

Сезонные изменения содержания марганца в воде Новосибирского водохранилища

*О.С. Огрызкова¹, А.Н. Эйрих², Т.Г. Серых²,
Е.Ю. Дрюпина², Т.Н. Усков², Т.С. Папина²*

¹ Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

² Институт водных и экологических проблем СО РАН (Барнаул, Россия)

Manganese Content Seasonal Dynamics in the Water of Novosibirsk Reservoir

*O.S. Ogryzkova¹, A.N. Eyrikh², T.G. Serykh²,
E.Yu. Dryupina², T.N. Uskov², T.S. Papina²*

¹ Altai State University (Barnaul, Russia)

² Institute for Water and Environmental Problems, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Barnaul, Russia)

Рассматривается сезонное распределение концентраций растворенных форм марганца в воде Новосибирского водохранилища. В настоящее время ресурсы водохранилища в большей степени выполняют водоснабженческую функцию, а также используются для орошения, рыборазведения и рекреации. Экологическая и физиологическая роль марганца в жизни высших растений, водорослей и гидробионтов в водоемах весьма велика. Активно включаясь в миграционные циклы, он аккумулируется в различных компонентах водных экосистем. Концентрация растворенных форм марганца в воде Новосибирского водохранилища значительно изменяется как по сезонам, так и по высоте водного столба. Повышение концентраций ионов марганца в поверхностной воде Новосибирского водохранилища происходит в результате восстановления Mn (IV) до Mn (II). Показано, что изменения концентрации кислорода, окислительно-восстановительных и pH условий влияют на мобильность марганца в воде. Установлена обратная корреляционная зависимость концентрации Mn (II) с концентрацией кислорода и окислительно-восстановительными условиями в поверхностной воде водохранилища. Основной поток поступления растворенного марганца (II) из донных отложений в придонный слой воды, а затем в водную толщу обнаружен в летний и зимний периоды.

Ключевые слова: концентрация марганца, сезонная динамика растворенных форм марганца, ПДК.

DOI 10.14258/izvasu(2014)3.2-31

Формирование химического состава природных вод зависит от факторов, как непосредственно влияющих на водную среду, так и определяющих условия, в которых протекает взаимодействие веществ с водой.

Seasonal concentration distribution of dissolved manganese forms in Novosibirsk Reservoir water is studied. Currently Novosibirsk Reservoir resources perform the function of water supply and are also used for irrigation, fish-farming and recreation. The ecological and physiological role of manganese in the life of higher plants, algae and hydrobionts is very high. Taking an active part in migration cycles manganese is accumulated in various water ecosystems components. Dissolved manganese concentration in Novosibirsk Reservoir water undergoes significant seasonal change as well as from top to bottom of water column. Manganese ions concentration increase in surface waters of Novosibirsk Reservoir is caused by the reduction of Mn (IV) to Mn (II). It is shown that oxygen concentration changes, redox and pH conditions influence manganese mobility in water. Inverse correlation dependence of Mn (II) on oxygen concentration and redox conditions in surface water of reservoir has been established. The main dissolved manganese (II) inflow from bottom sediments into bottom waters and then into water column has been found in summer and winter periods.

Key words: manganese concentration, seasonal dynamics of dissolved manganese concentration, MPC.

При этом основное влияние оказывают сток веществ с водосборной площади, поступление сточных вод, а также обменные процессы в системе «поверхностная вода — ложе водоема (коренные породы + дон-

ные осадки)», подземный сток и внутриводоемные процессы [1, с. 3–10].

К основным факторам, отвечающим за перенос вещества из донных отложений в водную толщу, относятся процессы диффузии, биотурбации, взмучивания, рН среды, окислительно-восстановительные условия, реакции комплексообразования, биохимические процессы с участием органического вещества [2, с. 176; 3, с. 130]. Наибольшее влияние на обменные процессы в системе «вода — взвешенное вещество — донные отложения» оказывают изменение окислительно-восстановительных условий и значения рН среды, а также концентрация растворенного органического вещества. Сезонные изменения этих условий влекут за собой изменение не только концентраций химических веществ, но и форм существования их в донных отложениях, водной толще.

Важная экологическая и физиологическая роль марганца определяет необходимость изучения его содержания и распределения в природных водах. Роль марганца в жизни высших растений и водорослей водоемов весьма велика. Марганец способствует утилизации CO_2 растениями, чем повышает интенсивность фотосинтеза, участвует в процессах восстановления нитратов и ассимиляции азота растениями. Марганец способствует переходу активного Fe (II) в Fe (III), что предохраняет клетку от отравления, ускоряет рост организмов и т.д. [4, с. 134].

В поверхностные воды марганец поступает в результате выщелачивания железомарганцевых руд и других минералов, содержащих марганец (пирролюзит, псиломелан, браунит, манганит, черная охра). Значительные количества марганца поступают в процессе разложения водных животных и растительных организмов, особенно синезеленых, диатомовых водорослей и высших водных растений. Соединения марганца выносятся в водоемы со сточными водами марганцевых обогатительных фабрик, металлургических заводов, предприятий химической промышленности и с шахтными водами.

Понижение концентраций ионов марганца в природных водах происходит в результате окисления Mn (II) до MnO_2 и других высоковалентных оксидов, выпадающих в осадок. Основные параметры, определяющие реакцию окисления, — концентрация растворенного кислорода, величина рН и температура. Концентрация растворенных соединений марганца понижается вследствие утилизации их водорослями.

Основная форма миграции соединений марганца в поверхностных водах — взвеси, состав которых определяется, в свою очередь, составом пород, дренируемых водами, а также коллоидные гидроксиды тяжелых металлов и сорбированные соединения марганца. Существенное значение в миграции марганца

в растворенной и коллоидной формах имеют органические вещества и процессы комплексообразования марганца с неорганическими и органическими лигандами. Mn (II) образует растворимые комплексы с бикарбонатами и сульфатами.

Исследование круговорота марганца в водных объектах является важной задачей в изучении механизмов трансформации и перераспределения между донными отложениями и водной толщей.

Целью нашей работы является изучение сезонной динамики содержания растворенных форм Mn в системе «вода — донные отложения», а также факторов, влияющих на перенос вещества из донных отложений в водную толщу Новосибирского водохранилища.

Объекты и методы исследования. Новосибирское водохранилище, расположенное на юге Западной Сибири, — самый крупный искусственный водоем в бассейне Верхней Оби. Площадь водосбора р. Оби в створе гидроузла составляет 228 000 км², бассейн водохранилища включает территории Новосибирской области и Алтайского края [5, с. 149–163].

Новосибирский гидроузел строился для нужд энергетики, однако усиление антропогенного пресса на водные объекты Сибири привело к смене ведущего водопользователя. Ресурсы водохранилища в большей степени выполняют водоснабженческую функцию. В настоящее время помимо энергетики они используются для орошения, питьевого водоснабжения, рыбозаведения и рекреации [6, с. 38].

После перекрытия Оби плотиной Новосибирской ГЭС и образования Новосибирского водохранилища изменились гидрологические условия Оби. В зоне основного водохранилища и Бердского залива активизировалось загрязнение воды и дна. По данным Западно-Сибирского УГМС (службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды), качество воды Новосибирского водохранилища относится к классу загрязненных вод [1, с. 3].

Исследования химического состава воды водохранилища осуществлялись с первых дней его существования [5, с. 149–163]. В нашей работе приведены результаты наблюдений летнего (июнь, август), осеннего (октябрь) и зимнего (февраль) периодов 2013–2014 гг. Для изучения распределения марганца в водной толще Новосибирского водохранилища нами использована методика пробоотбора, включающая отбор восьми проб воды на каждой вертикали по следующей схеме: поровая вода донных отложений, вода придонного слоя (30, 60, 90, 120 см от дна), а также на глубине 0,6 h, 0,4 h и 0,2 h (h — глубина, м). Схема отбора проб в наблюдаемых точках водохранилища представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Карта-схема отбора проб в воде Бердского залива Новосибирского водохранилища ниже впадения р. Коён

В работе отражены результаты наблюдений в контрольной точке ниже впадения р. Коён. Пробы воды отбирали стеклянным батометром Молчанова. Для отделения взвешенных веществ сразу после отбора все пробы поверхностных вод фильтровали через лавсановый мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм, дополнительно во всех пробах воды на месте отбора проводили определение pH, Eh, концентрации кислорода. Для получения поровой воды пробы донных отложений отбирали дночерпателем Петерсена на глубину до 10 см от поверхности их залегания, затем их отстаивали до полного разделения водной и твердой фаз, образовавшуюся жидкость сливали в чистую посуду и сразу фильтровали через мембранные фильтры в атмосфере аргона. Определение содержания марганца проводили методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме на приборе ICAP Q_c.

Результаты и их обсуждение. Анализ полученных данных показывает, что концентрация растворенных форм марганца в воде Новосибирского водохранилища значительно изменяется как по сезонам, так и по вертикали водного столба (табл.).

Содержание растворенных форм марганца в поверхностных слоях (0,2–0,6 h) воды варьирует от 0,9 до 115 мкг/л, в придонном слое — от 0,7 до 283 мкг/л. Изучение сезонной динамики концентраций растворенных форм марганца в воде показало, что, например, в контрольной точке отбора, ниже впадения р. Коён, наименьшее содержание определено в октябре (0,7 мкг/л), а наибольшее — в августе (283 мкг/л). Полученные нами данные сопоставляли со значениями предельно допустимых концентраций для рыбохозяйственных водоемов (ПДК_{рх}) [7, с. 215], превышение ПДК_{рх} определено в летний (август) — от 1,2 до 28,3 и зимний (февраль) — от 9,8 до 14,1 периоды (рис. 2).

Содержание растворенных форм марганца и кислорода в пробах воды Новосибирского водохранилища в т. 8.2, (июнь, август, октябрь 2013 г., февраль 2014 г.)

Показатели				
Глубина, м	pH	Eh, mV	Кислород, мг/л	Марганец, мкг/л
июнь				
0,2 h	8,65	92	10,6	2,14±0,04
0,6 h	8,68	88	10,4	2,01±0,04
90 см	8,66	88	10,6	7,4±0,1
60 см	8,66	90	10,6	2,72±0,05
30 см	8,66	90	10,4	3,96±0,08
V _{пор}	7,54	-219	—	64±1
август				
0,2 h	8,73	49	10,2	6,9±0,1
0,6 h	8,4	70	7,4	12,5±0,2
90 см	8,1	77	5,26	171±3
60 см	8,04	89	4,92	212±4
30 см	8,06	90	4,38	283±6
V _{пор}	7,31	-236	—	7008±140
октябрь				
0,2 h	8,53	82	10,7	1,20±0,02
0,4 h	8,66	82	10,6	1,0±0,02
0,6 h	8,64	78	10,6	0,9±0,02
120 см	8,64	68	10,4	0,7±0,01
90 см	8,68	64	10,2	1,7±0,03
60 см	8,71	68	10,4	0,8±0,02
30 см	8,73	66	10,4	1,9±0,04
V _{пор}	7,87	-57	—	515±10
февраль				
0,2 h	7,74	242	14,2	4,1±0,08
0,4 h	7,47	236	8,67	98±2
0,6 h	7,5	228	8,33	115±2
120 см	7,59	190	7,11	124±2
90 см	7,59	190	6,99	137±3
60 см	7,58	195	6,99	139±3
30 см	7,58	207	7,0	141±3
V _{пор}	—	—	—	7319±146
ПДК _{рх}	—	—	—	10,0

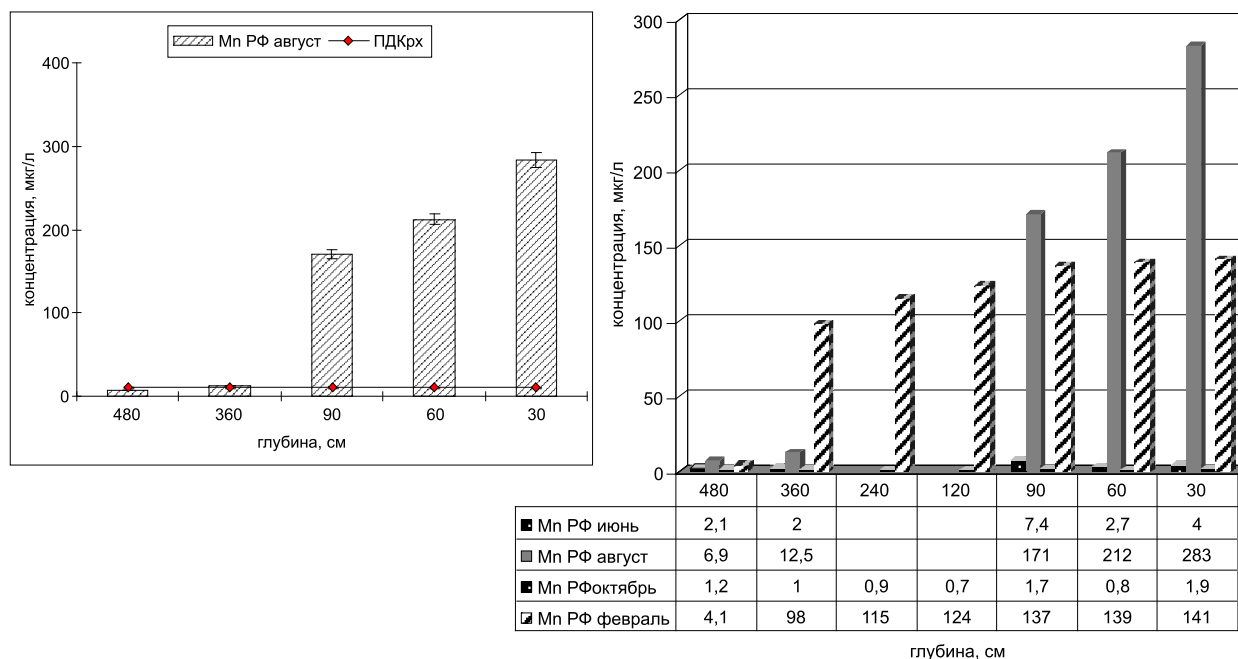
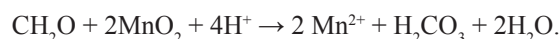


Рис. 2. Содержание растворенных форм марганца (мкг/дм³) в воде Новосибирского водохранилища ниже впадения р. Коен

В результате полученных данных отчетливо прослеживается стратификация концентраций марганца по высоте водного столба в летний (август) и зимний (февраль) периоды. Например, в зимний период (февраль — период ледостава) в поверхностном слое воды сверху вниз с понижением концентрации кислорода от 14,2 до 7,0 мг/л, pH — от 7,74 до 7,58 и Eh условий — от 242 до 190 mV происходит повышение концентраций марганца. Установлена обратная корреляционная зависимость концентрации Mn (II) с концентрацией кислорода и окислительно-восстановительными условиями в поверхностной воде водохранилища, коэффициенты корреляции $K_{кор}$ равны (-0,76) и (-0,99) соответственно. Следует отметить, что определены сезонные изменения окислительно-восстановительных условий не только в поверхностной воде, но и в поровой воде донных отложений. Содержание марганца в поровой воде донных отложений (восстановительные условия) во все периоды наблюдения значительно превышает их содержание в поверхностной воде и варьирует от 64 до 7319 мкг/л (см. табл.). Наиболее высокие показатели отмечены в летний (август) и зимний (февраль) периоды.

Донные отложения с восстановительными условиями (значения Eh < -100 mV) за счет существования скачка градиента концентраций на границе раздела поровых и поверхностных вод могут быть потенциальными источниками поступления биогенных элементов (в первую очередь Mn, NH₄⁺, PO₄³⁻, Fe) в воду водохранилища [1, с. 3–10].

При установлении в верхнем слое донных отложений Новосибирского водохранилища восстановительных условий происходит восстановление Mn (IV) до Mn (II) и возникает мощный поток растворимого в воде Mn (II) из донных отложений в водную толщу. Цикл круговорота марганца в системе «донные отложения — водный поток» происходит по схеме [8, с. 547–558].



За счет увеличения окислительно-восстановительных условий и редокс-бактерий находящийся в придонных слоях водного потока и верхних слоях донных отложений Mn (IV) переходит (восстанавливается) в Mn (II), затем посредством диффузии транспортируется в верхние слои водного потока. В водных объектах большинство редокс-процессов осуществляется при участии микроорганизмов [9, с. 3791–3797; 10, с. 38–52]. Восстановление марганца (IV) может проходить как в аэробных, так и анаэробных условиях водоема. Авторами [9, с. 3791–3797; 11, с. 593–602] показано, что Mn-редуцирующие бактерии могут растворять MnO₂ в аэробных условиях подо льдом.

Заключение. Результаты исследования показывают, что сезонные изменения окислительно-восстановительных условий влияют на концентрацию марганца как в поверхностной, так и в придонной и поровой воде Новосибирского водохранилища. Установлена обратная корреляционная зависимость concentra-

ции Mn (II) с концентрацией кислорода и окислительно-восстановительными условиями в поверхностной воде водохранилища. Основной поток поступления растворенного марганца (II) из донных отложений в придонный слой воды, а затем в водную толщу обнаружен в летний (август) и зимний (февраль) пери-

оды с превышениями значений ПДК_{рх} до 28 и 14 раз соответственно.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность А.В. Дьяченко и всем членам экспедиционной команды за помощь в получении натурных данных.

Библиографический список

1. Папина Т.С., Третьякова Е.И., Эйрих А.Н. Оценка поступления биогенных элементов из донных отложений в воду Новосибирского водохранилища // Вода, химия и экология. — 2012. — № 6.
2. Pratihary A.K. Benthic exchange of biogenic elements in the estuarine and nearshore waters of Western India // Thesis submitted to Mangalore University for the degree of doctor of philosophy in the faculty of science. Department of Marine Geology. Mangalore University. — Mangalor, 2007.
3. Smith L.G. Missisquoi bay sediment phosphorus cycling: The role of organic phosphorus and seasonal red-ox fluctuations // Thesis presented to the Faculty of the Graduate College of the University of Vermont for the degree of Master of Science specializing in Geology. — Vermont, 2009.
4. Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. — М., 1987.
5. Васильев О.Ф., Савкин В.М., Двуреченская С.Я. и др. Экологическое состояние Новосибирского водохранилища // Сибирский экологический журнал. — 2000. — № 2.
6. Двуреченская С.Я. Исследование изменчивости гидрохимического режима Новосибирского водохранилища // География и природные ресурсы. — 2007. — № 4.
7. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения : приказ Росрыболовства от 18.01.2010 № 20 (Зарег. в Минюсте РФ 09.02.2010 № 16326). — М., 2010.
8. De Schamphelaire L., Rabaey K., Boon N., Verstraete W., Boeckx P. Minireview: The potential of enhanced manganese redox cycling for sediment oxidation // Geomicrobiology Journal. — 2007. — V. 24.
9. Bratina B.J., Stevenson B.S., Green W.J., Schmidt T.M. Manganese reduction by microbes from oxic regions of lake Vanda (Antarctica) water column // Appl. Environ. Microbiol. — 1998. — V. 64, № 10.
10. Мартынова М.В. Формы нахождения марганца, их содержание и трансформация в пресноводных отложениях // Экологическая химия. — 2012. — № 21 (1).
11. Мартынова М.В. Обмен соединениями Mn между донными отложениями и водой 1. поток Mn из воды на дно // Водные ресурсы. — 2013. — Т. 40, № 6.