

УДК 556.531(282.25)

МАРГАНЕЦ В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ НИЖНЕГО ТЕЧЕНИЯ РЕКИ ИРТЫШ**Дударева И.А., Алимова Г.С., Токарева А.Ю.***Тобольская комплексная научная станция Уральского отделения Российской академии наук (ТКНС УрО РАН), Тобольск, e-mail: sovet29@rambler.ru*

Атомно-эмиссионным методом определено валовое содержание Mn в поверхностной воде и донных отложениях нижнего течения реки Иртыш. Показана сезонная динамика пространственного распределения валовых концентраций Mn в донных отложениях, представлены коэффициенты вариации признака. Установлено, что в сезонной динамике Mn имеет характерные закономерности распространения в компонентах водной экосистемы. Установлено, что содержание Mn в воде по всему исследуемому участку нижнего течения р. Иртыш превышает предельно допустимую концентрацию в 9...20 раз. Подтверждена положительная сильная корреляция между цветностью и концентрацией марганца в воде. Отмечены сезонные тенденции минимального и максимального накопления Mn в донных отложениях нижнего течения р. Иртыш. Наибольшая нагрузка приходится на осенний и весенний периоды исследований. Коэффициенты вариации Mn в донных отложениях подтверждают симметрию малых рядов выборки, как по сечению, так и по протяжению реки. Полученные значения коэффициентов вариации менее 10% свидетельствуют о слабой изменчивости признака. Рассчитанные кларки концентрации Mn меньше 1, что может говорить о рассеивании элемента в донных отложениях нижнего течения р. Иртыш.

Ключевые слова: нижнее течение р. Иртыш, вода природная поверхностная, донные отложения, марганец, коэффициент вариации, кларк концентрации

MANGANESE IN WATER AND SEDIMENTS OF THE LOWER REACHES OF THE IRTYSH RIVER**Dudareva I.A., Alimova G.S., Tokareva A.Yu.***Tobolsk complex scientific station of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (TCSS UB RAS), Tobolsk, e-mail: sovet29@rambler.ru*

Atomic-emission method determined total contents of Mn in the natural surface water and bottom sediments of the lower reaches of the Irtysh river. Shows the seasonal dynamics of the spatial distribution of gross concentrations of Mn in the bottom sediments, represented by the coefficients of variation of the characteristic. It is established that the seasonal dynamics of Mn has a characteristic pattern of distribution in components of aquatic ecosystems. The content of Mn in the water around the test section of the lower reaches of Irtysh river exceeds maximum permissible concentration in 9 ... 20 times. Confirmed positive strong correlation between hue and concentration of manganese in the water. Marked seasonal trends in minimum and maximum accumulation of Mn in bottom sediments of the lower reaches of the river Irtysh. The greatest burden falls in the autumn and spring periods of study. The coefficients of variation Mn in bottom sediments confirm the symmetry of the small ranges of the sample, as the cross section and the length of the river. The obtained values of coefficients of variation less than 10% indicate weak variability of the characteristic. Clarke calculated the concentration of Mn is less than 1, which can speak for the dispersion element in bottom sediments of the lower reaches of the river Irtysh.

Keywords: lower reaches of the river Irtysh, the natural surface water, bottom sediments, manganese, coefficient of variation, Clark concentration

Марганец – один из наиболее значимых микроэлементов, необходимый для жизнедеятельности всех организмов, но повышенное содержание марганца в объектах окружающей среды и в рационе питания может приводить к йоддефицитным заболеваниям [1]. Марганец относится к одним из наиболее распространенных элементов в земной коре, его кларк в литосфере составляет 1000 мг/кг [2]. Данный элемент отличается высокой лабильностью и способен легко переходить в воду, вследствие чего его миграция в водные объекты высокая как за счет прямых поступлений, так и за счет опосредованных вторичными факторами, например кислотными осадками [3]. К прямым посту-

плениям марганца в поверхностные воды относят сточные воды металлургических заводов, предприятий химической промышленности [2]. Значительные количества марганца поступают в природную поверхностную воду в процессе разложения водных животных и растительных организмов [4]. Соединения марганца являются одним из основных загрязнителей многих рек Российской Федерации, в том числе и р. Иртыш [5]. Иртыш – трансграничная река, протекает через Китай – Казахстан – Российскую Федерацию, является главным источником хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения, рыбного промысла, основной артерией судоходных путей.

К настоящему времени один из основных принятых способов оценки состояния природных поверхностных вод – это сравнение валовых концентраций загрязняющих элементов и веществ с их предельно допустимыми концентрациями (ПДК). Содержание марганца в воде зависит и от химического состава природных вод (водородный показатель, цветность и др.).

На территории бассейна р. Иртыш наиболее изучено распределение элементов, в частности марганца, в природных объектах – воде и донных отложениях (ДО) в его среднем течении [5]. Одним из экогеологических коэффициентов, на основе которого можно провести предварительную оценку валового накопления конкретного элемента в ДО, является кларк концентрации, представляющий собой отношение концентрации элемента в ДО к его среднему содержанию в литосфере.

Цель работы – исследование сезонной динамики валового содержания Mn, его пространственного распределения и накопления в воде и донных отложениях (ДО) нижнего течения р. Иртыш, определение кларков концентрации Mn по исследуемым створам.

Материалы и методы исследования

Отбор образцов проб воды и донных отложений в нижнем течении р. Иртыш проведен в шести станциях – на участке от села Абалак Тобольского района до села Горнослинкино Уватского района Тюменской области в 2015 г. (рис. 1). Длина реки Иртыш в пределах рассматриваемой территории составила 163 км. Отбор выполнен в период весенне-летнего половодья (май – сентябрь) 2015 г. из верхнего слоя донных отложений до глубины 10 см с помощью специального пробоотборника с площадью сечения 36 см². На каждой станции производили шесть выемок грунта – не менее двух с магистрального русла (М.Р.), левого (Л.Б.) и правого (П.Б.) берегов [6].

Анализ воды и ДО проведен по стандартным методикам. Определение валового содержания марганца проведено атомно-эмиссионным методом на спектрометре OPTIMA-7000 DV по ПНД Ф 14.1:2:4.135-98 – в воде и по ПНД Ф 16.2.2:2.3.71-2011 – в ДО в лаборатории экотоксикологии ТХНС УрО РАН (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.516420 от 04 марта 2011 г.). Определение цветности воды по РД 52.24.497-2005.

Результаты анализов обрабатывали математически с помощью программы *Microsoft Excel* с вычислением среднего

арифметического значения ($\bar{X}$), его стандартного отклонения (SD). Значение заданной доверительной вероятности $P = 0,05$. Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлена с помощью программы «Statisticav 6.0 StatSoft».

При исследовании равномерности распределения Mn в ДО по створам в сезонной динамике использовали коэффициент вариации (CV, %). Он позволил сравнить изменчивость признака по длине реки и ее сечению. Известно, что при сильно асимметричных рядах распределения CV может достигать 100%. Условно принято, что коэффициент вариации меньше 10% свидетельствует об относительно слабой изменчивости признака (слабое варьирование), 10–20% – средней (среднее варьирование), более 20% – сильной (значительное, сильное варьирование).

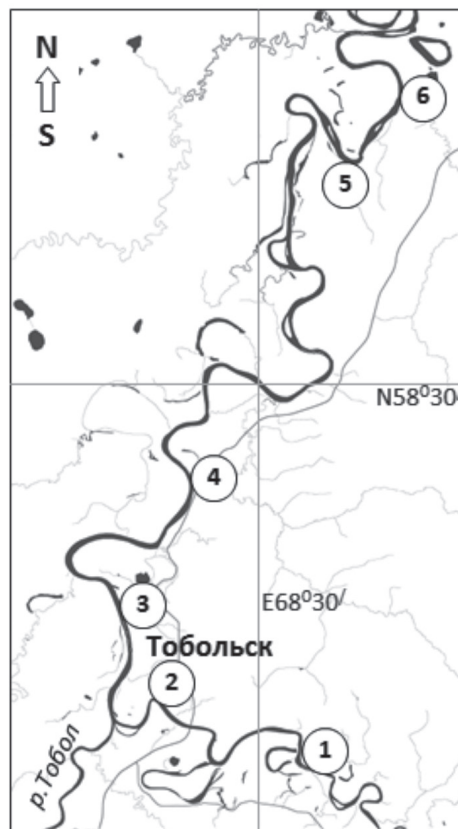


Рис. 1. Карта-схема створов отбора проб воды и донных отложений в нижнем течении р. Иртыш вблизи населенных пунктов: 1 – село Абалак, Тобольский район, 2 – деревня Бизино, Тобольский район, 3 – г. Тобольск, речной порт, 4 – деревня Медведчиково, Тобольский район, 5 – Научно-исследовательский стационар «Миссия» ТХНС УрО РАН, Уватский район, 6 – село Горнослинкино, Уватский район [6]

Кларк концентрации марганца определяется по формуле

$$K_k = \frac{X}{K},$$

где X – концентрация Mn в ДО, мг/кг; $K = 1000$ мг/кг – кларк, среднее содержание в литосфере [3].

Результаты исследования и их обсуждение

В поверхностных водах марганец (до 98 % валового содержания) содержится во взвешенной форме (в степени окисления +4). В растворенной форме марганец (в степени окисления +2) присутствует в природных водах, обедненных кислородом. По данным [6] концентрация кислорода в водах нижнего течения р. Иртыш находится в пределах 7,5...8,2 мг/дм³ и реакция среды слабощелочная. Предельно допустимая концентрация марганца в воде составляет 10 мкг/дм³ [6]. На всех створах наблюдается высокое содержание соединений марганца в воде (рис. 2).

Максимальные концентрации марганца в воде обнаружены в створе 5: 14,5 ПДК – по руслу, 22,5 ПДК – по левому берегу и 24 ПДК – по правому берегу реки; в створе 4 – 23,7 ПДК – по левому берегу; в створе 6 – от 12,1 до 18,2 ПДК. В створах 1–3 содержание марганца в воде превышает ПДК в среднем в 10,7 раз по сечению реки (рис. 2). Высокие значения марганца в природной поверхностной воде р. Иртыш могут быть обусловлены и увеличением средних

значений минерализации до 212 мг/дм³ [6]. На содержание марганца в природных водах также влияют и некоторые гидрохимические показатели воды, например цветность. На рис. 3 показано среднее содержание марганца в воде и градус цветности поверхностных вод нижнего течения р. Иртыш. Полученные данные подтверждают положительную сильную корреляцию (коэффициент корреляции Спирмена $r_s = 0,83$, $p = 0,04$) между цветностью и концентрацией марганца в воде.

В целом по содержанию и распределению Mn в воде и ДО наблюдается общая закономерность, заключающаяся в повторении меандры реки. Левый берег Иртыша пологий, здесь скорость течения затормаживается, взвешенные вещества, а с ними и металлы оседают на дно. Правый берег обрывистый, скорость течения выше, сильнее происходит взмучивание ДО, металл мигрирует в воду вместе с взвешенными веществами [7]. Это просматривается и в сезонном аспекте, что подтверждается данными исследований ДО, представленными в таблице. В ней отражено продольное и поперечное, а также сезонное распределение Mn.

У большинства створов, левое правобережье накапливает марганец в ДО в весеннее половодье, а в створах 1–3 по левому берегу – и осенью.

За весь изучаемый период максимальная нагрузка зафиксирована в створе 1.

Уровень валового содержания Mn по руслу реки выше, чем у берегов, на 80...150 мг/кг.

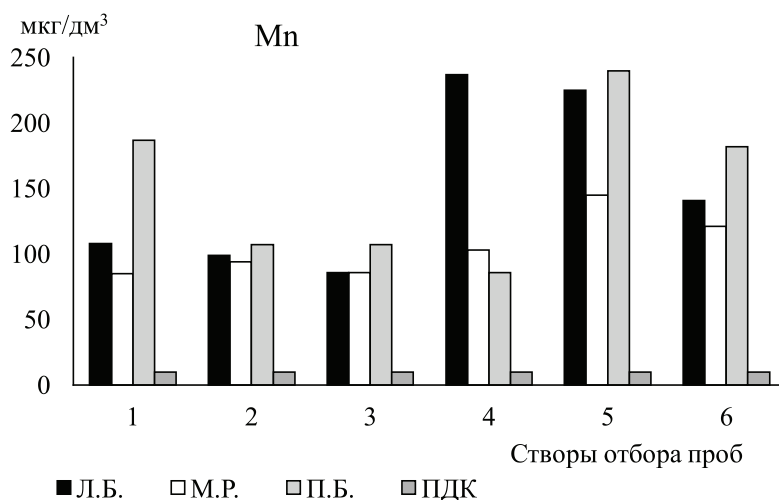


Рис. 2. Среднее содержание марганца (за май – сентябрь 2015 г.) в поверхностных водах нижнего течения р. Иртыш («Л.Б.» – левый берег, «М.Р.» – магистральное русло, «П.Б.» – правый берег)

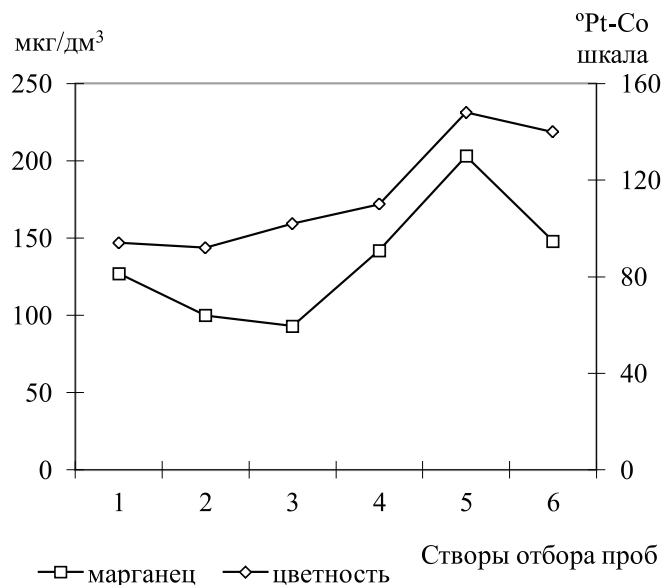


Рис. 3. Среднее содержание марганца (мкг/дм³) в воде и градус цветности (°Pt-Co шкала) поверхностных вод нижнего течения р. Иртыш

Валовое содержание Mn (мг/кг) в ДО, $\bar{X} \pm SD$ ($n = 3$; $P = 0,05$),
среднее содержание $\bar{X}$ за период отбора (по вертикали) и по длине (по горизонтали)
исследуемого участка нижнего течения р. Иртыш, кларк концентрации

Точка отбора проб	Сезон отбора проб	Створ						$\bar{X}$
		1	2	3	4	5	6	
Левый берег	Весна	333 ± 2	479 ± 0	391 ± 0	141 ± 0	250 ± 0	270 ± 1	311
	Лето	348 ± 0	248 ± 1	264 ± 3	202 ± 1	153 ± 0	102 ± 1	220
	Осень	691 ± 2	454 ± 0	452 ± 0	192 ± 1	52 ± 0	116 ± 1	326
	$\bar{X}$	457	394	369	179	152	162	286
	K_k	0,5	0,4	0,4	0,4	0,2	0,2	0,3
Магистральное русло	Весна	305 ± 0	432 ± 0	64 ± 1	161 ± 1	419 ± 2	323 ± 1	284
	Лето	287 ± 0	315 ± 2	394 ± 0	158 ± 1	364 ± 1	347 ± 2	311
	Осень	109 ± 0	135 ± 1	468 ± 3	234 ± 0	72 ± 0	987 ± 7	334
	$\bar{X}$	234	294	309	184	285	553	310
	K_k	0,2	0,3	0,3	0,2	0,3	0,6	0,3
Правый берег	Весна	211 ± 1	261 ± 1	116 ± 0	280 ± 1	122 ± 0	250 ± 1	207
	Лето	229 ± 0	194 ± 1	97 ± 1	254 ± 0	201 ± 1	217 ± 1	199
	Осень	98 ± 0	107 ± 1	89 ± 0	217 ± 1	205 ± 1	70 ± 0	131
	$\bar{X}$	179	187	101	250	176	179	179
	K_k	0,2	0,2	0,1	0,3	0,2	0,2	0,2
$\bar{X}$ по сечению реки		290	292	260	204	204	298	258

Максимум его концентрации отмечается в створе 6. ДО русла реки представляют собой суглинки, суглинки илистые, с преобладанием фракции глинистых частиц в гранулометрическом составе. Коэффициент корреляции Спирмена для фракции глинистых частиц с Mn составляет 0,8, чем и об-

условлено наибольшее накопление металла в ДО русла реки [8]. Содержание элемента в среднем по сечению реки имеет близкие значения – в среднем 260 мг/кг. Вариация содержания марганца в ДО нижнего течения р. Иртыш свидетельствует о слабой изменчивости признака. По протяжению

реки коэффициент варьирования меняется: от 0,01 % (М.Р.) до 0,34 % (Л.Б.) – весной; от 0,23 % (П.Б.) до 0,34 % (Л.Б.) – летом; от 0,40 % (П.Б.) до 0,70 % (Л.Б.). По сечению вариация имеет следующие значения: минимум – 0,11 % (створ 1) и максимум – 0,75 % (створ 3) – весной; 0,17–0,18 % (створ 1, 5) и 0,48 % (створ 3) – летом; 0,08 % (створ 4) и 1,10 % – осенью соответственно. Таким образом, коэффициенты варьирования незначительны, но все же содержание Mn изменяется по створам, особенно это заметно в поперечном сечении реки – от прибрежной зоны к стрежню.

Кларки концентрации, рассчитанные для марганца в ДО по створам в нижнем течении р. Иртыш, не превышают среднего содержания в земной коре ($K_k < 1$). То есть, возможно, окисление и осаждение марганца (+2) протекает довольно медленно и происходит рассеивание элемента в ДО (таблица) [2].

Выводы

Содержание Mn в воде по всему исследуемому участку нижнего течения р. Иртыш превышает ПДК в 9...20 раз. Подтверждена положительная значимая корреляция между цветностью и концентрацией марганца в воде.

Отмечены сезонные тенденции минимального и максимального накопления Mn в ДО нижнего течения р. Иртыш. Наибольшая нагрузка приходится на осенний и весенний периоды исследований.

Коэффициенты вариации Mn в ДО подтверждают симметрию малых рядов выборки, как по сечению, так и по протяжению реки. Полученные значения $CV < 10\%$ свидетельствуют о слабой изменчивости признака.

Рассчитанные кларки концентрации Mn меньше 1, что может говорить о рассеивании элемента в ДО нижнего течения р. Иртыш.

Статья подготовлена при финансовой поддержке ФАНО России в рамках темы ФНИ № 0408-2014-0019 «Миграционные процессы радионуклидов и химических загрязнителей в экосистеме водоемов Обь-Иртышского бассейна».

Список литературы

1. Кашин В.К., Иванов Г.М., Корсунов В.М. Марганец в абиотических компонентах и растениях ландшафтов За-

байкалья / В.К. Кашин, Г.М. Иванов, В.М. Корсунов // Сибирский экологический журнал. – 2008. – № 2. – С. 263–271.

2. Шигабаева Г.Н., Ахтырская Е.О. Корреляционный анализ содержания тяжелых металлов в донных отложениях / Г.Н. Шигабаева, Е.О. Ахтырская // Известия МГТУ «МАМИ». – 2014. – Т. 3. – № 2(20). – С. 55–59.

3. Моисеенко Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Т.И. Моисеенко, Л.П. Кудрявцева, Н.А. Гашкина; Ин-т вод. проблем РАН. – М.: Наука, 2006. – 261 с.

4. Коган Р.М., Рыжкова Л.О. Исследование форм нахождения природных загрязнителей в поверхностных водах р. Бира / Р.М. Коган, Л.О. Рыжкова // Региональные проблемы. – 2010. – Т. 13, № 2. – С. 86–91.

5. Бобренко Е.Г., Бобренко М.И. Оценка трансграничного загрязнения реки Иртыш марганцем // Образование и наука: современное состояние и перспективы развития: материалы междунар. науч.-практ. конф.: в 6 частях. – Министерство образования и науки Российской Федерации, 2014. – С. 24–26.

6. Гидрохимия поверхностных вод и видовой состав макрозообентоса нижнего течения р. Иртыш / Г.С. Алимova [и др.] // Вода: химия и экология. – 2014. – № 5(71). – С. 27–34.

7. Чемагин А.А. Современное экологическое состояние реки Иртыш в нижнем течении: дис.... канд. биол. наук. – Тюмень, 2015. – 231 с.

8. Содержание металлов в донных отложениях реки Иртыш / Земцова Е.С. [и др.] // Естественные и технические науки. – 2014. – № 9–10 (77). – С. 54–56.

References

1. Kashin V.K., Ivanov G.M., Korsunov V.M. Marganec v abioticheskikh komponentah i rastenijah landshaftov Zabakajlja / V.K. Kashin, G.M. Ivanov, V.M. Korsunov // Sibirskij ekologicheskij zhurnal. 2008. no. 2. pp. 263–271.

2. Shigabaeva G.N., Ahtyrskaja E.O. Korreljacionnyj analiz soderzhaniya tjazhelyh metallov v donnyh otlozhenijah / G.N. Shigabaeva, E.O. Ahtyrskaja // Izvestija MGTU «MAIMI». 2014. T. 3. no. 2(20). pp. 55–59.

3. Moiseenko T.I. Rassejannnye jelementy v poverhnostnyh vodah sushi: Tehnofilnost, bioakkumuljacija i jekotoksikologija / T.I. Moiseenko, L.P. Kudrjavceva, N.A. Gashkina; In-t vod. problem RAN. M.: Nauka, 2006. 261 p.

4. Kogan R.M., Ryzhkova L.O. Issledovanie form nahozhdenija prirodnyh zagraznitelej v poverhnostnyh vodah r. Bira / R.M. Kogan, L.O. Ryzhkova // Regionalnye problemy. 2010. T. 13, no. 2. pp. 86–91.

5. Bobrenko E.G., Bobrenko M.I. Ocenka transgranichnogo zagraznenija reki Irtysh margancem // Obrazovanie i nauka: sovremennoe sostojanie i perspektivy razvitiya: materialy mezhdunar. nauch.-prakt. konf.: v 6 chastjah. Ministerstvo obrazovaniya i nauki Rossijskoj Federacii, 2014. pp. 24–26.

6. Gidrohimiya poverhnostnyh vod i vidovoj sostav makrozoobentosa nizhnego techenija r. Irtysh / G.S. Alimova [i dr.] // Voda: himija i jekologija. 2014. no. 5(71). pp. 27–34.

7. Chemagin A.A. Sovremennoe jekologicheskoe sostojanie reki Irtysh v nizhnem techenii: dis.... kand. biol. nauk. Tjumen, 2015. 231 p.

8. Soderzhanie metallov v donnyh otlozhenijah reki Irtysh / Zemcova E.S. [i dr.] // Estestvennye i tehicheskie nauki. 2014. no. 9–10 (77). pp. 54–56.