

# ОБ ОБМЕНЕ МАРГАНЦЕМ НА ГРАНИЦЕ ВОДА — ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ В МОЖАЙСКОМ ВОДОХРАНИЛИЩЕ

## EXCHANGE OF MANGANESE AT THE «WATER — BOTTOM SEDIMENTS» BOUNDARY OF MOZHAISK RESERVOIR

Содержание Мп в водных экосистемах во многом определяется интенсивностью обменных процессов на границе вода — донные отложения (ДО), зависящей от стратифицированности водной толщи, концентрации кислорода и органических веществ, деятельности микроорганизмов.

Цель работы — оценка потоков Мп на границе «вода — ДО» при разной гидрологической структуре Можайского вдхр. в летний период.

Информационная основа исследования — результаты квазисинхронных гидролого-гидрохимических и грунтовых съемок, проведенных в безледный период 2011 и 2012 гг. Натурные эксперименты для оценки величины потоков марганца на границе «вода — ДО» выполнялись по методу трубок Романенко-Кузнецова.

В период проведения исследований наблюдались изменения гидрологической структуры водохранилища и разная устойчивость водной толщи ( $E_{cp}$ ). Все данные были поделены на 3 группы: при отсутствии однородного гипolimниона, что обусловило высокую устойчивость придонного слоя воды к перемешиванию; в присутствии однородного гипolimниона со средней устойчивостью вод  $E_{cp} < 13 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-2}$  и  $E_{cp} > 13 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-2}$ . Диапазон концентраций Мп в придонной воде составил от 0,01 мг/л (при гомотермии) до 1,27 (при сильной стратификация водной толщи).

Анализ результатов показал, что увеличение толщины однородного гипolimниона приводит к росту выхода растворенного Мп из грунтов. При расположении пикноклина вблизи дна в придонном слое воды значительно увеличивалась концентрация Мп, которая была тем выше, чем больше содержалось органических веществ в ДО. Поступление растворенного марганца из ДО даже при аноксидных условиях снижалось с ростом его концентрации в придонной воде. Заметный вклад в процесс обмена соединениями Мп между водой и грунтами вносят населяющие их бактерии, переводящие растворимый марганец в нерастворимые формы.

**Ключевые слова:** марганец, обмен с донными отложениями, гидрологическая структура, пикноклин

---

The content of Mn in aquatic ecosystems is largely determined by the intensity of exchange processes at the water — bottom sediments boundary, depending on the water column stratification, oxygen and organic matter concentration, microorganism activity.

The aim of this work was to estimate the «water-bottom sediment» boundary Mn fluxes at the different hydrological structure of the Mozhaisk reservoir during the summer.

Information of the study based on the hydrological, hydrochemical and bottom sediment survey carried out in ice-free period 2011 and 2012. The manganese fluxes at the «water-bottom sediments» boundary were estimated by the Romanenko-Kuznetsov tubes method.

During the studies there were observed the changes of the reservoir hydrological structure and the different water column stability ( $E_{cp}$ ). All the data were divided into 3 groups: in the absence of a homogeneous hypolimnion, which led to high stability of the near-bottom water layer to mixing; in the presence of a homogeneous hypolimnion with different water column stability  $E_{cp} < 13 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-2}$ , and  $E_{cp} > 13 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-2}$ . The concentrations of Mn in the bottom water ranged from 0.01 mg/l (by homothermy) to 1.27 mg/l (by a strong stratification of the water column).

Analysis of the results showed that increasing the homogeneous hypolimnion thickness leads to increased release of dissolved Mn from the bottom sediments. When the pycnocline location was close to the bottom the near-bottom concentration of Mn was significantly increased, and it was the higher the more organic matter content in bottom sediments. The release of dissolved manganese from bottom sediments was decreased with increasing Mn concentration in the bottom water even under anoxic conditions. A significant contribution to the process of exchange of Mn compounds between water and bottom sediments make their living bacteria, which transform dissolved manganese to insoluble forms.

**Keywords:** manganese, exchange with bottom sediments, hydrological structure pycnocline

---

Л.Е. Ефимова\*, кандидат географических наук, старший научный сотрудник кафедры гидрологии суши географического факультета, ГОУ ВПО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Д.В. Ломова, кандидат географических наук, научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

**Е.Р. Кременецкая**, кандидат географических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

**Е.В. Терская**, научный сотрудник географического факультета, ГОУ ВПО Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

**Г.Н. Вишневская**, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт водных проблем Российской академии наук

---

**L.E. Efimova\***, PhD in Geographical Sciences, Senior Research Scientist, Department of Hydrology, Faculty of Geography of land, Lomonosov Moscow State University

**D.V. Lomova**, PhD in Geographical Sciences, Research Scientist, Institute of Water Problems of the Russian Academy of Sciences

**E.R. Kremenetskaya**, PhD in Geographical Sciences, Senior Research Scientist, Institute of Water Problems of the Russian Academy of Sciences

**E.V. Terskaya**, Research Scientist, Geography Faculty, Lomonosov Moscow State University

**G.N. Vichnevskaya**, PhD in Physical and Mathematical Sciences, Senior Research Scientist, Institute of Water Problems of the Russian Academy of Sciences

---

\*Адрес для корреспонденции: ef\_river@mail.ru

---

Л.Е. Ефимова и др. // № 2 февраль 2017. с. 80–87.

## Введение

Соединения Mn играют важную, но неоднозначную роль в водных экосистемах. При низких концентрациях марганец стимулирует фотосинтез и защищает клетки от свободных радикалов, высокие его концентрации задерживают рост водорослей [1]. Соединения Mn накапливаются в донных отложениях (ДО), откуда при определенных условиях они могут вновь попадать в водную толщу. Величина потока растворенных соединений марганца со дна в воду зависит от факторов, формирующих свойства окружающей среды, к которым относятся геохимическое фокусирование соединений Mn в ходе осадконакопления, концентрация кислорода ( $O_2$ ) в придонной воде, поток органического углерода ( $C_{орг}$ ) на дно, содержание органических веществ (ОВ) в ДО и т.д. [2]. В условиях аноксии происходит восстановление труднорастворимых соединений марганца (IV) до относительно хорошо растворимых соединений марганца (II). В результате формируются диффузионные потоки элемента, направленные из ДО в водную толщу, обуславливающие повышение его концентрации в придонной воде.

Кроме того, на обмен растворенным Mn на границе вода — дно оказывают влияние присутствующие в ДО микроорганизмы [3], которые переводят растворенные в воде соединения Mn в нерастворимую форму.

Содержание  $O_2$  в придонной воде и поток  $C_{орг}$  в ДО в летний период во многом зависят от стратифицированности водной толщи — в изолированном гипolimнии происходит истоще-

ние растворенного  $O_2$ , устойчивый пикноклин затрудняет осаждение образованного в зоне фотосинтеза автохтонного ОВ, препятствуя турбулентному обмену между слоями воды. Внутри изолированного однородного гипolimния возможен турбулентный обмен, и поступающее из ДО вещество может быстро распространяться по всему объему гипolimния. Поэтому целью данной работы стало исследование потоков Mn на границе «вода — ДО» при разной стратификации водной толщи.

## Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследований было выбрано Можайское вдхр. — относительно глубоководный водоем долинного типа с продольной асимметрией ложа. В нем наблюдается устойчивая стратификация водной толщи на протяжении большей части летнего периода, свойственная глубоководным водохранилищам со слабым водообменом [4].

Можайское вдхр., созданное в 1960 г., расположено на прямолинейном участке долины р. Москвы в 62 км от ее истока. Протяженность водохранилища — 28 км; площадь при нормальном подпорном уровне (НПУ) 30,7 км<sup>2</sup>; объем 0,24 км<sup>3</sup>; максимальная его глубина 22 м, средняя 8 м; максимальная ширина 2,6 км, средняя 1,1 км; средний размах колебаний уровня воды в течение годового цикла 6 м, средний годовой коэффициент условного водообмена Можайского вдхр. равен 1,8 год<sup>-1</sup> [5].

Почти 70 % площади дна при НПУ занято алевритово-пелитовыми отложениями, ко-

торые в русловой ложбине представлены серыми илами, на пойменных участках — опесчаненными илами [6].

В илах Можайского вдхр. основными источниками Мп являются поверхностный сток и береговая морена. В пресноводных отложениях марганец находится, в основном, в форме  $MnO_2$ . Среднее содержание Мп в илах Можайского вдхр. в середине 70-х годов прошлого столетия (т.е. около 40 лет назад) составляло 8,1 мг/г. Содержание растворенного Мп в придонной воде летом изменялось от 1 до 16 мг/л [7].

Изучение характеристик Можайского вдхр. основывалось на данных квазисинхронных гидролого-гидрохимических и грунтовых съемок, проведенных в безледный период 2011 и 2012 гг. Летом 2012 г. в средней части водохранилища была также установлена седиментационная станция. Ловушки располагались на глубинах 4, 8, 12 и 13 м. В осадке ловушек была выполнена оценка содержания марганца.

Выбор станций, включенных в съемку, обеспечивал освещение данными, характеризующими илы русловой ложбины всех трех районов водохранилища: верхний (ст. Горки (37,9 км от плотины), Поздняково (31,7 км от плотины); средний (ст. Троица (25,2 км), Красновидово (17,3 км)) и нижний (ст. Горошковский о-в (10,9 км), Плотина (0,7 км) (рис. 1)). В Красновидовском плесе дополнительно были назначены станции на пойме и надпойменной террасе. Комплекс работ, проводимых на станциях, включал измерения прозрачности воды (диском Секки), температуры и электропроводности воды (с помощью термокондуктометра YSI-85), отбор

проб воды для определения растворенного кислорода, отбор придонной воды для определения Мп, отбор грунтов для постановки экспериментов по оценке потоков Мп на границе раздела «вода — ДО» (при помощи дночерпателя ДА-3). Кроме того, отбирался верхний 0-2 см слой грунта для определения содержания в нем марганца и ОВ.

Определение содержания растворенного в воде кислорода проводилось стандартным методом Винклера. Содержание органики определялось по потерям веса при прокаливании [8].

Содержание растворенного марганца в отобранных пробах воды определялось атомно-абсорбционным методом (термическая атомизация) после фильтрации через мембранный фильтр ( $d=0,45$  мкм) и добавлении азотной кислотой марки осч [9]. Ввиду того, что мы не проводили раздельное определение растворимых соединений Мп, речь идет об общем содержании растворенного в воде марганца.

Оценка величины потоков Мп на границе «вода — ДО» проводилась по методу трубок Романенко-Кузнецова [10]. В извлеченный дночерпателем керн грунта ввинчивающим движением, чтобы, по возможности, меньше нарушить структуру верхнего слоя отложений, вводилась стеклянная трубка диаметром 3,5 см и высотой 40 см. Сверху трубка закрывалась притертой пробкой и вынималась из дночерпателя вместе с образцом грунта и слоем придонной воды над ним. Снизу трубка закрывалась резиновой пробкой. В таком виде пробы доставлялись в лабораторию, где вода над илом из стеклянной трубки осторожно сливалась си-

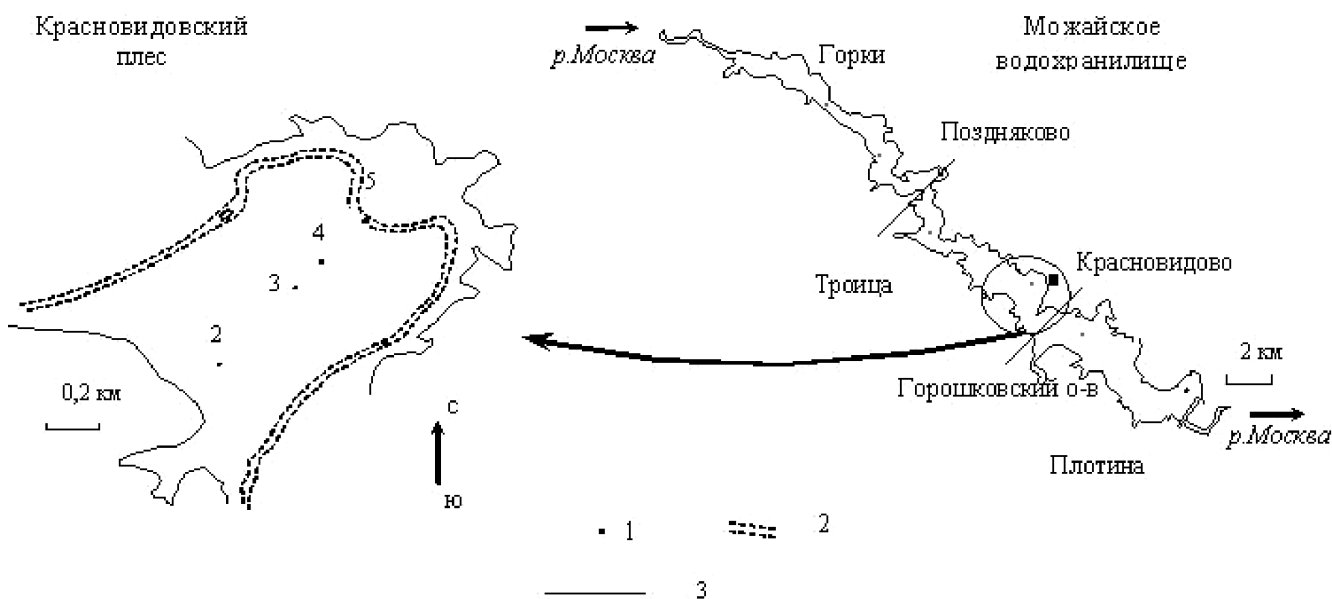


Рис. 1. Схема расположения пунктов наблюдения: 1 — место расположения станции наблюдения и её номер; 2 — затопленное русло р. Москвы; 3 — границы районов.

фоном. Трубка заливалась под пробку заранее отобранной на станции одновременно с пробой грунта водой придонного горизонта, предварительно отстоянной. Ею заливалась и «холостая» трубка без ила. Все трубки помещались в темные мешочки и ставились на экспозицию. В конце опыта столб воды над илом осторожно перемешивали, чтобы выровнять содержание Мп в трубке. Затем воду из трубок сливали сифоном, фильтровали и консервировали по той же методике, что и в пробах воды, после чего определяли концентрацию растворенного Мп атомно-абсорбционным методом [9].

В трубках измеряли также содержание  $O_2$ .

Потоки Мп с  $1 \text{ м}^2$  площади дна за сутки определялись по формуле:

$$R=240(C_{\text{тр}} - C_{\text{тро}})l/t,$$

где  $R$  — поток изучаемого элемента на границе раздела «вода — ДО»,  $\text{мг}/\text{м}^2 \text{ сут}$ ;  $C_{\text{тр}}$  и  $C_{\text{тро}}$  — содержание изучаемого элемента в трубке с илом и холостой трубке,  $\text{мг}/\text{л}$ ;  $l$  — высота столба воды над илом,  $\text{см}$ ;  $t$  — время экспозиции, ч.

## Результаты и их обсуждение

28-29.06.11 водохранилище было сильно стратифицировано. Средний по вертикали градиент температур по всему водохранилищу  $(dT/dz)_{\text{ср}}$  превышал  $0,9 \text{ }^\circ\text{C}/\text{м}$ . Слой температурного скачка располагался практически от поверхности водоема до глубины 10-11 м, т.е. однородный гипolimнион с толщиной более 3 м наблюдался только в нижнем районе водохранилища. Содержание  $O_2$  в придонном слое в верхнем и среднем районах водохранилища был менее  $1 \text{ мг}/\text{л}$  и лишь в нижнем районе был немного более  $1 \text{ мг}/\text{л}$ .

Содержание растворенного Мп в придонной воде снижалось от  $1,27 \text{ мг}/\text{л}$  в верховьях водохранилища до  $0,452\text{--}0,63 \text{ мг}/\text{л}$  в нижнем районе.

Выход Мп изменялся от  $-3,2$  до  $-49 \text{ мг Мп}/\text{м}^2 \text{ сут}$  в верхнем и среднем районах (где практически отсутствовал гипolimнион) до  $63\text{--}85 \text{ мг Мп}/\text{м}^2 \text{ сут}$  в нижнем районе.

На поперечном разрезе в средней части водохранилища 24.06.11 содержание Мп в придонной воде увеличивалось от  $0,24$  на станции глубиной  $5 \text{ м}$  до  $0,72\text{--}0,74 \text{ мг}/\text{л}$  на станциях с глубинами более  $11 \text{ м}$ . Выход Мп в целом увеличивался с глубиной от  $14,5$  на мелководной станции до  $27,7 \text{ мг Мп}/\text{м}^2 \text{ сут}$  в русловой ложбине, за исключением пойменной станции, на которой пикноклин достигал дна и наблюдался небольшой ( $16 \text{ мг Мп}/\text{м}^2 \text{ сут}$ ) поток Мп в ДО.

27.06.12 наблюдалась более сложная гидрологическая структура водоема. При  $(dT/dz)_{\text{ср}}$   $0,4\text{--}0,6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{м}$  на глубоких станциях отмечалось до трех слоев скачка температуры с градиентами более  $1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{м}$ . Перемешанный эпилимнион располагался до глубины  $3\text{--}5 \text{ м}$ . Толщина однородного гипolimниона изменялась от  $3,5$  до

$8 \text{ м}$ . Содержание  $O_2$  в придонной воде увеличивалось к плотине от  $0,5$  до  $2,1 \text{ мг}/\text{л}$ .

Содержание Мп в придонной воде колебалось от  $0,23$  до  $0,52 \text{ мг}/\text{л}$ . Выход Мп из ДО по водохранилищу изменялся от  $45$  до  $54 \text{ мг Мп}/\text{м}^2 \text{ сут}$ , и лишь в верховьях наблюдался слабый ( $5,3 \text{ мг}/\text{м}^2 \text{ сут}$ ) поток Мп из воды в ДО.

На поперечном разрезе в средней части водохранилища содержание Мп в придонной воде увеличивалось от  $0,01$  на пойме до  $0,43 \text{ мг}/\text{л}$  в русловой части. Выход Мп изменялся от  $11\text{--}15 \text{ мг}/\text{м}^2 \text{ сут}$  на станциях с глубинами менее  $10 \text{ м}$  до  $44\text{--}69 \text{ мг}/\text{м}^2 \text{ сут}$  на глубинах более  $11 \text{ м}$ .

26.09.11 по всему водохранилищу наблюдалась гомотермия, кроме приплотинного района, где на глубине  $13\text{--}14 \text{ м}$  располагался слой скачка температур с градиентом  $3,8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{м}$ . Содержание  $O_2$  в придонной воде снижалось от верховьев к плотине от  $8,6$  до  $5,4 \text{ мг}/\text{л}$ . Содержание Мп в придонной воде по всему водохранилищу составляло не более  $0,01 \text{ мг}/\text{л}$ , за исключением станции у плотины, где оно достигало  $0,84 \text{ мг}/\text{л}$ . Выход Мп по всему водохранилищу был около  $0$  ( $-2,4\text{--}1 \text{ мг Мп}/\text{м}^2 \text{ сут}$ ), а у плотины наблюдался поток Мп в ДО величиной  $155 \text{ мг Мп}/\text{м}^2 \text{ сут}$ .

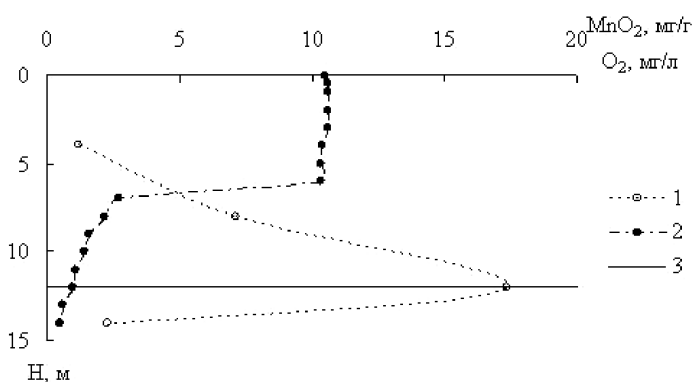
Содержание  $\text{MnO}_2$  в верхнем слое ДО русловой ложбины Можайского вдхр. летом 2012 г. изменялось от  $1,4$  до  $2,95 \text{ мг}/\text{г}$  (в среднем  $2,15 \text{ мг}/\text{г}$ ), что в  $3,7$  раза меньше, чем было в 70-х гг. Этим, по-видимому, и объясняются значительно более низкие полученные нами концентрации растворенного Мп по сравнению с ранними данными.

По длине водохранилища наблюдалось снижение содержания  $\text{MnO}_2$  от верховьев к среднему району, а затем повышение — к плотине. На поперечном разрезе в средней части водохранилища содержание  $\text{MnO}_2$  увеличивалось с глубиной от  $0,9$  на пойме до  $1,6 \text{ мг}/\text{г}$  в русловой ложбине.

Содержание  $\text{MnO}_2$  в осадке ловушек, расположенных на разной глубине изменялось от  $1,2 \text{ мг}/\text{г}$  в эпилимнионе до  $1,74 \text{ мг}/\text{г}$  на верхней границе слоя с содержанием  $O_2 < 1 \text{ мг}/\text{л}$  (рис. 2). Очевидно, в этом слое происходило окисление восстановленных в аноксидных условиях соединений Мп и они переходили из растворенной формы во взвешенную, т.к. растворенные формы вблизи редокс-границы легко преобразуются в оксигидраты, формирующие коллоидные и взвешенные образования [2].

В Можайском вдхр., как и в других димиктических водоемах долинного типа, летом в наиболее глубоководных и слабо проточных центральном и приплотинном районах наблюдается плотностное расслоение водной толщи. В периоды устойчивой антициклонической погоды его гидрологическая структура еще более усложняется. В эпилимнионе возникает второй — синоптический слой скачка, а в особенно жаркие и безветренные дни и третий — подповерхностный слой скачка, разрушаемый в ночные часы конвективным перемешиванием [11].





**Рис. 2.** Вертикальное распределение доли  $MnO_2$  в осадке седиментационных ловушек, мг/г (1) и содержания  $O_2$  в воде, мг/л (2) на ст. Красновидово русло 25.06-06.07.12. Линия 3 соответствует горизонту с концентрацией  $O_2=1$  мг/л

Температурная стратификация водной толщи влияет на круговорот  $OB$  в водоеме [12].

В качестве меры стратификации использовался квадрат частоты Вэйсяля-Брента [13], характеризующий устойчивость слоя воды к перемешиванию, в которой используется градиент плотности:

$$E = \frac{g}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial z},$$

где  $g$  — ускорение силы тяжести,  $\rho$  — плотность воды,  $\frac{\partial \rho}{\partial z}$  — вертикальный градиент.

При высокой устойчивости придонного слоя воды затруднен обмен веществом, поступившим из ДО, с вышележащими слоями воды, а вблизи дна происходит его «накопление» в ограниченном объеме воды.

При наличии однородного гипolimниона (слой с высокой устойчивостью к перемешиванию — пикноклин — находится на расстоянии более 1 м от дна) поступающее из ДО вещество может распространяться по большому объему воды («разбавляется»).

Поскольку во время наблюдений положение пикноклина колебалось от поверхности до дна, а количество слоев с повышенной устойчивостью менялось от 1 до 3, для сравнения устойчивости водной толщи на разных станциях была выбрана устойчивость всего столба воды. С целью сгладить влияние глубин станций величина  $E$  усреднялась по глубине.

Устойчивость ( $E_{cp}$ ) всей водной толщи (от поверхности до дна) с одной стороны характеризует возможность обмена веществом между гипolimнионом и эпимлинионом, а с другой — регулирует развитие того или иного фитоценоза, являющегося источником автохтонного  $OB$  в водоеме. В [14] было показано, что при малой устойчивости водной толщи к перемешиванию, усредненной по глубине, ( $E_{cp} \leq 10 \cdot 10^{-4} c^{-2}$ ) преимущественное развитие полу-

чают диатомовые водоросли, которым для нахождения их в фотической зоне необходимо перемешивание. Накопление легкоусвояемого  $OB$  в ДО в этом случае прямо связано с установлением стратификации водной толщи, т.к. увеличение устойчивости совпадает с массовым отмиранием диатомовых водорослей, оседающих на дно. При высоких величинах  $E$  ( $E_{cp} > 10-15 \cdot 10^{-4} c^{-2}$ ) содержание легкоокисляемого  $OB$  имеет обратную зависимость от величины устойчивости, что связано с тем, что в таких условиях начинают доминировать сине-зеленые и пиррофитовые водоросли, для которых благоприятна сильная стратификация водной толщи. Кроме того, усиление стратификации приводит к изоляции гипolimниона, и детрит задерживается на верхней границе пикноклина.

Поэтому при анализе результатов эксперимента данные были поделены на 3 группы: случаи, когда отсутствовал однородный гипolimнион (придонный 1-метровый слой воды характеризовался высокой устойчивостью к перемешиванию); случаи с присутствием однородного гипolimниона были разделены для  $E_{cp} < 13 \cdot 10^{-4} c^{-2}$  и  $E_{cp} > 13 \cdot 10^{-4} c^{-2}$  (рис. 3)

Содержание растворенного  $Mn$  в придонной воде во время экспериментов изменялось в широких пределах: — от 0,01 мг/л при гомотермии (осень) до 1,27 мг/л при сильной стратификации водной толщи. Для всех точек (темные), кроме приплотинной станции осенью, когда происходило активное перемешивание водной толщи (светлая точка), наблюдается экспоненциальная зависимость содержания  $Mn$  от  $E_{cp}$  (рис. 4а). Это, очевидно, связано с содержанием  $O_2$  в придонном слое воды (рис. 4б). Содержание  $O_2$  в придонной воде влияет на содержание  $O_2$  в поровом растворе, причем глубина проникновения  $O_2$  в ДО зависит от типа ДО и содержания в них  $OB$ , которое обеспечивает разную интенсивность редокс-процессов. Концентрация  $O_2$  в придонном слое воды, «блокирующая» выход  $Mn$  из ДО, по данным разных исследователей изменялась от 0,64 мг/л до 5 и более 6 мг/л [2]. Для Можайского вдхр. концентрация  $O_2$ , при которой соединения марганца должны исчезнуть из придонной воды, составляет 6,4-6,9 мг/л [10]. Также, как и в нашем случае, при содержании  $O_2$  в придонной воде более 6,5 мг/л, концентрации  $Mn$  близки к 0 (рис. 4б).

При расположении изолирующего гипolimниона пикноклина вблизи дна наблюдается зависимость содержания  $Mn$  в придонной воде от содержания  $OB$  в ДО (рис. 5).

Статистически значимой корреляции содержания  $MnO_2$  и  $OB$  в ДО не было обнаружено ( $r=0,6$  при  $n=11$ ). Однако в илах, обогащенных  $OB$ , быстрее идут деструкционные процессы и глубина проникновения  $O_2$  в ДО меньше [2], что сказывается на интенсивности восстановления  $Mn$  в ДО и должно влиять на выход его растворенных форм в водную толщу.

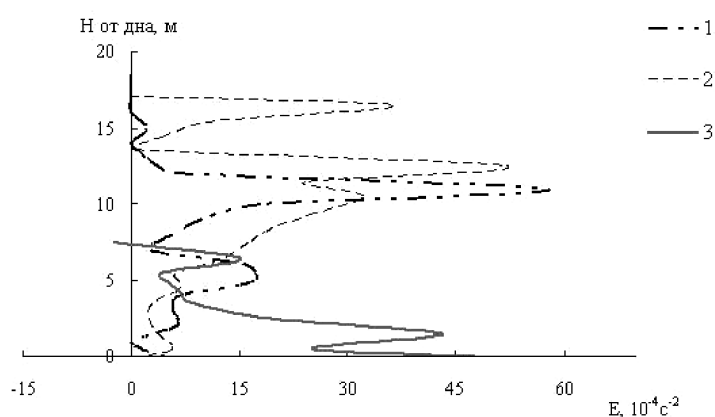


Рис. 3. Характерное распределение устойчивости слоев воды при  $H_r > 1$  м,  $E_{cp} < 13 \cdot 10^{-4} c^{-2}$  (1), при  $H_r > 1$  м,  $E_{cp} > 13 \cdot 10^{-4} c^{-2}$  (2) и  $H_r < 1$  м (3).

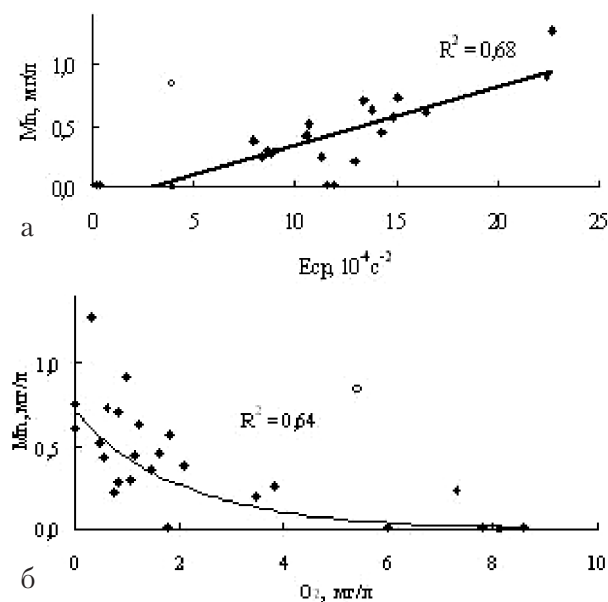


Рис. 4. График связи содержания растворенного Mn (мг/л) в придонной воде и осредненной по вертикали величины устойчивости столба воды к перемешиванию  $E_{cp}$  ( $10^{-4} c^{-2}$ ) (а) и концентрации  $O_2$  в придонной воде (б) в Можайском вдхр.

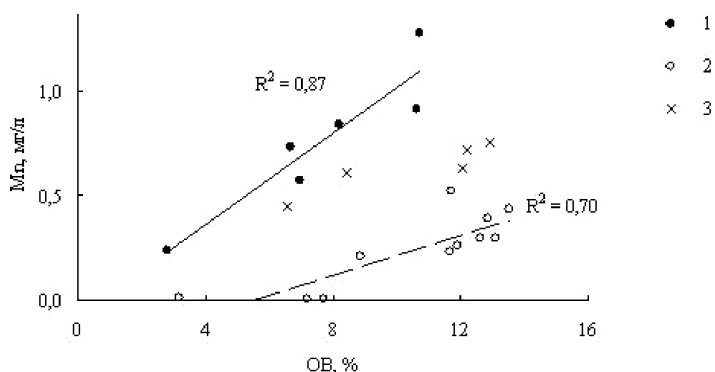


Рис. 5. График связи содержания растворенного Mn (мг/л) в придонной воде и ОВ в ДО Можайского вдхр. при толщине гипolimниона  $H_r < 1$  м (1),  $H_r > 1$  м и  $E_{cp} < 13 \cdot 10^{-4} c^{-2}$  (2) и  $H_r > 1$  м и  $E_{cp} > 13 \cdot 10^{-4} c^{-2}$  (3) в Можайском вдхр.

При толщине гипolimниона более 1 м важно учитывать и величину устойчивости  $E_{cp}$ , т.к. она отвечает за степень изоляции гипolimниона и поступление образованного в процессе фотосинтеза ОВ в ДО. При толщине гипolimниона более 1 м и  $E_{cp} > 13 \cdot 10^{-4} c^{-2}$  соотношение концентрации Mn в придонной воде и содержания ОВ в ДО приближается к таковому при малой толщине гипolimниона, а при  $E_{cp} < 13 \cdot 10^{-4} c^{-2}$  это соотношение существенно ниже.

Увеличение толщины гипolimниона ( $H_r$ ) в целом приводило к увеличению потока марганца из грунтов в воду (коэффициент корреляции между этими величинами составил 0,66 при длине ряда 27 пар).

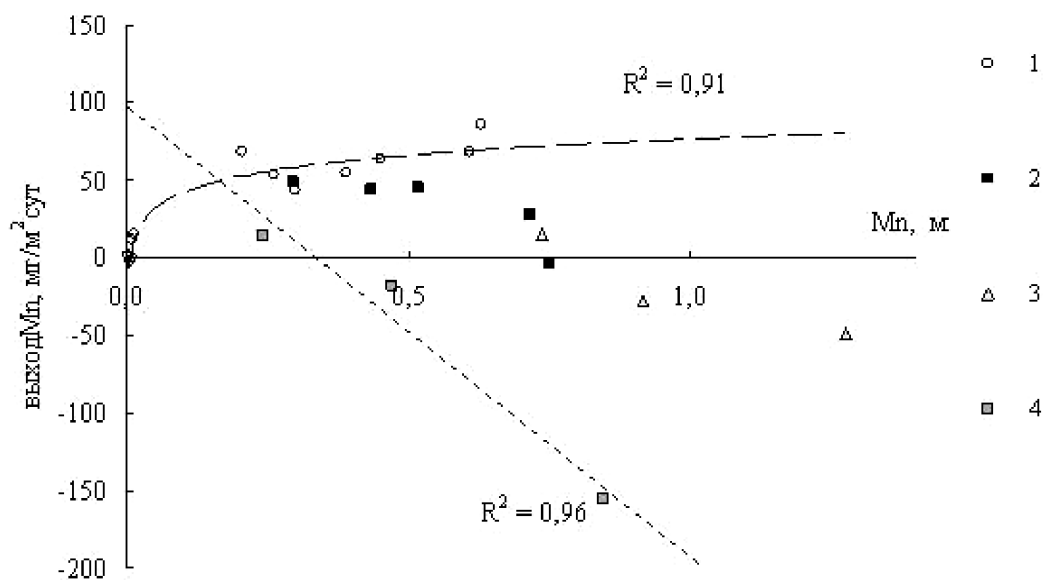
При наличии однородного гипolimниона толщиной более 1 м и содержании  $O_2$  в придонной воде более 1 мг/л увеличение выхода марганца сопровождалось увеличением его концентрации в придонной воде (рис. 6, точки 1).

При расположении пикноклина вблизи дна содержание марганца в придонной воде на русловых станциях достигало величин больше 0,75 мг/л, поток Mn был направлен в донные отложения даже при аноксидных условиях (рис. 6, точки 3), а при увеличении содержания  $O_2$  в придонной воде более 2,5 мг/л поток Mn из воды в ДО достигал 155 мг Mn/м<sup>2</sup> сут (рис. 6, точки 4).

На границе раздела «вода — ДО» одновременно происходят химическое окисление-восстановление соединений марганца и бактериальное окисление. Вероятно, направленность суммарного потока зависит от соотношения этих составляющих. Поступление растворенного вещества в воду из грунтов зависит, в том числе, и от наличия градиента концентрации между поровым раствором и придонной водой. При достижении равновесия концентраций процесс выхода должен затухать (становиться нулевым). В этих условиях ярко проявляется роль бактерий, переводящих растворенный марганец из придонной воды в нерастворенные формы, т.е. процессы химического восстановления Mn и его бактериального окисления уравниваются, и бактериальное окисление начинает преобладать. Присутствие «марганцевых» бактерий в грунтах Можайского вдхр. подтверждается наличием во многих колонках грунта видимых глазу вкраплений и прослоек черного цвета.

В случаях наличия гипolimниона и содержания  $O_2$  менее 1 мг/л наблюдалось снижение потока Mn с ростом его концентрации (рис. 6, точки 2). Видно, что группы точек 2 и 3 (т.е. случаи с низким содержанием  $O_2$  в придонном слое воды) имеют сходный характер распределения. Поэтому можно предположить, что при низком содержании  $O_2$  в придонном слое воды поступление марганца из грунтов в воду будет уменьшаться с ростом концентрации Mn.

Летом 2012 г. была одновременно поставлена серия трубок с илом (имеющим содержание ОВ 13 % и  $MnO_2$  1,63 мг/г) и придонной водой с одной станции, которые попарно снимались



**Рис. 6.** График связи интенсивности выхода Mn из ДО (мгMn/м²сут) и концентрацией растворенного Mn (мг/л) в придонной воде при  $H_r > 1$  м и  $O_2 > 1$  мг/л (1),  $H_r > 1$  м и  $O_2 < 1$  мг/л (2),  $H_r \leq 1$  м и  $O_2 < 2,5$  мг/л (3),  $H_r \leq 1$  м и  $O_2 > 2,5$  мг/л (4).

через разное количество времени. В трубках, кроме растворенного Mn, определялось содержание  $O_2$ . (табл. 1).

Как видно из табл. 1, в течение эксперимента в трубках с илом содержание растворенного марганца росло. В «холостых» трубках содержание растворенного Mn падало при концентрации  $O_2$  более 1 мг/л, а при снижении концентрации  $O_2$  менее 1 мг/л содержание Mn стало расти. Т.е. в аэробных условиях растворенный марганец частично переходил во взвешенную форму (которая отфильтровывалась при подготовке пробы к анализу), а при практически анаэробных условиях происходил обратный переход соединений Mn в растворенную форму. При этом к концу эксперимента, несмотря на низкое содержание  $O_2$ , интенсивность выхода Mn из ДО снизилась в 4,5 раза. Очевидно, это связано с высоким содержанием Mn в трубке с илом. Вероятно, градиент концентрации Mn в воде и поровом растворе ДО начал снижаться. Можно ожидать, что для такого типа ила при концентрации растворенного марганца порядка 750-800 мкг/л его выход из грунтов будет равен 0. При больших концентрациях марганца может наблюдаться поток марганца в ДО из водной толщи, обусловленный бактериаль-

ным окислением. Это и отмечалось для случаев, когда толщина гипоплимниона была менее 1 м. (рис. 6).

## Заключение

Увеличение толщины однородного гипоплимниона приводило к росту выхода растворимого марганца из ДО. Однако при расположении пикноклина вблизи дна в придонном слое воды значительно увеличивалась концентрация Mn, которая была тем выше, чем больше ОВ содержалось в грунтах. Выход Mn из ДО снижается с ростом концентрации растворенного Mn в придонной воде даже при анаэробных условиях, а при высоких концентрациях Mn наблюдается поток Mn из воды в ДО. В этих условиях заметный вклад в процесс обмена соединениями Mn между водой и ДО вносят населяющие грунты бактерии, переводящие растворимый Mn(II) в нерастворимые формы.

При наличии однородного гипоплимниона (толщиной более 1 м) содержание растворенного Mn в придонной воде также возросло (хотя и значительно меньше, чем в первом случае) при увеличении содержания ОВ

**Таблица 1**

Изменение концентраций растворенного Mn и  $O_2$  в трубках с илом и холостых трубках в течение эксперимента 6-10.07.12.

Время от начала эксп., ч	Трубки с илом		Холостые трубки				Выход Mn, мг Mn/м²сут
	Mn, мг/л	$O_2$ , мг/л	Mn, мг/л	dMn/dt, мгMn/ч	$O_2$ , мг/л	$O_2$ среднее между сроками, мг/л	
4,4	0,640	1,51	0,601		1,66		64,2
20,1	0,679	0,93	0,511	-0,0057	1,24	1,45	63,5
103,6	0,777	0,3	0,584	0,0009	0,33	0,78	14,0

в ДО. В этих условиях наблюдалась положительная корреляция концентрации Мп в придонной воде и выхода Мп из грунтов при содержании  $O_2$  в придонной воде более 1 мг/л. Увеличение концентрации марганца в придонной воде в условиях, близких к аноксидным, сопровождалось снижением выхода Мп из донных отложений.

*Экспедиционные и лабораторные работы выполнены по теме ГЗ I.10 «Гидрологический режим водных объектов суши в условиях изменения климата и антропогенного воздействия»; анализ полученных результатов выполнен при поддержке гранта РФФИ (проект 15-05-06108).*

## Литература

1. Страхов Н.М. Типы литогенеза и их эволюция в истории земли / Н.М. Страхов. М.: Госгеолтехиздат, 1963. 533 с.
2. Мартынова М.В. Железо и марганец в пресноводных отложениях. Монография / М.В. Мартынова. М.: Изд-во ИВП РАН, 2014. 214 с.
3. Савенко В.С. Экспериментальные методы изучения низкотемпературных геохимических процессов / В.С. Савенко, А.В. Савенко. М.: ГЕОС, 2009. 303 с.
4. Эдельштейн К.К. Водохранилища России: экологические проблемы, пути их решения / К.К. Эдельштейн. М.: ГЕОС, 1998. 277 с.
5. Комплексные исследования водохранилищ. М.: Изд-во МГУ, 1979. Вып. 3. 400 с.
6. Виноградова Н.Н. Взвешенные вещества и донные отложения / Н.Н. Виноградова. Комплексные исследования водохранилищ. М.: Изд-во МГУ, 1979. Вып.3. С. 231-262.
7. Мартынова М.В. Донные отложения как составляющая лимнических экосистем / М.В. Мартынова. М.: Наука, 2010. 243 с.
8. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Аринушкина. М.: Изд-во МГУ, 1970. 488 с.
9. Ермаченко Л.А. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью / Л.А. Ермаченко, В.М. Ермаченко. М.: ПАИМС, 1999. 219 с.
10. Романенко В.И. Микробиологические процессы продукции и деструкции органического вещества во внутренних водоемах / В.И. Романенко. Л.: Наука, 1985. 294 с.
11. Ершова М.Г. Синоптическая трансформация поля плотности воды в равнинном водохранилище / М.Г. Ершова, К.К. Эдельштейн // Вод. ресурсы. 1998. Т. 25. №4. С. 432-440.
12. Комплексные исследования водохранилищ. М.: Изд-во МГУ, 1973. Вып. 2. 223 с.
13. Бреховских В.Ф. Перенос вещества и энергии в стратифицированном эвтрофном водоеме и его изменение при внешнем воздействии / В.Ф. Бреховских, И.А. Корнеев // Водные ресурсы, 1982. №4. С.27-35.
14. Бреховских В.Ф. О сезонной смене приоритетных факторов, контролирующих потребление кислорода донными отложениями / В.Ф. Бреховских, Г.Н. Вишневская, Н.А. Гашкина, Е.Р. Кременецкая, Д.В. Ломова // Водные ресурсы. 2003. №1. С. 61-66.

## References

1. Strakhov N.M. Tipy litogeneza i ikh evoliutsiia v istorii zemli [Types of lithogenesis and their evolution in the history of the Earth]. Moscow, Gosgeoltekhnizdat, 1963, 533 p.
2. Martynova M.V. Zhelezo i manganets v presnovodnykh otlozheniakh. Monografiia [Iron and manganese in freshwater sediments. Monograph]. Moscow, Institute of Water Problems of RAS Publ., 2014, 214 p.
3. Savenko V.S., Savenko A.V. Eksperimental'nye metody izucheniia nizkotemperaturnykh geokhimicheskikh protsessov [Experimental methods for the study of low temperature geochemical processes]. Moscow, GEOS, 2009, 303 p.
4. Edel'shtein K.K. Vodokhranilishcha Rossii: ekologicheskie problemy, puti ikh resheniia [Russian reservoirs: environmental problems, solutions]. Moscow, GEOS, 1998, 277 p.
5. Kompleksnye issledovaniia vodokhranilishch [Complex studies of reservoirs]. Moscow, MSU Publ., 1979, vol. 3, 400 p.
6. Vinogradova N.N. Vzveshennye veshchestva i donnye otlozheniia [Suspended solids and bottom sediments]. In: Vinogradova N.N. Kompleksnye issledovaniia vodokhranilishch [Complex studies of reservoirs]. Moscow, MSU Publ., 1979, vol. 3, pp. 231-262.
7. Martynova M.V. Donnye otlozheniia kak sostavliaiushchaia limnicheskikh ekosistem [Bottom sediments as a part of limnetic ecosystems]. Moscow, Nauka, 2010, 243 p.
8. Arinushkina E.V. Rukovodstvo po khimicheskomu analizu pochv [Guidance on chemical analysis of soils]. Moscow, MSU Publ., 1970, 488 p.
9. Ermachenko L.A., Ermachenko V.M. Atomno-absorbtsionnyi analiz s grafitovoi pech'iu [Atomic absorption analysis with graphite furnace]. Moscow, PAIMS, 1999, 219 p.
10. Romanenko V.I. Mikrobiologicheskie protsessy produktsii i destruktсии organicheskogo veshchestva vo vnutrennikh vodoemakh [Microbiological processes of production and destruction of organic matter in inland water bodies]. Leningrad, Nauka, 1985, 294 p.
11. Ershova M.G., Edel'shtein K.K. Sinopticheskaiia transformatsiia polia plotnosti vody v ravninnom vodokhranilishche [Synoptic transformation of the field of water density in the plain reservoirs]. *Vod. resursy — Water resources*, 1998, vol. 25, no. 4, pp. 432-440.
12. Kompleksnye issledovaniia vodokhranilishch [Complex studies of reservoirs]. Moscow, MSU Publ., 1973, vol. 2, 223 p.
13. Brekhovskikh V.F., Korneev I.A. Perenos veshchestva i energii v stratifitsirovannom evtrofnom vodoeme i ego izmenenie pri vneshnem vozddeistvii [The transfer of matter and energy in the stratified eutrophic water body and its change under external influence]. *Vodnye resursy — Water resources*, 1982, no. 4, pp.27-35.
14. Brekhovskikh V.F., Vishnevskaiia G.N., Gashkina N.A., Kremenetskaia E.R., Lomova D.V. O sezonnoi smene prioritetsykh faktorov, kontroliruiushchikh potreblenie kisloroda donnymi otlozheniiami [On seasonal change of the priority factors controlling oxygen consumption by bottom sediment]. *Vodnye resursy — Water resources*, 2003, no. 1, pp. 61-66.