

ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА В ВОДЕ РЫБИНСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ¹

© 2022 г. Н. Г. Отюкова*

*Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН,
пос. Борок Ярославской обл., 152742 Россия*

**e-mail: ong70@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.

После доработки 01.10.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2022 г.

В Рыбинском водохранилище (Верхняя Волга) в 2012–2019 гг. исследована динамика содержания валового и растворенного железа общего в поверхностном и придонном горизонтах. Определены сезонные и межгодовые вариации в концентрациях железа в водоеме. С помощью корреляционного анализа показано, что существует достоверная положительная связь между содержанием валового и растворенного железа общего и объемом водного стока. Дана сравнительная характеристика полученных данных с ретроспективными. Отмечено, что за последние годы не произошло существенных изменений содержания валового железа в водохранилище, полученные концентрации железа сопоставимы с таковыми более ранних периодов.

Ключевые слова: железо валовое, железо растворенное, железо взвешенное, Рыбинское водохранилище, объем водного стока.

DOI: 10.31857/S0321059622060116

Наличие железа в природных водах обусловлено высоким его кларком. Природные условия на водосборе, выщелачивание горных пород, грунтовые воды, антропогенное воздействие – определяющие факторы формирования содержания железа в поверхностных водах.

Биогенные вещества, в частности железо, в воде – один из важнейших факторов биологической продуктивности водоема. Изменения содержания железа влияют на развитие гидробионтов, так как оно входит в состав молекул порфинов и белков, участвующих в транспорте кислорода. Железо содержится в составе ферментов, ответственных за окислительно-восстановительные реакции в живом организме [15], и оказывает существенное влияние на биодоступность многих химических элементов [13]. Дефицит железа в воде либо снижение его биодоступности приводят к угнетению развития фитопланктона [12].

Содержание железа > ПДК (0.3 мг/дм³ для водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения) существенно ухудшает органолептические свойства воды, делает ее малопригодной для использования. В воде с повышенным содержанием железа создаются благо-

приятные условия для развития железобактерий, продукты жизнедеятельности которых являются канцерогенами. Повышенное содержание железа также негативно влияет на гидробионтов. Гидроксиды железа, образующиеся в щелочной среде, вызывают отравление рыб. За массовую гибель гидробионтов отвечают соединения железа(II), связывающие растворенный в воде кислород.

В водных объектах железо содержится в широких диапазонах концентраций. В речных водах его содержание 10–1400, в морских 0.06–0.44 мкг/дм³ [14]. Содержание железа в поверхностных водах повышается с увеличением концентрации растворенного органического вещества, поэтому в водоемах с болотным питанием концентрации этого компонента могут достигать 20–30 мг/дм³ [16].

Для бассейна Верхней Волги характерны обширные заболоченные территории, благодаря которым в воду поступает большое количество органического вещества. Основную массу железа в Волгу вносят ее притоки, воды которых мало минерализованы и содержат большее количество органических веществ. Так, малый приток Рыбинского водохранилища р. Ильд, берущая начало в заболоченной местности, характеризуется высокими цветностью, концентрацией органического вещества, железа [7]. А приток оз. Плещеево руч. Язевка (Ярославская обл.), питающийся пре-

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания № 121051100104-6.

имущественно болотными водами, характеризуется запредельным содержанием органического вещества (бихроматная окисляемость — 114 мгО/дм³, перманганатная окисляемость — 90 мгО/дм³, цветность — 750 град.) и железа (валового Fe_{вал} — 11.2, растворенного общего Fe_{раств} — 5.59 мг/дм³) [6, 8].

Главная миграционная форма железа в природных водах — взвешенная Fe_{взв} с частицами размером >0.45 мкм [1]. Во взвешенном веществе железо может переноситься как в органической, так и в минеральной форме. В зависимости от морфологии и гидродинамики водоема Fe_{взв} либо потребляется фитопланктоном, либо осаждается. Растворенное железо может находиться в ионной форме, в виде комплексных соединений с минеральными и органическими веществами [1].

Цель работы — анализ межгодовой динамики содержания Fe_{вал} и Fe_{раств} в воде Рыбинского водохранилища за период 2012–2019 гг.; изучение зависимости содержания форм железа от объема водного стока; сопоставление полученных новых данных с ретроспективными.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Рыбинское водохранилище находится в границах трех административных областей — Ярославской, Вологодской и Тверской. Бассейн водохранилища расположен в пределах лесной зоны, в подзоне южной тайги, значительные площади занимают “ополья”. Древние осадочные породы, выступающие на поверхность в районе водохранилища, нижнетриасовые континентальные отложения представлены пестроцветными глинами и мергелями. Рельеф побережья плоский, слабо расчлененный. Климат на побережье характеризуется умеренно теплым летом, умеренно холодной зимой и достаточным увлажнением [9].

Гидрохимическая характеристика водохранилищ требует прежде всего знания исходных данных о химизме речных вод, за счет которых происходит его наполнение и питание. В водохранилище вода уже в других условиях подвергается изменениям, при которых главную роль играет взаимодействие воды с дном. Особенно сильно влияние дна проявляется в первые годы после образования водохранилища, когда активно протекает переработка растительного и почвенного покрова суши.

Рыбинское водохранилище имеет площадь зеркала при нормальном подпорном уровне (НПУ = 102 м) 4550 км², объем — 25.4 км³, среднюю глубину — 5.6 м, коэффициент водообмена — 1.9 год⁻¹. Оно замыкает бассейн Верхней Волги [11]. Рыбинское водохранилище — водоем преимущественно весеннего наполнения, доля ве-

сеннего притока составляет до 48% годового притока поверхностных вод [9]. Волжский плес водохранилища заполняется в основном водами Волги в период половодья. Воды Шексны и Мологи заполняют соответствующие плесы, формируя водные массы Центрального плеса, который составляет 70% объема водохранилища.

Исследования проведены на шести стандартных глубоководных (до 14 м) станциях Рыбинского водохранилища: Наволок (58°22′ с.ш., 38°23′ в.д.), Средний Двор (58°31′ с.ш., 38°19′ в.д.), Измайлово (58°27′ с.ш., 38°30′ в.д.), Брейтово (58°19′ с.ш., 37°57′ в.д.) — Центрального плеса; Коприно (58°04′ с.ш., 38°18′ в.д.) и Молога (58°13′ с.ш., 38°27′ в.д.) — Волжского плеса, принимающего воды р. Волги (рис. 1).

Пробы воды для анализа отбирали с поверхностного (0.5 м от поверхности) и придонного (0.5 м от дна) горизонтов батометром Рутнера в период открытой воды с периодичностью в среднем 1–2 раза в месяц. В зимнее время съемки были эпизодическими. Содержание Fe_{вал} (сумма Fe_{раств} и Fe_{взв}) и Fe_{раств} (сумма истинно растворенного и коллоидного железа) определяли фотометрическим методом с орто-фенантролином. Погрешность метода в диапазоне содержания 0.1–1.0 мг/дм³ — 20%. Fe_{раств} определяли в фильтрате, полученном фильтрованием пробы через мембранный фильтр “Synpor” с диаметром пор 0.45 мкм. Fe_{взв} вычисляли по разности между содержанием Fe_{вал} и Fe_{раств}. Данные по объему водного стока Рыбинского водохранилища приведены на основе материалов Рыбинской гидрометеорологической обсерватории “Ярославского центра по метеорологии мониторингу окружающей среды”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение содержания железа в водной толще Рыбинского водохранилища проводилось в разные годы, но, к сожалению, исследователи не всегда указывали метод его определения. Первые данные по содержанию железа в воде Рыбинского водохранилища получены в 1939 г. — за два года до начала его функционирования. На базе биологического стационара “Борок” А.П. Щербаковым были начаты исследования по гидрохимии рек Волги, Мологи и Шексны, образующих водоем. Концентрации железа определяли методом с роданистым аммонием и в среднем за год в период 1939–1941 гг. они составили, мг/дм³: в Волге — 0.71, в Мологе — 0.61 и в Шексне — 0.71 [10]. С 1943 г. на Рыбинском водохранилище гидрохимические наблюдения стали систематическими. Fe_{вал} определялось колориметрическим методом с роданистым калием. Среднегодовые концентрации железа за 1943–1944 гг. в воде водохранили-



Рис. 1. Картограмма территории расположения станций отбора проб на Рыбинском водохранилище. 1 — Коприно, 2 — Молога, 3 — Наволок, 4 — Средний Двор, 5 — Измайлово, 6 — Брейтово.

ща составляли $0.3\text{--}0.5\text{ мг/дм}^3$. В 1945–1946 гг. количество железа снизилось, что объясняется постепенным становлением водохранилища. При этом максимальное содержание железа приходилось на паводок, минимальное — на летнюю межень. Далее от осени к зиме вновь отмечено накопление железа [3]. В начале 1970-х гг. вышла монография “Рыбинское водохранилище” [9], где обобщены все данные по содержанию железа со времени становления водоема. Осредненные годовые концентрации $\text{Fe}_{\text{вал}}$ в основных реках, питающих водохранилище, следующие, мг/дм^3 : в Волге — 0.36, в Мологе — 0.88 и в Шексне — 0.51. В водохранилище содержание железа составляло 0.19 мг/дм^3 , что гораздо меньше, чем в смеси речных вод (0.50 мг/дм^3). Установлено, что в водохранилище аккумулируется большая часть поступающего в него железа [9].

За исследованный период (2012–2019 гг.) осредненная внутригодовая концентрация $\text{Fe}_{\text{вал}}$ в поверхностном слое водохранилища составляет 0.3 мг/дм^3 , что в 3 раза превышает ПДК водных объектов рыбохозяйственного значения (0.1 мг/дм^3). $\text{Fe}_{\text{раств}}$ находится в концентрациях $0\text{--}0.42\text{ мг/дм}^3$ (табл. 1).

Концентрации $\text{Fe}_{\text{вал}}$ в весенний период — максимальные с последующей тенденцией снижения

летом и в большинстве случаев повышения осенью. В зимнюю межень содержание $\text{Fe}_{\text{вал}}$ либо остается на осеннем уровне, либо снижается. Такие изменения вызваны характером питания водохранилища в разные сезоны. В половодье в водохранилище с речными потоками поступают преимущественно поверхностно-склоновые воды. Они богаты органическими веществами, содержащими в значительном количестве гуминовые вещества и железоорганические комплексы, что обеспечивает максимальные концентрации $\text{Fe}_{\text{вал}}$ и $\text{Fe}_{\text{раств}}$. В этот период нет интенсивного фотосинтеза, что также способствует высокому содержанию железа. Для водохранилищ Днепровского каскада повышенное содержание железа также обусловлено высокими концентрациями гумусовых веществ, с которыми железо образует прочные комплексные соединения [4]. В летнюю межень питание водохранилища в основном происходит за счет атмосферных осадков и грунтовых вод с более высоких горизонтов, содержащих меньше железа, также оно активно потребляется растительными организмами. В это время под воздействием ультрафиолета идет осаждение взвешенных веществ вместе с гумусовыми органическими веществами. Перечисленные факторы способствуют снижению концентрации железа в воде водохранилища в летне-осеннее

Таблица 1. Средние за исследованный период концентрации железа (мг/дм^3) по сезонам в воде Рыбинского водохранилища

Год	Сезон	Поверхностный горизонт				Придонный горизонт			
		$\text{Fe}_{\text{вал}}$	$\text{Fe}_{\text{раств}}$	$\text{Fe}_{\text{взв}}$	$\text{Fe}_{\text{раств}}/\text{Fe}_{\text{взв}}$	$\text{Fe}_{\text{вал}}$	$\text{Fe}_{\text{раств}}$	$\text{Fe}_{\text{взв}}$	$\text{Fe}_{\text{раств}}/\text{Fe}_{\text{взв}}$
2012	Весна	0.49	0.22	0.27	0.82	Пробы не отбирались			
	Лето	0.24	0.10	0.14	0.71				
	Осень	0.19	0.05	0.21	0.24				
2013	Весна	0.56	0.33	0.23	1.44	0.61	0.43	0.18	2.39
	Лето	0.28	0.14	0.14	1.0	0.45	0.18	0.27	0.67
	Осень	0.46	0.10	0.36	0.28	0.44	0.11	0.33	0.33
	Зима	0.19	0.09	0.10	0.90	0.38	0.19	0.19	1.0
2014	Весна	0.37	0.10	0.27	0.37	0.39	0.09	0.30	0.30
	Лето	0.21	0.04	0.17	0.24	0.36	0.05	0.31	0.16
	Осень	0.31	0.01	0.30	0.03	0.44	0.02	0.42	0.05
	Зима	0.21	0.13	0.08	1.63	0.57	0.20	0.37	0.54
2015	Весна	0.21	0.04	0.17	0.24	0.25	0.05	0.20	0.25
	Лето	0.27	0.05	0.22	0.23	0.37	0.07	0.30	0.23
	Осень	0.23	0.11	0.12	0.92	0.30	0.09	0.21	0.43
	Зима	0.06	0.03	0.03	1.0	0.13	0.07	0.06	1.17
2016	Весна	0.29	0.13	0.16	0.81	0.40	0.13	0.27	0.48
	Лето	0.17	0.04	0.13	0.31	0.26	0.06	0.20	0.30
	Осень	0.30	0.07	0.23	0.30	0.31	0.07	0.24	0.29
	Зима	0.23	0.09	0.14	0.64	0.38	0.16	0.22	0.73
2017	Весна	0.46	0.32	0.14	2.29	0.53	0.33	0.20	1.65
	Лето	0.31	0.15	0.16	0.94	0.43	0.15	0.28	0.54
	Осень	0.35	0.17	0.18	0.94	0.43	0.18	0.25	0.72
	Зима	0.38	0.28	0.10	2.80	0.57	0.28	0.29	0.97
2018	Весна	0.54	0.42	0.12	3.50	0.56	0.45	0.11	4.09
	Лето	0.30	0.19	0.11	1.73	0.43	0.20	0.23	0.87
	Осень	0.32	0.09	0.23	0.39	0.43	0.10	0.33	0.30
2019	Весна	0.18	0.10	0.08	1.25	0.26	0.09	0.17	0.53
	Лето	0.14	0.05	0.09	0.56	0.49	0.07	0.44	0.16
	Осень	0.23	0	0.23	0	0.38	0.01	0.37	0.03

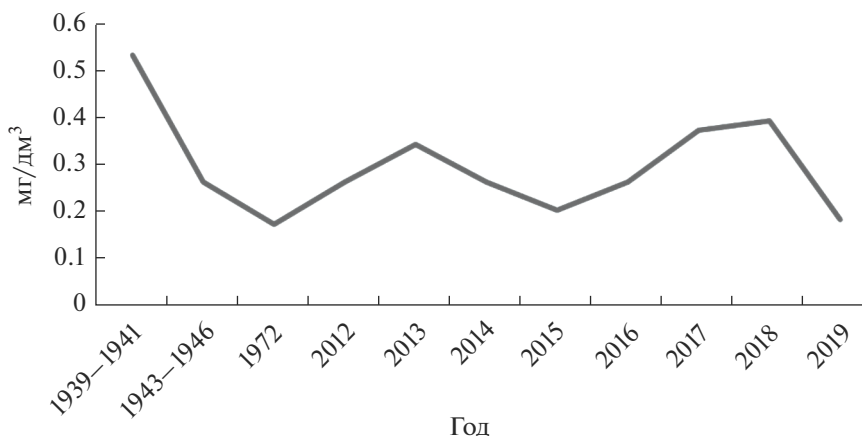


Рис. 2. Среднегодовая динамика $Fe_{\text{вал}}$ в Рыбинском водохранилище в период 1939–2019 гг.

время. При сопоставлении современных данных по содержанию $Fe_{\text{вал}}$ в Рыбинском водохранилище с более ранними не установлено каких-либо существенных различий (рис. 2).

В подледный период питание водохранилища происходит исключительно за счет грунтовых вод, которые по сравнению с поверхностно-склоновыми имеют меньше растворенных органических веществ и, соответственно, железоорганических комплексов. В зимнюю межень наблюдается снижение концентраций $Fe_{\text{вал}}$ в поверхностном горизонте водохранилища (табл. 1).

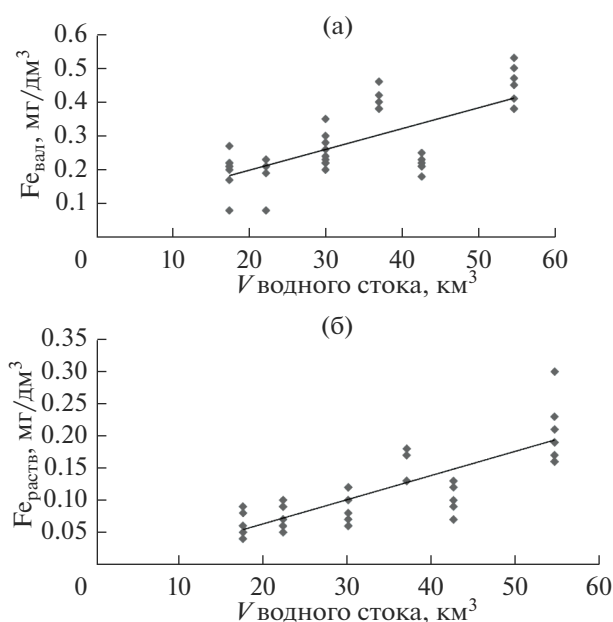


Рис. 3. Корреляционное поле зависимости $Fe_{\text{вал}}$ (а) и $Fe_{\text{раств}}$ (б) от объема водного стока V в Рыбинском водохранилище в 2012–2019 гг.

Между $Fe_{\text{вал}}$, $Fe_{\text{раств}}$ и объемом водного стока выявлена достоверная положительная корреляционная связь ($r = 0.76$ и $r = 0.87$, $p < 0.05$ соответственно) (рис. 3).

Ранее установлено, что объем годового стока определяет общее количество органического вещества в водохранилище [5]. Соответственно, можно заключить, что объем годового стока определяет и количество $Fe_{\text{вал}}$ и $Fe_{\text{раств}}$ в водохранилище (рис. 4).

Соотношение $Fe_{\text{раств}}/Fe_{\text{вал}}$ — показатель, позволяющий получить представление о формах нахождения железа в водоеме. Весной, когда железо-гумусовые комплексы составляют значительную часть растворенного железа, в водохранилище оно может достигать до 3.5, что свидетельствует о доминировании растворенных форм железа над взвешенными. Летом и осенью преобладающей формой железа была взвешенная, в зимнюю межень $Fe_{\text{раств}}/Fe_{\text{вал}} = 0.64$ –2.8, т. е. в разные годы

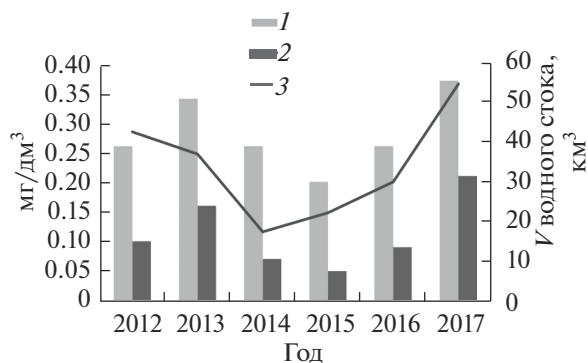


Рис. 4. Зависимость содержания $Fe_{\text{вал}}$ и $Fe_{\text{раств}}$ от объема водного стока V в воде Рыбинского водохранилища. 1 — $Fe_{\text{вал}}$, 2 — $Fe_{\text{раств}}$, 3 — $V_{\text{стока}}$.

исследования могла преобладать как растворенная форма железа, так и взвешенная. Отмечено, что наименьшее значение $Fe_{\text{раств}}/Fe_{\text{взв}}$ характерно для периодов с минимальным уровнем водного стока, а наибольшие — с максимальным. Статистический анализ выявил обратную корреляционную связь между $Fe_{\text{взв}}$ и объемом водного стока ($r = -0.35$).

На протяжении всего периода исследования в водохранилище наблюдалась вертикальная стратификация железа с наибольшим его содержанием у дна и наименьшим — в поверхностном горизонте. Максимальная стратификация отмечена зимой и летом 2019 г., когда концентрации между горизонтами различались в 1.5–2.7 и 3.5 раза соответственно. На содержание железа влияют анаэробные условия, возникающие в гипolimнионе водохранилища. Большие концентрации железа у дна — следствие минерализации органических веществ (отмерший планктон). В работе [9] отмечено существенное влияние процесса седиментации на содержание железа в Рыбинском водохранилище. При исследованиях микроскопических компонентов взвесей обнаружили большое количество железистых частиц. Минеральная часть взвесей состоит в основном из гидратов окиси железа [2]. Причина седиментации железа — распад железо-органических соединений, в составе которых растворенное железо находится в тесной связи с органическим веществом. Также в водохранилище минерализуется треть всей массы аллохтонного органического вещества. В зависимости от сезона содержание железа в придонных слоях колеблется в широких пределах: $Fe_{\text{вал}}$ — от 0.13 до 0.61, $Fe_{\text{раств}}$ — от 0.01 до 0.43 мг/дм³. В условиях продолжительного ледостава и дефицита растворенного кислорода увеличение концентрации этого компонента происходит в зимнюю межень. Холодные кислые растворы обогащаются железом за счет грунтов.

ВЫВОДЫ

Изучение межгодовой динамики валового и растворенного железа общего выявило его достоверную положительную корреляционную связь с объемом водного стока (соответственно $r = 0.76$ и $r = 0.87$, $p < 0.05$), что может свидетельствовать о преобладающей роли последнего в формировании содержания железа в воде Рыбинского водохранилища. Анализ динамики содержания железа валового за многолетний период показал, что за последние годы в его содержании в водохранилище не произошло существенных изменений,

полученные новые данные сопоставимы с ретроспективными. В водохранилище отмечена вертикальная стратификация железа с максимальным содержанием у дна и минимальным — в поверхностном горизонте. В Рыбинском водохранилище определяющие факторы содержания железа — объем водного стока и седиментация.

На протяжении всего периода исследований вне зависимости от сезона концентрация железа валового превышала ПДК водных объектов рыбохозяйственного значения. Повышенное содержание железа в воде Рыбинского водохранилища обусловлено природными условиями на водосборе, а именно — значительно заболоченными территориями, откуда берут начало притоки, питающие водоем.

Автор выражает благодарность Л.А. Кучай (ИБВВ им. И.Д. Папанина РАН) за помощь в обработке данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Глаголева М.А.* Формы миграции элементов в речных водах // К познанию диагенеза осадков. М., 1959. С. 5–28.
2. *Зиминова Н. А.* Состав взвесей Рыбинского водохранилища // Тр. Инст. биол. внутр. вод АН СССР. М.; Л.: Наука, 1965. Вып. 7 (10). С. 100–111.
3. *Кудрявцев Д.Д.* Материалы к гидрохимической характеристике Волжского отрога Рыбинского водохранилища 1943–1946 гг. // Тр. биол. ст. Борок. 1950. Вып. 1. С. 35–78.
4. *Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П.* Железо в природных поверхностных водах Украины: содержание, особенности миграции и биологическая роль // Гидробиол. журн. 2018. Т. 54. № 3. С. 70–88.
5. *Литвинов А.С., Степанова И.Э.* Зависимость содержания органического вещества и биогенных элементов от гидрологических условий в Рыбинском водохранилище // Водное хоз-во России. 2015. № 3. С. 20–31.
6. *Отюкова Н.Г.* Гидрохимический режим притоков озера Плещеево Ярославская область // Тр. ИБВВ. Борок: ИБВВ РАН, 2020. Вып. 90 (93). С. 27–32.
7. *Отюкова Н.Г.* Динамика содержания железа в речных аквальных комплексах (на примере реки Ильдь бассейна Рыбинского водохранилища) // Тр. ИБВВ. Ярославль: Филигрань, 2016. Вып. 75 (78). С. 75–81.
8. *Отюкова Н.Г.* Органическое вещество в водных объектах особо охраняемых природных территорий на примере притоков оз. Плещеево (Ярославская обл.) и р. Таденки Приокско-Террасного биосферного заповедника (Московская обл.) // Вод. ресурсы. 2021. Т. 48. № 3. С. 344–353.
9. Рыбинское водохранилище и его жизнь. Л.: Наука, 1972. 364 с.

10. *Щербаков А.П.* Гидрохимический режим Волги, Мологи и Шексны в районе Рыбинского водохранилища (до наполнения водохранилища) // Тр. биол. ст. Борок. Л., 1950. Вып. 1. С. 7–34.
11. Экологические проблемы Верхней Волги. Ярославль: ЯГТУ, 2001. 427 с.
12. *Chen M., Wang W.-X.* Accelerated uptake by phytoplankton of iron bound to humic acids // *Aquat. Biol.* 2008. V. 3. P. 155–166.
13. *Lofts S., Tipping E., Hamilton-Taylor J.* The chemical speciation of Fe(III) in freshwaters // *Aquat. Geochem.* 2008. V. 14. P. 337–358.
14. *Rabajczyk A., Namiesnik J.* Speciation of iron in the aquatic environment // *Water Environ. Res.* 2014. V. 86. № 8. P. 741–758.
15. *Vuori K.-M.* Direct and indirect effects of iron on river ecosystems // *Ann. Zool. Fennici.* 1995. V. 32. P. 317–329.
16. *Wotter S.E.T., Niencheski L.F.H., Milani M.R.* Chemical speciation and dissolved iron in the pore water of Patos lagoon sediments – Brazil // *Portugaliae Electrochimica Acta.* 2011. V. 29. № 3. P. 155–163.