

**Всероссийский конкурс юных исследователей**

**окружающей среды (ЮИОС)**

номинация Экологический мониторинг

Исследовательская работа

**Изменение содержания тяжелых металлов в донных отложениях озера**

**Раифское (Волжско-Камский заповедник) во временном срезе**

Выполнил: учащийся 10 Б класса

МАОУ «Лицей №121 имени

Героя Советского Союза С.А. Ахтямова»

Советского района г. Казани

Мингалеев Артур Дамирович

Руководитель:

Шамаев Денис Евгеньевич

м.н.с. ИПЭН АН РТ

Педагог дополнительного образования

МБУДО "ЦДТ Танкодром" г. Казани

Казань 2020

## Оглавление

Введение .....	3
Обзор литературы.....	4
Тяжелые металлы в донных отложениях озер Волжско-Камского заповедника.....	5
Материалы и методы исследования .....	6
Результаты и их обсуждение .....	9
Список используемой литературы .....	18

## **Введение**

Одними из наиболее чувствительных природных объектов к воздействиям антропогенных и техногенных факторов являются поверхностные водные объекты и, в частности, озера. Донные отложения озера – сложная, многокомпонентная система, которая в зависимости от процессов внутри водоема, сорбционных свойств отложений, своего гранулометрического состава, а также свойств веществ, поступающих в водный объект, может быть накопителем химических веществ и источником вторичного загрязнения. Среди веществ, относящихся к опасным, попадающих в экосистему находится группа тяжелых металлов.

В этой связи была определена **цель работы** – исследовать уровень содержания тяжелых металлов в донных отложениях озера Раифское.

Для достижения цели нами были сформулированы следующие **задачи**:

1. Обобщить фондовые материалы, характеризующие динамику изменения содержания тяжелых металлов в донных отложениях озера Раифское.
2. Рассчитать коэффициенты загрязнения кислоторастворимыми формами тяжелых металлов (Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Zn, Cr и Mn) донных отложений озера Раифское.
3. Рассчитать коэффициенты загрязнения подвижными формами тяжелых металлов донных отложений озера Раифское.
4. Оценить степень загрязнения отложений металлами.

**Гипотеза:** учитывая высшую степень охраны окружающей среды в заповеднике, мы предположили, что донные отложения озера Раифское являются незагрязненными тяжелыми металлами.

**Экологическим риском** загрязнения тяжелыми металлами донных отложений **является** возможность вторичного загрязнения вод тяжелыми металлами, что может привести к вымиранию живых организмов непосредственно в водоеме, а также смежных системах.

## Обзор литературы

Донные отложения водных объектов отражают различные процессы (в том числе биологические, химические и физические), происходящие в водоеме и на территории его водосбора. Параметры донных отложений, а также их химический состав позволяют судить о состоянии водных экосистем в целом, поэтому оценка экологического состояния отложений является актуальной задачей. Учитывая, что донные отложения удерживают на длительный срок загрязняющие вещества, их можно считать индикаторами различного рода загрязнений.[16, 17]

Источники поступления тяжелых металлов могут быть как природного, так и техногенного происхождения. Главным природным источником тяжелых металлов являются породы и различные минералы (калиевые полевые шпаты, биотит, пироксены, минералы, содержащие щелочи, амфиболы, оливины и некоторые другие). Антропогенное же загрязнение связано с технологическими процессами в черной и цветной металлургии, сжиганием топлива, содержащего минералы-концентраты тяжелых металлов, а также со сточными водами предприятий по добыче руд цветных металлов. Также поступления больших количеств тяжелых металлов связано с внесением высоких доз различных удобрений и пестицидов, содержащих тяжелые металлы [1, 17].

Тяжелые металлы представляют собой группу загрязняющих веществ I-III классов опасности, подлежащих государственному экологическому контролю и мониторингу в различных объектах окружающей среды. Наибольшую экологическую опасность представляют условно подвижные соединения группы тяжелых металлов, так как они потенциально миграционно активны и более доступны для живых организмов.

Обогащение донных отложений различными соединениями тяжелых металлов происходит, в основном, во время погружения на дно взвешенных частиц и сорбции ими металлов из воды. В то же время, процессы миграции соединений тяжелых металлов может протекать и в обратную сторону, поэтому важность изучения процессов накопления веществ в донных отложениях водных объектов связана в том числе и с процессами вторичного загрязнения водной

среды [7, 8].

### **Тяжелые металлы в донных отложениях озер Волжско-Камского заповедника**

Исследование содержания и распределение кислоторастворимых и подвижных форм тяжелых металлов, выполненное коллективом авторов (Валиев и др., 2016) позволило выявить закономерности их распределения, преимущественно связанные с гранулометрическим составом донных отложений. Средние значения уровня содержания металлов в донных отложениях 8 водоемов, расположенных на территории Раифского участка заповедника представлены в таблице 1. Приведенные значения используются исследователями в качестве фоновых значений, для демонстрации техногенного вклада в загрязнение тяжелыми металлами объектов урбанизированных территорий [1].

Таблица 1. Содержание различных форм тяжелых металлов в донных отложениях озер Волжско-Камского Государственного природного биосферного заповедника (Валиев и др., 2016),

мг/кг

Формы тяжелых металлов	Cd	Pb	Co	Cu	Ni	Zn	Cr	Mn	Fe
Валовые	0.25	11.2	13.3	17.9	36.0	62.8	33.8	472.8	22528
Подвижные	0.12	1.1	0.43	1.2	1.5	4.1	0.55	177.3	206.5

## Материалы и методы исследования

Территория Волжско-Камского заповедника расположена в Республике Татарстан и состоит из двух участков: Раифский – в Зеленодольском и Саралинский – в Лаишевском районах. Поверхностные воды исследуемого нами Раифского участка Волжско–Камского государственного природного заповедника и его охранной зоны представлены р. Сумкой, ее притоком р. Сер-Булак и расположенными в их долинах озерами. Озеро Раифское расположено месте слияния этих рек. Поверхностные воды Раифского участка и его охранной зоны представляют собой единую гидросистему (рис. 1).

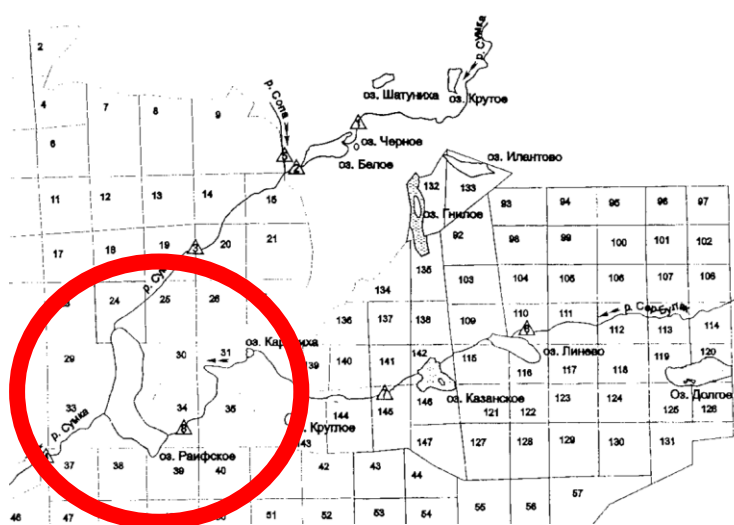


Рис. 1. Гидрологическая система Раифского участка ВКГПБЗ

Тайсиным установлено, что площадь и максимальная глубина озера Раифского интенсивно сокращаются в силу влияния эрозионной деятельности р. Сумки и ее небольшого притока – р. Сопы

(Тайсин, 1970). Отмечается что в периоды паводков эти водотоки несут значительные массы взвешенного материала, которые осаждаются в ложе водоема.

В 2012 году сотрудниками лаборатории биогеохимии ИПЭН АН РТ был отобран керн донных отложений (ГОСТ 17.1.5.01-80, РД52.24.609-99) мощностью 85 см (рис. 2). Учитывая среднюю скорость осадконакопления, 5 мм в год [7, 9] по полученным данным, возможно оценить воздействие на водоем, в частности загрязнение ТМ за 170 летний период.

В слоях донных отложений, разделенных по 5 сантиметров в лаборатории биогеохимии ИПЭН АН РТ, были определены потери при прокаливании (ППП) [5], гранулометрический состав (ГМС) [3], реакция среды [6], а также содержание кислоторастворимых [13], и подвижных форм [14] тяжелых металлов (Cd, Pb, Co, Cu, Ni, Zn, Cr и Mn) методом атомно-

абсорбционной спектроскопии.



Рис. 2. Слоистость донных отложений оз. Раифское

В 2019 году в Республике Татарстан были утверждены нормативы фоновое содержания кислоторастворимых и подвижных форм тяжелых металлов в донных отложениях водных объектов (табл. 2).

Согласно приложенной методике расчет коэффициент загрязнения донных отложений водных объектов тяжелыми металлами, в случае, когда содержание вещества превышает установленный верхний предел регионального фона, производится путем отношения фактической концентрации исследуемого элемента в пробе к установленному фоновому значению соответствующего класса (типа) донных отложений по формуле (1) [15].

$$K_3 = C_{TM} \div C_{\phi} \quad (1)$$

где  $C_{TM}$  - концентрации вещества в пробе донных отложений;  $C_{\phi}$  - фоновое значение

Классификация коэффициентов загрязнения установлена следующим образом:

- $K_3 < 3$  – умеренный;
- $3 \leq K_3 < 6$  – значительный;
- $K_3 \geq 6$  – высокий;

В случае, когда содержание загрязняющего вещества в пробе донных отложений не превышает верхний предел фоновое содержание, установленного для соответствующего класса (типа) донных отложений, донные отложения считаются незагрязненными [15].

Степень загрязнения ( $C_3$ ) определяется суммой полученных коэффициентов загрязнений исследуемого образца донных отложений. При этом градация  $C_3$  зависит от

количества определяемых загрязняющих веществ (N) [15].

Так образом, в нашем исследовании градация степени загрязнения следующая:

- $C_3 < 16$  – умеренная,
- $16 \leq C_3 < 32$  – значительная,
- $C_3 \geq 32$  – высокая степень загрязнения.

Таблица 2. Региональные нормативы фонового содержания тяжелых металлов (ТМ) в донных отложениях озер Республики Татарстан, мг/кг [15]

ТМ	Минеральные донные отложения, содержание органического вещества менее 30%				Органические донные отложения, содержание органического вещества более 30%	
	Содержание частиц <0.01 мм менее 30%		Содержание частиц <0.01 мм более 30%			
	Фон	Верхний предел	Фон	Верхний предел	Фон	Верхний предел
Кислоторастворимые формы						
Cd	0.22	0.41	0.34	0.62	0.42	0.66
Pb	7.0	10.9	18.0	25.2	12.5	21.3
Co	6.8	10.6	9.9	13.8	6.7	11.0
Cu	8.3	15.3	27.9	37.4	21.8	30.0
Ni	21.3	37.1	35.6	45.7	25.3	32.6
Zn	23.6	41.2	77.1	103.2	53.0	94.4
Cr	9.5	15.9	30.3	39.8	17.2	22.8
Mn	203.3	407.3	613.0	773.5	503.8	683.7
Подвижные формы						
Cd	0.06	0.12	0.23	0.38	0.12	0.32
Pb	1.90	3.99	5.15	7.34	3.82	7.41
Co	0.24	0.43	0.58	0.81	0.55	0.71
Cu	0.51	1.11	1.46	3.27	0.52	1.10
Ni	0.64	1.09	2.02	3.31	1.23	2.98
Zn	2.33	8.02	6.49	19.36	6.35	20.46
Cr	0.45	0.74	0.68	1.04	0.44	1.11
Mn	40.7	97.4	266.3	350.6	233.2	362.0

## Результаты и их обсуждение

Раифское озеро достаточно хорошо изучено как в гидрохимическом, так и в гидробиологическом плане, однако ранее оценить степень загрязнения донных различными формами тяжелых металлов по единой методике было невозможно [10-12].

В отложениях озера Раифское с увеличением глубины слоев происходит их уплотнение и увеличение влажности (рис. 3). В то же время определенные показатели потерь при прокаливании, по которым оценивается содержание органических веществ в седиментах и содержание пелитовой фракции (<0.01 мм) в процентах (табл.3) уменьшается.

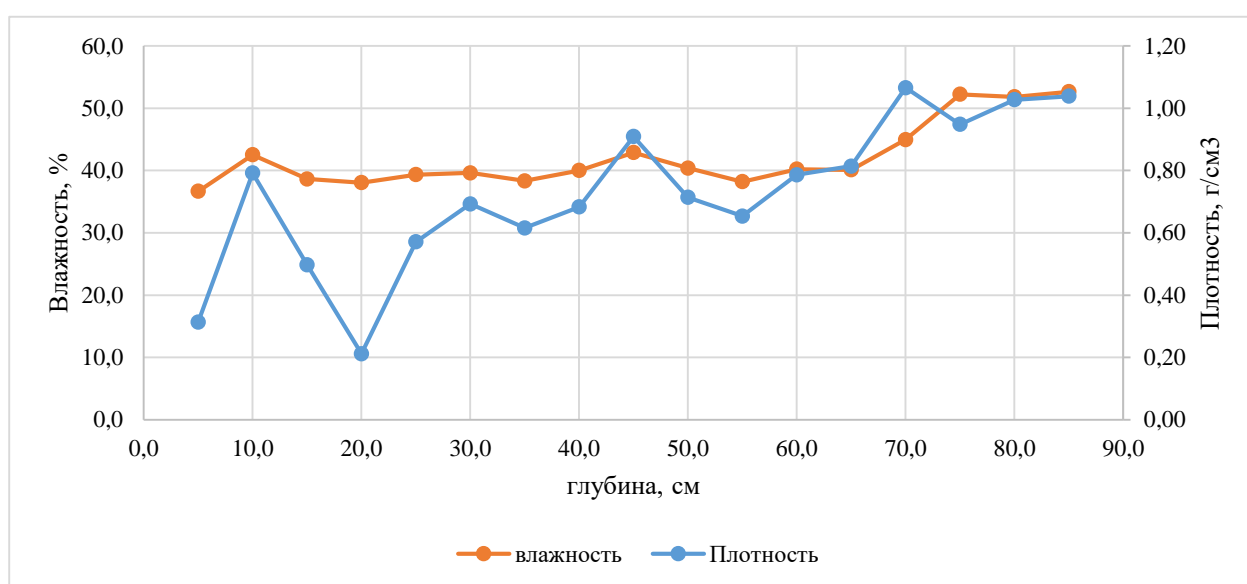


Рис. 3. Изменение влажности и плотности образцов донных отложений

Согласно имеющимся данным, донные отложения озера Раифское соответствуют минеральным отложениям, с долей пелитовой фракции более 30%.

Таблица 3. Гранулометрический состав и потери при прокаливании в колонке донных отложений оз. Раифское по слоям кратным 5 см

Слой, см	0 - 5	5-10	10-15	15-20	20-25	25-30	30-35	35-40	40-45	45-50	50-55	55-60	60-65	65-70	70-75	75-80	80-85
ППП, %	11.5	10.6	9.9	9.9	10.3	10.1	8.8	7.8	9.2	8.9	6.7	7.5	5.7	7.3	6.6	5.6	6.6

<0.01, %	80.5		39.8		73.5		73.0		65.9		63.3		58.3		48.2		47.8
-------------	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------	--	------

Таким образом, для расчета коэффициентов загрязнения, и в дальнейшем, степени загрязнения используются, например, для никеля верхний предел 45.7 мг/кг, и фоновое содержание 35.6 мг/кг.

Коэффициенты загрязнения и степень загрязнения кислоторастворимыми формами донных отложений озера Раифское представлены в таблице 3. Мы видим, что в период с 1842 по 1882 год отложения озера Раифское не были загрязнены тяжелыми металлами. Содержание кадмия, свинца, меди и марганца не превышают установленный региональный фон.

Загрязнение кобальтом и никелем датируется 1882-1892 гг. С 1932 г. водоем загрязняется соединениями хрома. Соединения цинка превышают региональный фон с 1992 г (табл. 4).

Таблица 4. Коэффициенты загрязнения ( $K_3$ ) и степень загрязнения ( $C_3$ ) тяжелыми металлами донных отложений озера Раифское

Слой, см	Год	Cd	Pb	Co	Cu	Ni	Zn	Cr	Mn	$C_3$
80-85	1842-1852									
75-80	1852-1862									
70-75	1862-1872									
65-70	1872-1882									
60-65	1882-1892			1.5		1.4				2.9
55-60	1892-1902			1.4		1.3				2.7
50-55	1902-1912			1.5		1.4				2.9
45-50	1912-1922			1.7		1.5				3.1
40-45	1922-1932			1.6		1.5				3.0

35-40	1932-1942			1.7		1.6		1.4		4.7
30-35	1942-1950			1.8		1.6		1.3		4.7
25-30	1952-1962			1.9		1.7		1.4		5.0
20-25	1962-1972			1.9		1.7		1.4		4.9
15-20	1972-1982			1.5		1.6				3.1
10-15	1982-1992			1.6		1.6		1.3		4.5
5-10	1992-2002			1.6		1.8	1.4	1.4		6.3
0 - 5	2002-2012			1.8		1.7	1.6	1.4		6.5

Мы предполагаем, что загрязнение кобальтом и никелем с 1880 годов связано с кустарными предприятиями, расположенными выше по течению от озера Раифское.

Степень загрязнения с 80 годов XIX века установлена на умеренном уровне (не превышает 16). На рисунке 4 представлена диаграмма распределения степени загрязнения в слоях донных отложений озера Раифское. Мы видим, что степень загрязнения имеет тенденцию к увеличению. После образования ВКГПБЗ в 1960 году, мы наблюдаем снижение загрязнения ТМ донных отложений, однако, в последующем загрязнение снова увеличивается.

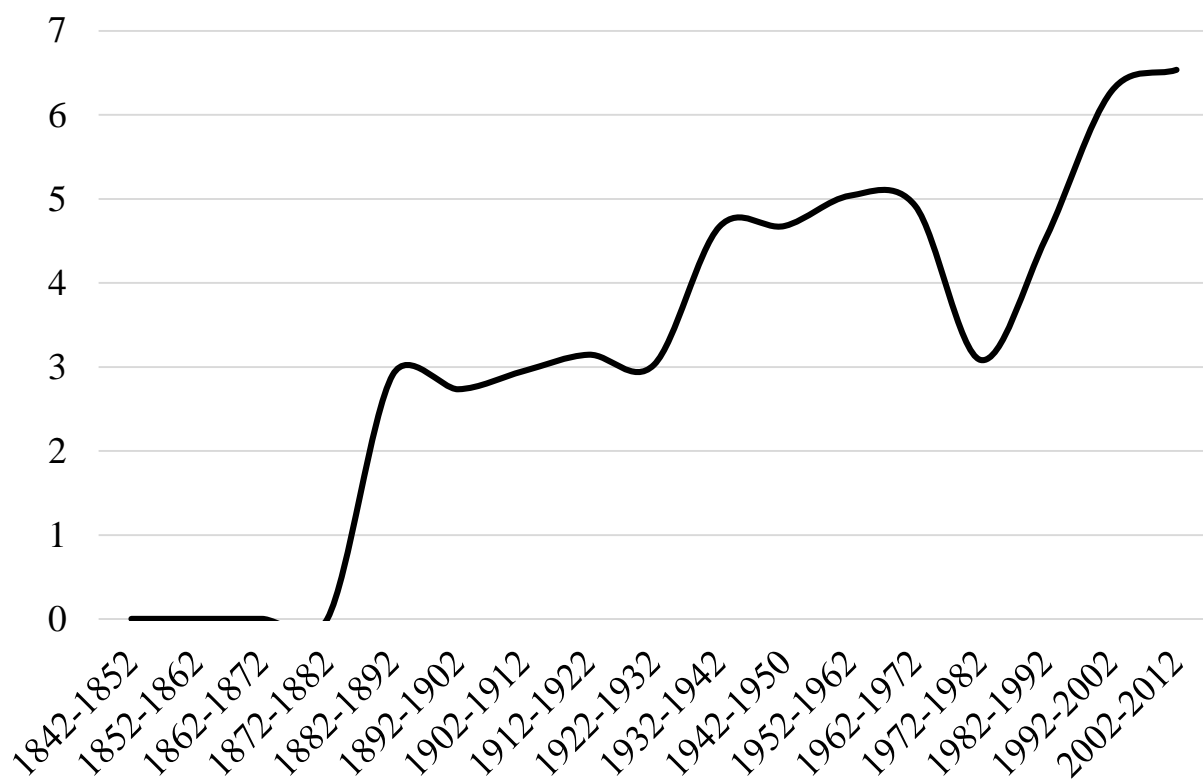


Рис. 4. Степень загрязнения кислоторастворимыми формами тяжелых металлов донных отложений оз. Раифское

На рисунке 5 представлено распределение кадмия и меди в колонке донных отложений.

Кадмий практически не превышает значения регионального фона, в то время как медь в 1932 г. перешла порог фона и находится с этого времени в диапазоне между фоном и его верхним пределом. Отмечена тенденция увеличения содержания меди к современным отложениям.

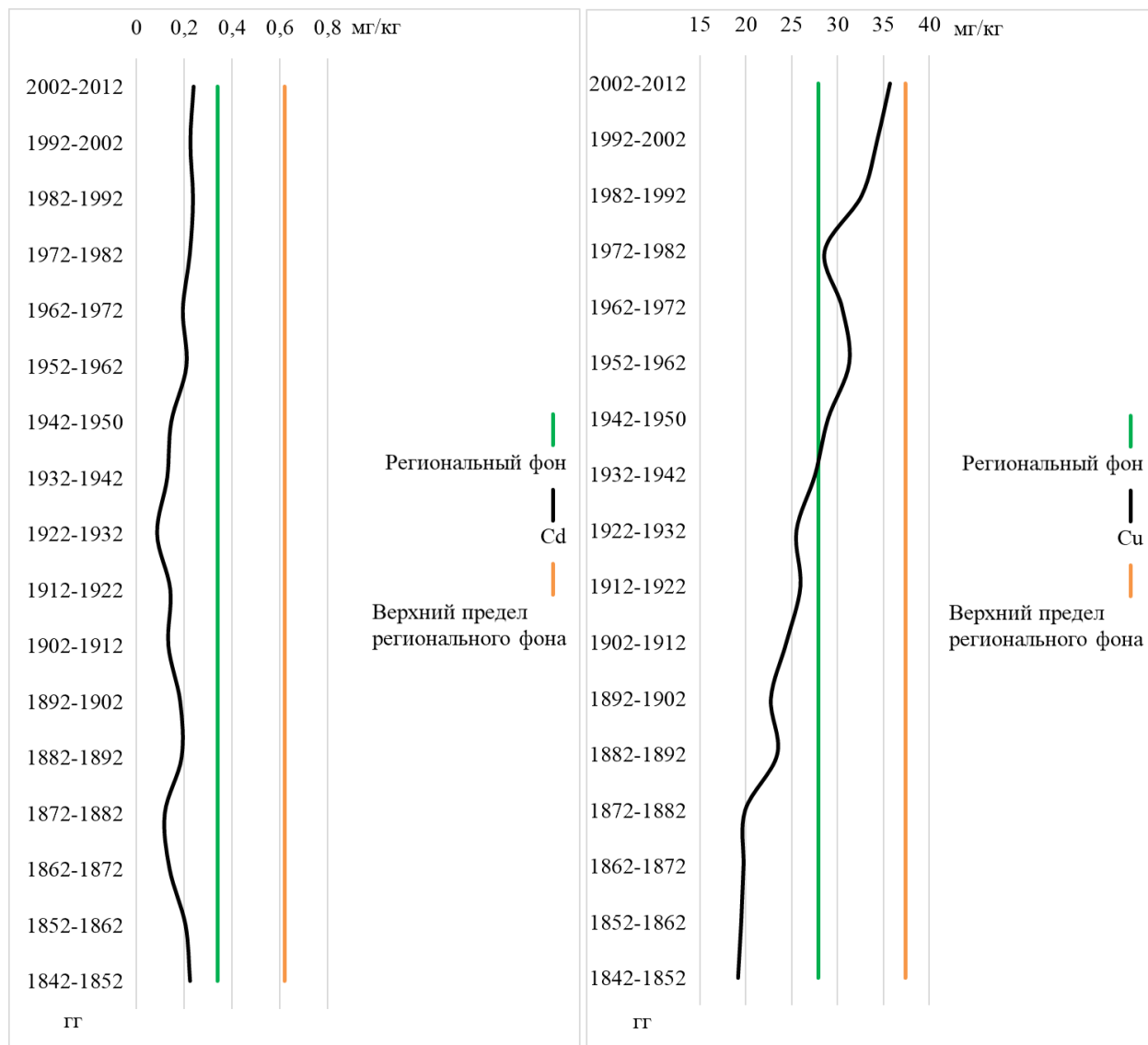


Рис. 5. Распределение кислоторастворимых форм кадмия и меди в колонке донных отложений озера Раифское

Нами установлено, что донные отложения озера Раифское не загрязнены подвижными, более опасными формами тяжелых металлов, за исключением хрома в поверхностном слое (0-5 см), соответствующему временному интервалу 2002-2012 гг. Коэффициент загрязнения подвижными формами хрома 1.6 соответствует умеренной степени загрязнения.

На рисунке 6 представлены диаграммы распределения кобальта и никеля. Наблюдается

динамика увеличения содержания подвижных форм тяжелых металлов (за исключением марганца) к современным отложениям.

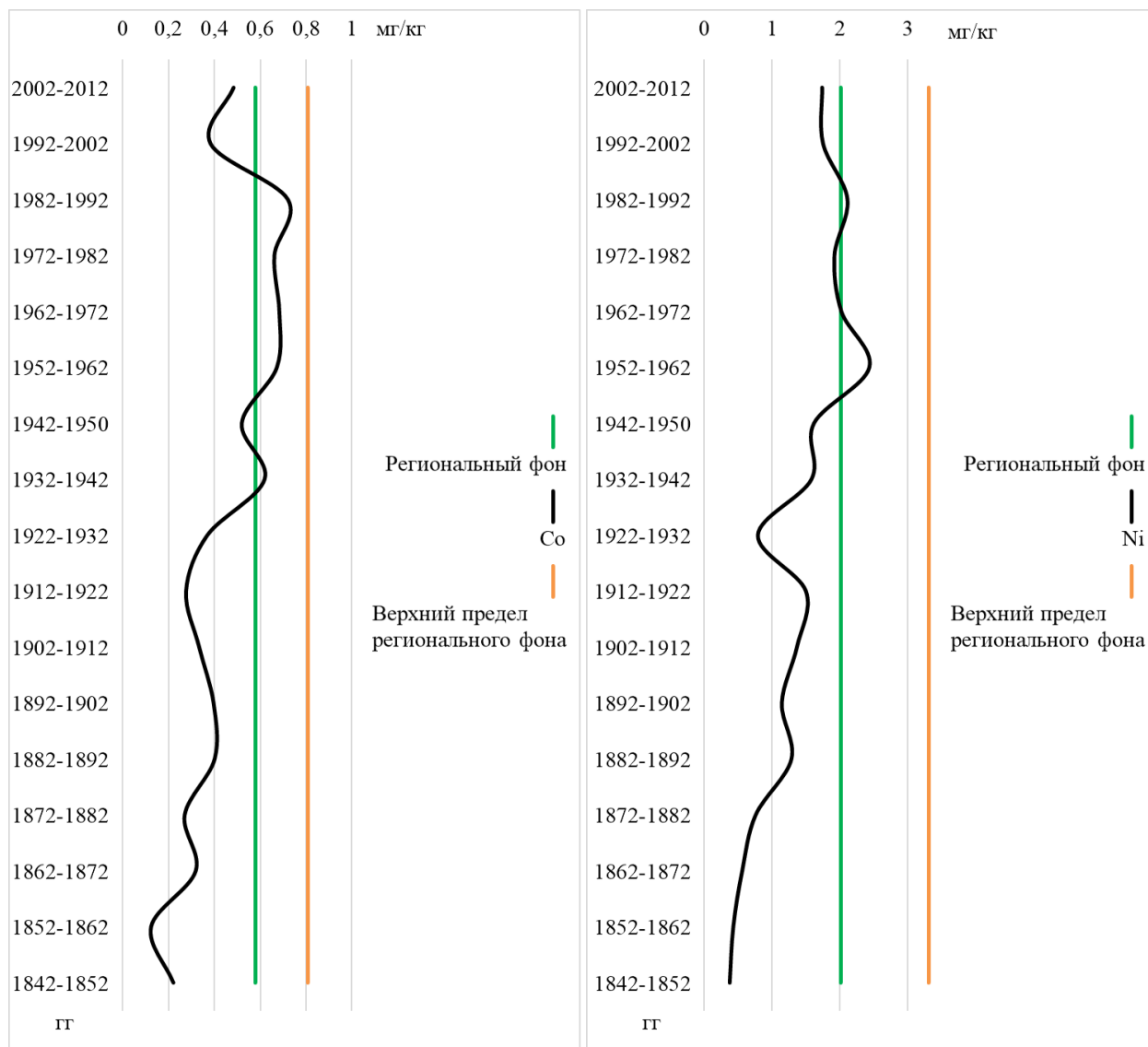


Рис. 6. Распределение подвижных форм кобальта и никеля в донных отложениях озера Раифское

Тенденция к увеличению подвижных форм тяжелых металлов может быть объяснена смещением водородного показателя в сторону кислой среды [12]. На рисунке 7 продемонстрирован уровень рНв слоях отложений озера Раифское.

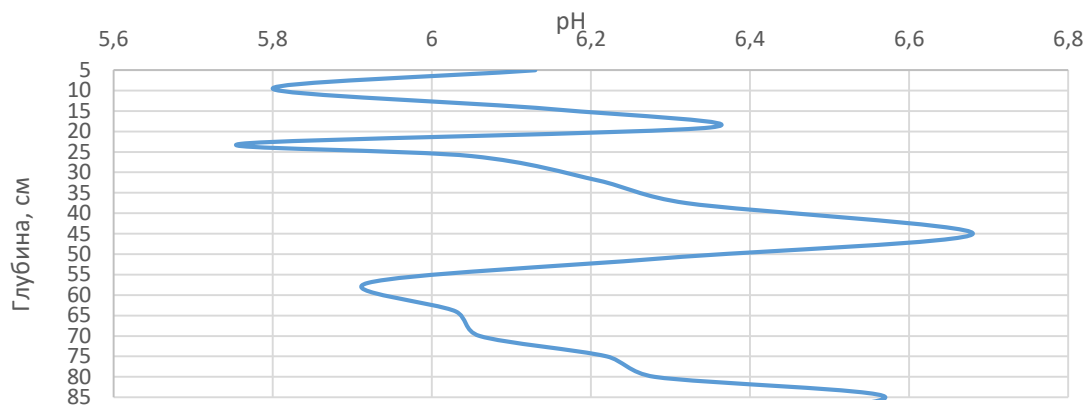


Рис. 7. Изменение реакции среды в донных отложениях озера Раифское

При сравнении полученных количественных данных тяжелых металлов в поверхностном слое (0-5 см) (табл.5) со средними значениями содержания металлов в отложениях водоемов Волжско-Камского заповедника мы видим, что кислоторастворимые формы свинца, кобальта, меди, никеля, цинка, хрома и железа в отложениях оз. Раифское достоверно превышают «среднее» по заповеднику. В то же время, загрязнение установлено только для Co, Ni, Zni Cr.

Таблица 5. Содержание тяжелых металлов в донных отложениях

	Cd	Pb	Co	Cu	Ni	Zn	Cr	Mn	Fe
Кислоторастворимые формы, мг/кг									
Озера ВКГПБЗ [1]	0.25	11.2	13.3	17.9	36.0	62.8	33.8	472.8	22528
Озеро Раифское (0-5 см)	0.24	<b>15.0</b>	<b>18.3</b>	<b>35.7</b>	<b>59.6</b>	<b>124.2</b>	<b>42.4</b>	343.2	<b>51030</b>
Кратность превышения*		1.3	1.4	2.0	1.7	2.0	1.3		2.3
Коэффициент загрязнения			1.8		1.7	1.6	1.4		
Подвижные формы, мг/кг									
Озера ВКГПБЗ [1]	0.12	1.1	0.43	1.2	1.5	4.1	0.55	177.3	206.5
Озеро Раифское (0-5 см)	0.16	0.8	0.49	1.4	1.7	3.1	<b>1.09</b>	<b>233.1</b>	<b>248.5</b>
Кратность превышения*							2.0	1.3	1.2
Коэффициент загрязнения							1.6		

Полужирным отмечены концентрации металлов, превышающие средние значения для водоемов ВКГПБЗ (Валиев и др., 2016).

\* рассчитана для металлов достоверно превышающих среднее значение водоемов ВКГПБЗ

В то же время, отмечаем достоверное превышение содержания подвижных соединений хрома, марганца и железа в поверхностных отложениях озера Раифское. Степень загрязнения установлена только для подвижных форм Cr (1.6).

## **Выводы**

1. Донные отложения заповедного озера Раифское загрязнены тяжелыми металлами.

2. Величины коэффициентов загрязнения кислоторастворимыми формами тяжелых металлов донных отложений озера Раифское свидетельствуют об умеренном загрязнении водоема.

3. Коэффициенты загрязнения подвижными формами тяжелых металлов донных отложений озера Раифское свидетельствуют об умеренном загрязнении водоема соединениями хрома.

4. Степень загрязнения тяжелыми металлами донных отложений установлена на умеренном уровне начиная с 1882 года по 2012 с тенденцией на увеличение загрязнения к современности.

## Список используемой литературы

1. Валиев В. С., Иванов Д. В., Зиганшин И. И., Шамаев Д. Е., Маланин В. В., Марасов А. А. Анализ распределения форм металлов в донных отложениях озер природных и урбанизированных территорий Республики Татарстан // Труды Карельского научного центра РАН. Сер. Лимнология. 2016. №9. С. 57–67.
2. Валиев В.С., Иванов Д.В., Шагидуллин Р.Р. Метод комплексной оценки загрязненности донных отложений // Труды Карельского научного центра РАН. №9. Сер. Лимнология. Океанология. 2019. С. 51-59
3. ГОСТ 12536-2014. Грунты. Методы лабораторного определения гранулометрического (зернового) и микроагрегатного состава.
4. ГОСТ 17.1.5.01-80. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность.
5. ГОСТ 26213-91. Почвы. Методы определения органического вещества.
6. ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки.
7. Зиганшин И.И. Донные отложения озер Республики Татарстан: Автореф. дис. ... канд. геогр. наук.- Ярославль, 2005.- 24 с.
8. Иванов А.А. Основы геологии и методика поисков, разведки и оценки месторождений минеральных солей. - Москва :Госгеолиздат, 1953. - 204 с.
9. Иванов Д.В., Зиганшин И.И. Характеристика осадконакопления в озерах Республики Татарстан // Двадцать первое пленарное межвузовское совещание по проблеме эрозионных, русловых и устьевых процессов.- Чебоксары, 2006.- С.115-116.
10. Калимуллина С.Н., Муратов С.Р., Григорьян Б.Р., Галиева Н.Н. Металлы-загрязнители в воде и донных отложениях озер Волжско-Камского заповедника (Раифский участок) // Экологические проблемы Волги / Тез. докл. регион. конф.- Саратов, 1989.- С.53-54

11. Котов Ю.С., Мингазова Н.М., Сайфуллин Р.Р. и др. Содержание тяжелых металлов в различных компонентах водных экосистем Волжско-Камского государственного заповедника (ВКГЗ) // Эколого-токсикологическая характеристика г. Казани и пригородной зоны. - Казань: Изд-во КГУ, 1991.- С.3-24.
12. Николаева Р.В. Накопление кальция в современных озерных отложениях (на примере Марийской и Татарской АССР) // Накопление веществ в озерах.- М.: Наука, 1964.- С.78-101.
13. РД 52.18.191-89. Методика выполнения измерений массовой доли кислоторастворимых форм металлов (меди, свинца, цинка, никеля, кадмия) в пробах почвы атомно-абсорбционным анализом.
14. РД 52.24.609-99. Организация и проведение наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях.
15. Региональные нормативы «Фоновое содержание тяжелых металлов в донных отложениях поверхностных водных объектов Республики Татарстан» (утв. Приказом Министерства экологии и природных ресурсов РТ от 27.03.2019 г.)
16. Тайсин А.С. Вопросы борьбы с эрозией в бассейне р.Сумка // Ученые записки КГПИ. Вопросы географии и геологии.- 1970. Сб.5, вып.81.- С.22-27.
17. Чуйко Е.В., Попова О.В. Накопление тяжелых металлов в донных отложениях западной части северного Каспия // Юг России: экология, развитие. 2013. №1. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/nakoplenie-tyazhelyh-metallov-v-donnyh-otlozheniyah-zapadnoy-chasti-severnogo-kaspiya> (дата обращения: 17.09.2019).