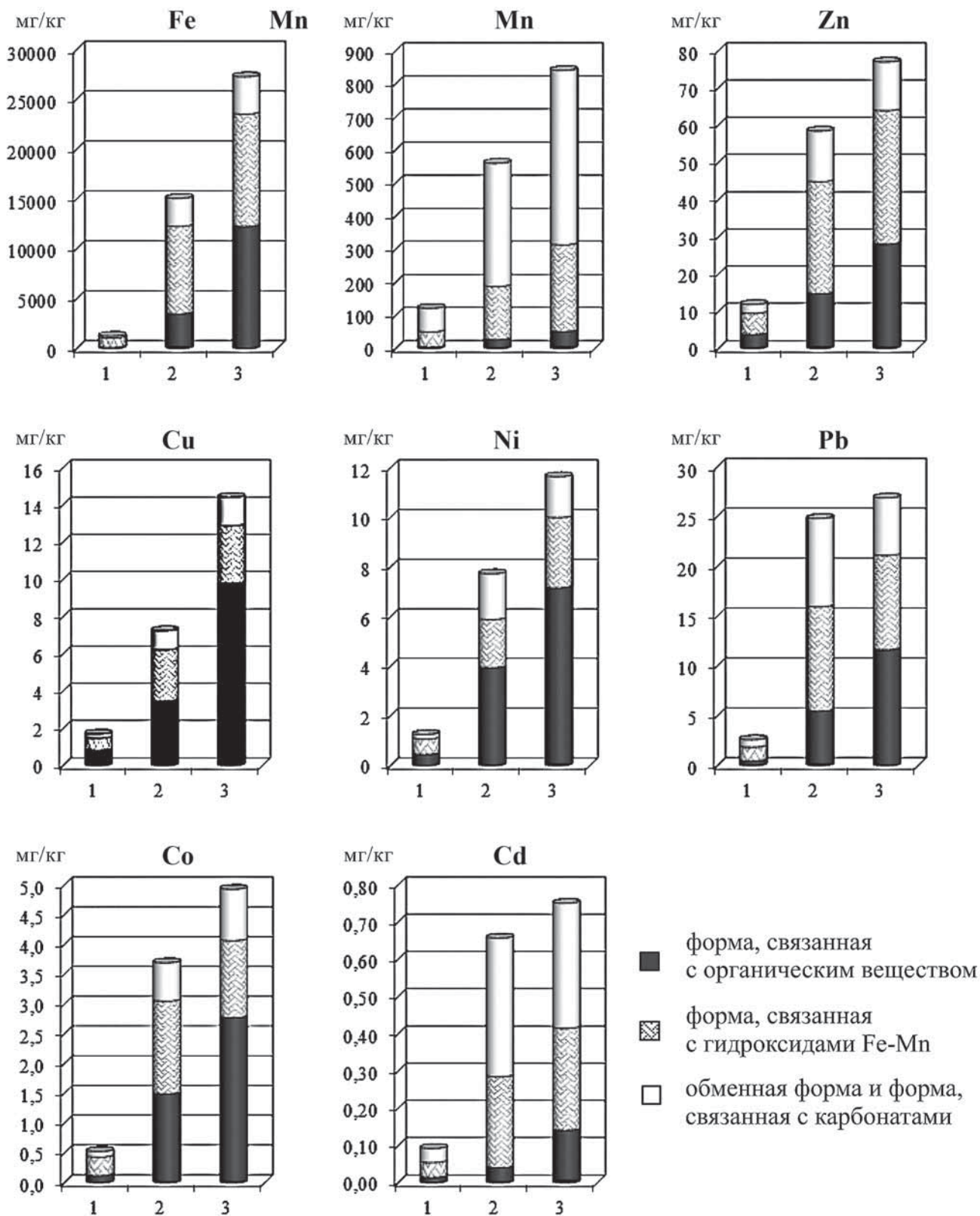


Рис. 4. Распределение подвижных и условно подвижных форм нахождения микроэлементов в различных типах донных отложений: 1 — пески, 2 — глинистые илы, 3 — сапропели

пределах каждой группы постоянно и не зависит от их абсолютного содержания.

6. В осадках, обогащенных ОВ, вклад форм, связанных с ним, возрастает для Fe, Co, Pb, Cu, Ni и не меняется для Mn, Zn, Cd.

Благодарности. Автор выражает благодарность А.Б. Комиссарову (ИВП РАН), Т.В. Шестаковой, Т.Н. Лубковой и О.В. Нетай (МГУ имени М.В. Ломоносова) за содействие в проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О.А.* Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоздат, 1970. 413 с.
- Бреховских В.Ф., Казмирук Т.Н., Казмирук В.Д.* Донные отложения Иваньковского водохранилища: состояние, состав, свойства. М.: Наука, 2006. 176 с.
- Григорьева И.Л., Комиссаров А.Б.* Гидрохимическая характеристика некоторых водохранилищ Тверской области // Вест. ТвГУ. Сер. География и геоэкология. 2009. № 1. С. 27–42.
- Иваньковское водохранилище. Современное состояние и проблемы охраны. М.: Наука, 2000. 344 с.
- Кирюхин В.К., Швец В.М.* Определение органических веществ в подземных водах. М.: Недра, 1976.
- Количественный анализ / Под ред. А.Ю. Золотова. М.: Мир, 1978. 558 с.
- Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 270 с.
- Липатникова О.А., Гричук Д.В.* Термодинамическое моделирование форм нахождения тяжелых металлов в донных отложениях на примере Иваньковского водохранилища // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2011. № 2. С. 51–59.
- Липатникова О.А., Гричук Д.В., Григорьева И.Л.* и др. Формы нахождения микроэлементов в донных отложениях Иваньковского водохранилища // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. 2014. № 1. С. 37–48.
- Манихин В.И., Никаноров А.М.* Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеоздат, 2001. 182 с.
- Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии / Под ред. С.Р. Крайнова. М.: Недра, 1988.
- Официальный сайт ФГВУ «Центррегионводхоз». URL: <http://fgwu.ru> (дата обращения: 12.08.2017).
- Приказ Росрыболовства от 18.01.2010 № 20 «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» (Зарегистрировано в Минюсте РФ 09.02.2010 № 16326).
- Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. URL: <http://docs.cntd.ru> (дата обращения: 22.09.2016).
- Шваров Ю.В.* HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, представляемые Windows // Геохимия. 2008. № 8. С. 898–903.
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.* Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals // Analyt. Chem. 1979. Vol. 51, N 7. P. 844–851.

Поступила в редакцию
25.08.2017