

УДК 550.42(571.1)

ВЛИЯНИЕ ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ВАЛОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ (Mn, Pb, Cr, Zn, Ni) В НЕКОТОРЫХ РЕКАХ ОБЬ-ИРТЫШСКОГО БАСЕЙНА**Земцова Е.С., Алимова Г.С.***Тобольская комплексная научная станция Уральского отделения Российской академии наук (ТКНС УрО РАН), Тобольск, e-mail: zemcovaelena@mail.ru*

Атомно-эмиссионным методом определено валовое содержание металлов (Mn, Pb, Cr, Zn, Ni) в донных отложениях некоторых рек Обь-Иртышского бассейна: р. Демьянка, р. Самсоновская, р. Лев, р. Вандрас. Проведен корреляционный анализ Спирмена между валовыми концентрациями металлов и процентным содержанием гранулометрических фракций донных отложений < 2,0 мм. Установлена положительная корреляционная зависимость между концентрациями Mn, Pb, Cr, Zn, Ni и фракцией глинистых частиц (< 0,005 мм). На основе полученных уравнений регрессии рассчитаны теоретические значения концентрации Mn, Pb, Cr, Zn, Ni в образцах проб донных отложений известного гранулометрического состава исследуемых рек. При сравнении теоретических значений с фактически полученными результатами выявлены образцы с повышенными концентрациями металлов.

Ключевые слова: Обь-Иртышский бассейн, донные отложения, гранулометрический состав, металлы, органическое вещество, корреляционный и регрессионный анализы

INFLUENCE OF GRANULOMETRIC COMPOSITION OF BOTTOM SEDIMENTS ON GROSS DISTRIBUTION OF METALS (Mn, Pb, Cr, Zn, Ni) IN SOME RIVERS OF THE OB-IRTYSH BASIN**Zemtsova E.S., Alimova G.S.***Tobolsk complex scientific station of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (TCSS UB RAS), Tobolsk, e-mail: zemcovaelena@mail.ru*

Atomic-emission method determined the total content of metals (Mn, Pb, Cr, Zn, Ni) in the bottom sediments of some rivers of the Ob-Irtysh basin: r. Demianka, r. Samsonovskaya, r. Lev, r. Vandras. Spearman's correlation analysis was made between the total metal concentrations and the percentage of granulometric fractions of bottom sediments < 2,0 mm. A positive correlation between the concentrations of Mn, Pb, Cr, Zn, Ni and a fraction of clay particles (< 0,005 mm) was established. Based on the regression equations obtained, the theoretical values of the concentration of Mn, Pb, Cr, Zn, Ni in samples of sediment samples of the known granulometric composition of the investigated rivers were calculated. When comparing the theoretical values with the actual results, samples with elevated metal concentrations were detected.

Keywords: the Ob-Irtysh basin, bottom sediments, granulometric composition, metals, organic matter, correlation and regression analyses

В современных условиях промышленно-го освоения Обь-Иртышского бассейна (питьевое и техническое водоснабжение, судоходство, рыболовство) особенное внимание уделяется экологическому состоянию как крупных рек, так и их притоков. Характер накопления загрязняющих веществ зависит и от гранулометрического состава донных отложений (ДО). Верхний 10-сантиметровый слой донных осадков – основной объект геоэкологических исследований [1]. В частности, влияние различных гранулометрических фракций ДО на валовое распределение металлов обнаружено рядом исследователей [2–8]. Интенсивность сорбции металлов донными осадками может зависеть и от химических свойств ДО – pH, содержание органического вещества и т.д. [7].

Объектом исследования в данной работе являются ДО некоторых рек Обь-Иртышского бассейна – Демьянка, Сам-

соновская, Лев и Вандрас. Демьянка является достаточно крупным правым притоком р. Иртыш, общей длиной более 1000 км. Реки Самсоновская, Лев, Вандрас – притоки бассейна Верхней Оби, расположенные в южной части Ханты-Мансийского автономного округа (ХМАО) Тюменской области. Исследуемые притоки бассейна Верхней Оби относят к малым рекам с протяженностью не более 200 км [6].

Цель работы – на основе полученных уравнений регрессии, отражающих математическую зависимость концентрации металла от процентной доли фракций гранулометрического состава ДО, рассчитать теоретические значения концентрации металлов в каждом образце ДО. Сравнение фактически полученных результатов с теоретически рассчитанными позволит выявить образцы донных осадков с «аномальными» (т.е. значительно отклоняющимися

от теоретических показателей) концентрациями элементов.

В работе изучено валовое распределение металлов – Mn, Pb, Cr, Zn, Ni в донных осадках исследуемых рек. Данные металлы относят к микрокомпонентам природных объектов. Согласно ГОСТ 17.4.1.02-83 «Классификация химических веществ для контроля загрязнения» Pb и Zn относят к 1 классу опасности (высоко опасные), Cr и Ni – 2 класс опасности (умеренно опасные), Mn – 3 класс опасности (мало опасные) [3].

Материалы и методы исследования

В 2014 г. проведены экспедиционные работы на территории Ханты-Мансийского автономного округа и Уватского района Тюменской области по изучению химического загрязнения ДО четырех рек – Демьянка (D), Лев (L), Вандрас (V) и Самсоновская (S). Географические координаты станций отбора проб ДО представлены в табл. 1.

Таблица 1
Географические координаты станций отбора проб ДО на реках ХМАО

Наименование водоема	Станция отбора	Географические координаты
Река Вандрас	В2	N60°04,125'; E071°28,729'
	В1	N60°04,120'; E071°28,956'
Река Лев	Л2	N60°01,344'; E071°21,974'
	Л1	N60°00,730'; E071°20,229'
Река Самсоновская	С1	N59°38,171'; E071°17,701'
	С2	N59°58,117'; E071°17,689'
Река Демьянка	Д1	N59°29,313'; E070°00,523'
	Д2	N59°32,626'; E069°20,476'

Отобрано 24 образца ДО (по 6 образцов с каждой реки). Отбирался верхний слой речных отложений (5–10 см) при использовании дночерпателя с площадью захвата 0,025 м². Анализ образцов ДО проведен в 2014 г. в лаборатории экотоксикологии ТХНС УрО РАН (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.516420 от 04 марта 2011 г.). Оценен уровень pH водной вытяжки ДО, содержание органического вещества, валовые концентрации пяти эле-

ментов – Mn, Pb, Cr, Zn, Ni. Содержание органического вещества определено по методу И.В. Тюрина в модификации В.Н. Симакова. Элементный анализ проведен в разведенных экстрактах после кислотного разложения образцов ДО с использованием метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре Optima 7000DV (PerkinElmer, США). Кислотное разложение образцов ДО выполнено с помощью системы микроволнового разложения speedwave MWS-2 (BERGHOF Products + Instruments GmbH, Германия). Гранулометрический состав ДО был определен авторами ранее с помощью метода Рутковского, для классификации ДО по результатам гранулометрического анализа использован треугольник Ферре [9]. Статистический анализ данных проведен с использованием пакета программ Statistica (StatSoft). При проверке статистических гипотез применялись регрессионный анализ, коэффициент корреляции Спирмена r ($r < 0,30$ – слабые связи, $r = 0,31–0,70$ – средние связи, $r > 0,70$ – сильные связи по шкале Чеддока) [10].

Результаты исследования и их обсуждение

Донные отложения четырех исследуемых рек различались по гранулометрическому составу и классифицировались как «пески», «суглинистые пески» и «песчанистые суглинки» [8]. Количество образцов ДО данных наименований для каждой реки составило соответственно 4, 2, 0 для р. Демьянка; 0, 3, 3 – для р. Вандрас; 2, 2, 2 – для р. Лев и 0, 2, 4 – для р. Самсоновская. Валовое содержание металлов в образцах разного механического состава значительно различалось. Так, в «песчанистых суглинках» по сравнению с «песками» усредненные концентрации Mn были выше в 2,0 раза, Pb – в 3,5 раза, Cr – в 2,2 раза, Zn – в 2,5 раза, Ni – в 1,6 раз. Таким образом, при оценке степени загрязнения ДО тяжелыми металлами необходимо учитывать содержание в них гранулометрических фракций разной размерности. Наиболее тесные связи изученных металлов выявлены с содержанием фракции глинистых частиц. Установлена математическая зависимость между данными параметрами (рисунок). На основе полученных уравнений регрессии рассчитаны теоретические значения концентрации металлов в каждом образце ДО с тем или иным содержанием глинистых частиц. Сравнение фактически полученных результатов с те-

оретически рассчитанными позволило выявить образцы донных осадков с «аномальными» (т.е. значительно отклоняющимися от теоретических показателей) концентрациями элементов. На рисунке визуально можно наблюдать максимальные отклонения полученных концентраций (пунктирная линия) от теоретической кривой (сплошная черная линия).

Валовое содержание Mn в исследуемых образцах варьировало от 17 до 299 мг/кг и находилось в прямой зависимости от содержания фракции глинистых частиц ($r = +0,70$) и органического вещества ($r = +0,72$) в ДО. С процентным содержанием фракции песчаных частиц статистически значимых связей не выявлено. Существенных отклонений фактических значений Mn от теоретически рассчитанных не наблюдалось.

Содержание Pb в изученных образцах изменялось в интервале от 2,9 до 80 мг/кг. Относительно других металлов показатели Pb имели более тесные связи с количеством органического вещества ($r = +0,81$), фракции глинистых частиц ($r = +0,74$) и фракции песчаных частиц ($r = -0,71$) в ДО. В отдельных пробах (р. Самсоновская и р. Вандрас) фактические концентрации Pb незначительно превышали теоретические – в 1,4–1,6 раз (рисунок). Определены тесные связи Pb с Cr ($r = +0,84$) и Zn ($r = +0,84$).

Увеличение коэффициента корреляции для фракции менее 0,005 мм по Mn и Pb до 0,8 отмечено и в других работах [3].

Пределы колебаний Cr в образцах ДО составили от 0,9 до 26 мг/кг. Показатели Cr возрастали при увеличении доли глинистых частиц ($r = +0,73$) и содержания органического вещества ($r = +0,74$) и снижались при увеличении доли песчаных частиц ($r = -0,59$). В двух образцах (S_1 и V_6) практически полученные результаты в 1,6 раз превысили теоретические.

Минимальные показатели Zn в изученных образцах составили 0,9 мг/кг, максимальные – 29,5 мг/кг. Коэффициенты корреляции Zn с содержанием фракций глинистых, песчаных частиц и органического вещества в ДО составили соответственно +0,72, -0,71 и +0,72. Заметное превышение фактических результатов над теоретически рассчитанными наблюдалось только в образце S_1 (в 1,7 раза).

Валовое содержание Ni в ДО изменялось в диапазоне от 0,3 до 9,9 мг/кг. Определены относительно слабые связи показателей Ni с содержанием фракции глинистых

частиц ($r = +0,42$) и фракции песчаных частиц ($r = -0,42$), с количеством органического вещества, статистически значимых связей не выявлено. Профиль кривой, отражающей экспериментально полученные концентрации Ni, существенно отличался от профилей других металлов. Выраженные пики определены в образцах L_2 и L_6 (значения превышали теоретические в 1,9 раз). Данные образцы классифицировались соответственно как «песок» и «суглинистый песок» и характеризовались низким содержанием органического вещества. Высокие концентрации Ni в данных образцах могут быть связаны с антропогенным загрязнением, например загрязнением нефтепродуктами. Известно, что Ni является одним из наиболее распространенных токсичных элементов нефти (концентрация Ni в нефти может достигать 0,01 %).

Проведен сравнительный анализ содержания металлов в ДО четырех исследуемых рек. Минимальные значения исследуемых металлов определены в образцах ДО р. Демьянка, характеризующихся наиболее высоким содержанием фракции песчаных частиц и низким содержанием фракции глинистых частиц и органического вещества (табл. 2).

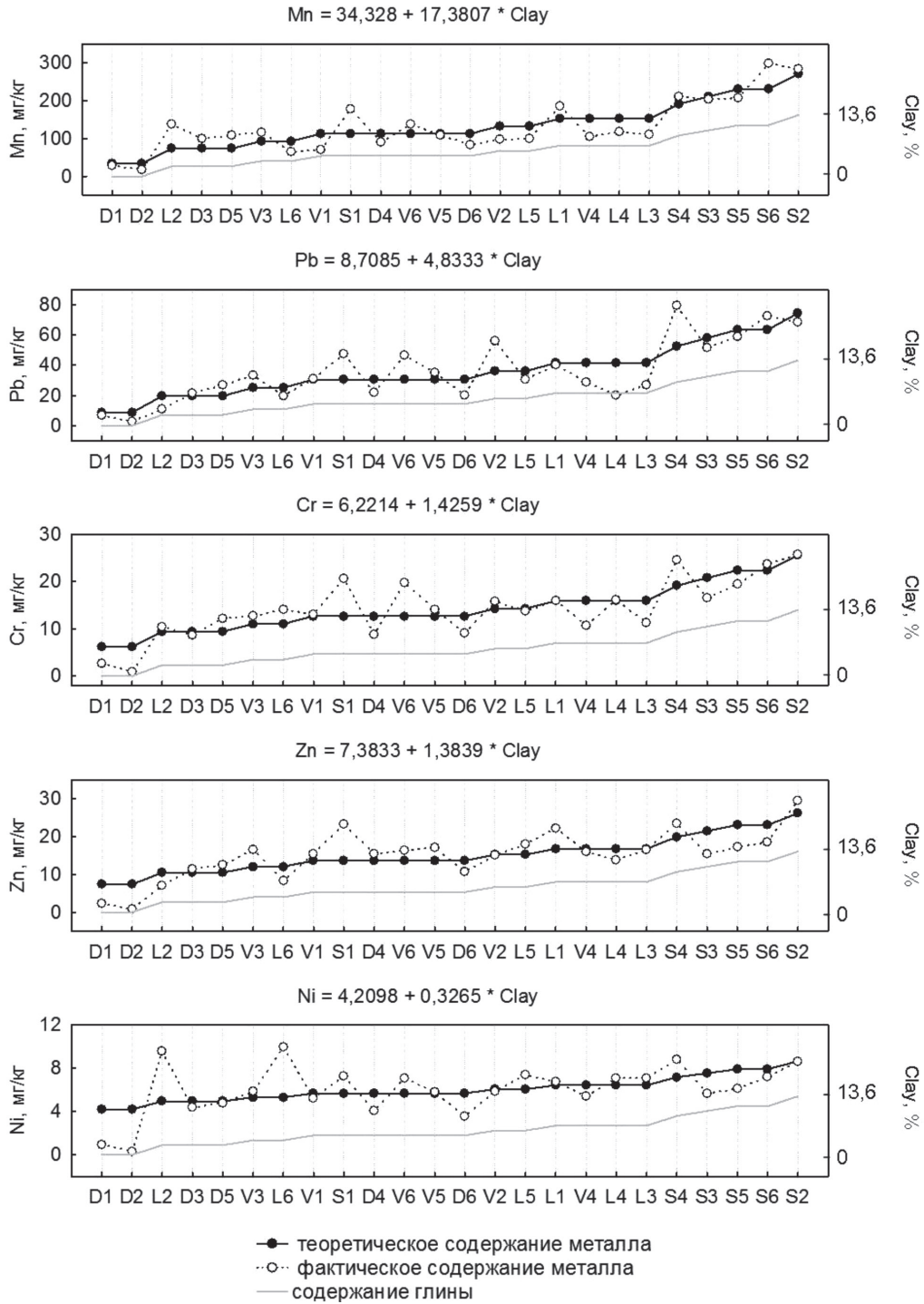
Максимальные значения Mn, Pb, Cr и Zn отмечены в образцах ДО р. Самсоновская, отличительной особенностью которых было высокое содержание органического вещества и фракции глинистых частиц (табл. 2). Концентрации всех изученных металлов отрицательно коррелируют со значениями содержания фракций песчаных частиц, что согласуется с данными других работ по исследованию ДО водоемов [3, 7].

Выводы

Определены валовые концентрации пяти металлов в донных отложениях некоторых рек ХМАО – Mn (19–299 мг/кг), Pb (2,9–80 мг/кг), Cr (0,9–26 мг/кг), Zn (0,9–30 мг/кг), Ni (0,3–9,9 мг/кг).

Установлены значимые положительные корреляции между концентрацией металлов в донных осадках и содержанием в них фракции глинистых частиц и органического вещества.

На основе полученных уравнений регрессии рассчитаны теоретические значения концентрации Mn, Pb, Zn, Cr и Ni в образцах донных отложений известного гранулометрического состава. При сравнении теоретических значений с фактически полученными результатами выявлены образцы с повышенными концентрациями металлов.



Фактическое и теоретическое содержание металлов в образцах донных отложений рек Демьянка (D), Лев (L), Вандрас (V) и Самсоновская (S) в зависимости от содержания фракции глинистых частиц (Clay, %)

Таким образом, различия в содержании металлов в ДО исследуемых рек обусловлены естественными причинами – различиями в содержании различных гранулометрических фракций и органического вещества. В содер-

жании Ni статистически значимых различий между ДО рек Самсоновская и Лев не выявлено. Как было отмечено выше, высокие концентрации Ni в песчаных ДО р. Лев могут быть связаны с антропогенным загрязнением.

Таблица 2

Химико-физический состав донных отложений исследуемых рек
(в левом столбце – значение медианы, в правом столбце – диапазон значений показателя)

Показатель, единица измерения	р. Демьянка		р. Вандрас		р. Лев		р. Самсоновская	
Mn, мг/кг	86,8	[28,9–99,5]	107	[98,9–117]	114	[99,7–139]	209	[204–284]
Pb, мг/кг	20,9	[6,9–21,9]	34,5	[31,3–46,8]	23,6	[19,5–30,8]	63,8	[51,6–72,7]
Cr, мг/кг	8,8	[2,6–9,2]	13,6	[12,8–15,9]	13,9	[11,4–16,1]	22,2	[19,5–24,6]
Zn, мг/кг	11,2	[2,4–12,5]	16,2	[15,5–16,6]	15,2	[8,4–18,0]	20,9	[17,3–23,5]
Ni, мг/кг	3,8	[1,0–4,4]	5,8	[5,4–5,9]	7,3	[7,1–9,6]	7,2	[6,1–8,6]
Фракция глинистых частиц, %	2,3	[0,0–4,5]	4,5	[4,5–5,7]	6,2	[3,4–6,8]	10,8	[9,1–11,3]
Фракция песчаных частиц, %	90,0	[85,0–100]	66,3	[55,0–80,0]	81,3	[75,0–90,0]	72,5	[65,0–85,0]
Фракция илистых частиц, %	6,6	[0,0–10,5]	28,6	[15,5–39,3]	13,6	[5,2–18,2]	17,5	[4,8–25,5]
Органическое вещество, %	0,19	[0,11–0,33]	0,52	[0,45–0,56]	0,24	[0,16–0,40]	1,47	[1,06–2,06]
pH, ед. pH	6,6	[6,4–7,1]	5,0	[5,0–5,3]	6,3	[6,1–8,1]	5,6	[4,6–6,5]

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

Авторы выражают искреннюю благодарность коллегам – к.б.н. А.А. Чемагину, к.б.н. Е.И. Поповой за участие в отборе проб ДО.

Список литературы

1. Лукьянов С.А., Лебедев А.А., Шварцман Ю.Г. Гранулометрический состав донных отложений и его распределение в устьевой зоне р. Северной Двины / С.А. Лукьянов, А.А. Лебедев, Ю.Г. Шварцман // Arctic Environmental Research. – 2011. – № 2. – С. 12–19.
2. Влияние гранулометрического состава донных отложений на подвижность и токсичность тяжелых металлов в прибрежной зоне Финского залива Балтийского моря / Ю.М. Поляк [и др.] // Вода: химия и экология. – 2017. – № 1. – С. 11–18.
3. Слукковский З.И., Бубнова Т.П. Химический состав фракции < 0,1 мм отложений реки Неглинка – индикатор загрязнения городского водотока / З.И. Слукковский, Т.П. Бубнова // Учебные записки Петрозаводского государственного университета. – 2013. – № 4 (133). – С. 50–56.
4. Югай В.С., Даувальтер В.А. Особенности формирования гранулометрического состава донных отложений озера Большой Вудьявр / В.С. Югай, В.А. Даувальтер // Труды Ферсмановской научной сессии ГИ КНЦ РАН. – 2011. – № 8. – С. 157–159.
5. Фракции тяжелых металлов – Cd, Cr, Pb в донных отложениях малых рек бассейна Верхней Оби – Самсоновская, Лев и Вандрас / Алимova Г.С. [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 10–1. – С. 93–95.
6. Алимova Г.С., Токарева А.Ю., Земцова Е.С. Средняя плотность запасов тяжелых металлов в донных отложениях малых рек бассейна Верхней Оби – Самсоновская, Лев и Вандрас / Г.С. Алимova, А.Ю. Токарева, Е.С. Земцова // Успехи современного естествознания. – 2016. – № 10 – С. 110–113.
7. Опыт оценки загрязнения донных отложений нижнего течения реки Иртыш токсичными металлами / Земцова Е.С. [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2016. – № 10–4. – С. 604–608.
8. Сравнительный анализ содержания металлов в донных отложениях некоторых рек Тюменской области / Земцова Е.С. [и др.] // Фундаментальные исследования. – 2015. – № 2–26. – С. 5798–5802.

9. Определение гранулометрического состава грунтов (методические указания) / Сост. В.В. Фурсов, М.В. Балюра. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2007. – 21 с.

10. Пространственно-временное распределение тяжелых металлов в донных отложениях южной части Куяльнического Лимана / Г.Н. Шихалева [и др.] // Вестник ОНУ. Химия. – 2014. – Т. 19. – Вып. – 4(52). – С. 59–68.

References

1. Lukjanov S.A., Lebedev A.A., Shvarcman Ju.G. Granulometricheskij sostav donnyh otlozhenij i ego raspredelenie v ustevoj zone r. Severnoj Dviny / S.A. Lukjanov, A.A. Lebedev, Ju.G. Shvarcman // Arctic Environmental Research. 2011. no. 2. pp. 12–19.
2. Vlijanie granulometricheskogo sostava donnyh otlozhenij na podvizhnost i toksichnost tjazhelyh metallov v pribrezhnoj zone Finskogo zaliva Baltijskogo morja / Poljak Ju.M. [i dr.] // Voda: himija i jekologija. 2017. no. 1. pp. 11–18.
3. Slukovskij Z.I., Bubnova T.P. Himicheskij sostav frakcii < 0,1 mm otlozhenij reki Neglinki indikator zagraznenija gorodskogo vodotoka / Z.I. Slukovskij, T.P. Bubnova // Uchebnye zapiski Petrozavodskogo gosudarstvennogo universiteta. 2013. no. 4 (133). pp. 50–56.
4. Jugaj V.S., Dauvalter V.A. Osobennosti formirovanija granulometricheskogo sostava donnyh otlozhenij ozera Bolshoj Vudjavr / V.S. Jugaj, V.A. Dauvalter // Trudy Fersmanovskoj nauchnoj sessii GI KNC RAN. 2011. no. 8. pp. 157–159.
5. Frakcii tjazhelyh metallov Cd, Cr, Pb v donnyh otlozhenijah malyh rek bassejna Verhnej Obi Samsonovskaja, Lev i Vandras / G.S. Alimova [i dr.] // Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamentalnyh issledovanij. 2016. no. 10–1. pp. 93–95.
6. Alimova G.S., Tokareva A.Ju., Zemcova E.S. Srednjaja plotnost zapasov tjazhelyh metallov v donnyh otlozhenijah malyh rek bassejna Verhnej Obi Samsonovskaja, Lev i Vandras / G.S. Alimova, A.Ju. Tokareva, E.S. Zemcova // Uspehi sovremennogo estestvoznaniya. 2016. no. 10. pp. 110–113.
7. Opyt ocenki zagraznenija donnyh otlozhenij nizhnego techenija reki Irtysh toksichnymi metallami / Zemcova E.S. [i dr.] // Mezhdunarodnyj zhurnal prikladnyh i fundamentalnyh issledovanij. 2016. no. 10–4. pp. 604–608.
8. Sravnitelnyj analiz soderzhanija metallov v donnyh otlozhenijah nekotoryh rek Tjumenskoj oblasti / Zemcova E.S. [i dr.] // Fundamentalnye issledovanija. 2015. no. 2–26. pp. 5798–5802.
9. Opredelenie granulometricheskogo sostava gruntov (metodicheskie ukazaniya) / Sost. V.V. Fursov, M.V. Baljura. Tomsk: Izd-vo Tom. gos. arhit.-stroit. un-ta, 2007. 21 p.
10. Prostranstvenno-vremennoe raspredelenie tjazhelyh metallov v donnyh otlozhenijah juzhnoj chasti Kujalnickogo Limana / G.N. Shihaleeva [i dr.] // Bestnik ONU. Himija. 2014. T. 19. Vyp. 4(52). pp. 59–68.