

УДК 556:53:543.3

**ФРАКЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ – CD, CR, PB
В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МАЛЫХ РЕК
БАСЕЙНА ВЕРХНЕЙ ОБИ – САМСОНОВСКАЯ, ЛЕВ И ВАНДРАС**

Алимова Г.С., Дударева И.А., Земцова Е.С., Токарева А.Ю.

*ФГБУН Тобольская комплексная научная станция Уральского отделения
Российской академии наук (ТКНС УрО РАН), Тобольск, e-mail: gulsem76@mail.ru*

В образцах донных отложений некоторых малых рек бассейна Верхней Оби – Самсоновская, Лев и Вандрас проведено последовательное фракционирование по методам Спозито, Мотузовой и Пампура. Выделены обменная, водорастворимая, органическая, карбонатная, оксидная (связанная с оксидами Fe и Mn) и остаточная фракции Cd, Cr, Pb. В результате атомно-эмиссионного анализа определено количественное содержание выделенных фракций тяжелых металлов. Установлено, что для Cd, Cr, Pb преобладающей фракцией является водорастворимая. Доля тяжелых металлов в водорастворимой фракции достигает 38% от общей суммы фракций. Содержание тяжелых металлов – Cd, Cr и Pb в обменной, органической, карбонатной, оксидной и остаточной фракциях находится практически в одном диапазоне – 12-14% от суммы фракций.

Ключевые слова: донные отложения, бассейн Верхней Оби, малые реки, фракции тяжелых металлов

**FRACTION OF HEAVY METALS – CD, CR, PB
IN THE BOTTOM SEDIMENTS OF SMALL RIVERS
IN THE UPPER OB BASIN – SAMSONOVSKAYA, LEV AND VANDRAS**

Alimova G.S., Dudareva I.A., Zemtsova E.S., Tokareva A.J.

*Tobolsk complex scientific station of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences
(TCSS UB RAS), Tobolsk, gulsem76@mail.ru*

The samples of bottom sediments of some small rivers of the Upper Ob basin – Samsonovskaya, Lev and Vandrass held sequential fractionation methods Sposito Motuzova and Pampura. Allocated exchange, water-soluble, organic, carbonate, oxide (associated with oxides Fe and Mn) and a residual fractions of Cd, Cr, Pb. The result is an atomic-emission analysis determined the quantitative content of selected fractions of heavy metals. It was found that for Cd, Cr, Pb, the dominant fraction is water soluble. The proportion of heavy metals in the water soluble fraction reaches 38% of the total amount of fractions. The content of heavy metals – Cd, Cr and Pb in exchange, organic, carbonate, oxide and residual fractions is almost in the same range 12-14% of the sum of the fractions.

Keywords: bottom sediments, the Upper Ob basin, small rivers, fraction of heavy metals

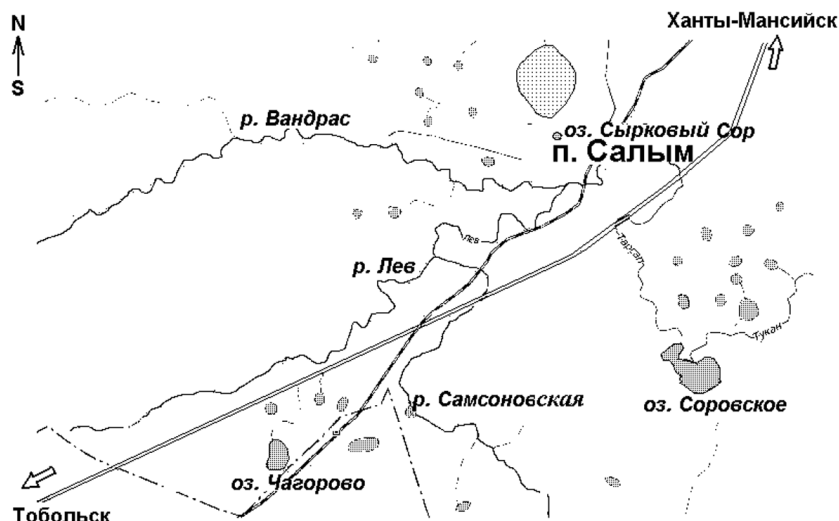
По степени опасности кадмий и свинец относят к тяжелым металлам (ТМ) второго, а хром – третьего класса опасности в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [5]. В последнее время многие авторы уделяют не только определению валовых концентраций ТМ в природных объектах, но и выявлению фракций ТМ [1, 2, 5].

Фракцией ТМ принято назвать «совокупность атомов или химических элементов, переведенных из твердой фазы в раствор при помощи определенного экстрагента. Они обладают близкой степенью подвижности в природном объекте, зависящей от применяемого экстрагента, и/или связаны с определенным типом реакционных центров» [3]. Существуют разные методы исследования фракций ТМ в природных объектах, в данной работе применен метод последовательных экстракций или фракционирования [2, 3].

Объектом исследования являются донные отложения (ДО) некоторых малых рек

бассейна Верхней Оби – Самсоновская, Лев, Вандрас. Целью работы – определение фракций ТМ в ДО исследуемых рек.

Реки – Самсоновская, Лев, Вандрас, находятся в южной части Ханты-Мансийского автономного округа Тюменской области в бассейне Верхней Оби. Воды рек – Самсоновская, Лев, Вандрас через реку Большой Салым впадают в реку Обь (рисунок). Исследуемые притоки бассейна Оби относят к малым рекам, так их протяженность не превышает 200 км [4]. Изучение экологического состояния притоков имеет важное значение, так как р. Обь является крупнейшей рекой Западной Сибири. В бассейне Верхней Оби сосредоточена большая часть населения региона, активно развивается нефтегазовая отрасль промышленности (добыча нефти и газа). Уклад жизни коренного населения Севера неразрывно связан с рыболовством, а опасность загрязнения рек химическими поллютантами (аварийные разливы нефти, сопутствующий вынос ТМ из нефтяных скважин) снижает их рыбохозяйственное значение.



Карта-схема расположения рек: Самсоновская, Лев, Вандрас

Фракции ТМ (Cd, Cr, Pb) в % от суммы форм в ДО малых рек бассейна Верхней Оби – Самсоновская (С), Лев (Л) и Вандрас (В) (σ – среднее квадратичное отклонение)

| Станция отбора | Сумма фракций, мг/кг | | Me _{обм} , % | | Me _{вод} , % | | Me _{орг} , % | | Me _{карб} , % | | Me _{окс} , % | | Me _{ост} , % | |
|----------------|----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|------------------------|----------|-----------------------|----------|-----------------------|----------|
| | М | σ | М | σ | М | σ | М | σ | М | σ | М | σ | М | σ |
| Cd | | | | | | | | | | | | | | |
| С | 2.31 | 0.06 | 12.72 | 0.34 | 37.40 | 1.74 | 12.72 | 0.34 | 12.47 | 1.74 | 12.42 | 1.74 | 12.42 | 1.74 |
| Л | 2.34 | 0 | 12.50 | 0.03 | 37.50 | 0.04 | 12.50 | 0.09 | 12.50 | 0.02 | 12.50 | 0.12 | 12.50 | 0.03 |
| В | 2.26 | 0.01 | 13.14 | 0.09 | 36.90 | 0.07 | 13.14 | 1.46 | 12.30 | 0.03 | 12.26 | 0.09 | 12.26 | 0.02 |
| Cr | | | | | | | | | | | | | | |
| С | 12.19 | 0.16 | 12.48 | 0.59 | 37.33 | 0.31 | 12.86 | 3.57 | 12.47 | 0.52 | 12.42 | 0.20 | 12.42 | 0.13 |
| Л | 12.09 | 0 | 12.51 | 0.02 | 37.51 | 0.01 | 12.51 | 0 | 12.51 | 0.04 | 12.51 | 0.05 | 12.51 | 0.10 |
| В | 12.37 | 0.01 | 12.44 | 0.06 | 37.00 | 0.13 | 13.58 | 0.18 | 12.42 | 0 | 12.28 | 0.04 | 12.28 | 0.05 |
| Pb | | | | | | | | | | | | | | |
| С | 17.50 | 1.68 | 12.52 | 4.97 | 37.29 | 4.44 | 13.29 | 10.19 | 12.31 | 3.29 | 12.31 | 3.48 | 12.30 | 3.53 |
| Л | 16.67 | 0.05 | 12.51 | 0.11 | 37.58 | 0.29 | 12.48 | 0.65 | 12.48 | 0.20 | 12.47 | 0.16 | 12.50 | 0.15 |
| В | 19.22 | 0.09 | 12.54 | 0.34 | 36.97 | 0.44 | 14.56 | 0.62 | 11.95 | 0.91 | 11.98 | 0.53 | 11.98 | 0.41 |

Высокие концентрации ТМ в ДО могут приводить к вторичному загрязнению поверхностных вод, а также к аккумуляции гидробионтами подвижных форм химических элементов [5, 7].

В данной работе приведены первые результаты по определению фракционного состава ТМ в ДО малых рек бассейна Верхней Оби – Самсоновская, Лев, Вандрас.

Материалы и методы исследования

В июле 2013 г. проведены экспедиционные работы по отбору проб ДО в реках Самсоновская, Лев, Вандрас в ХМАО. Географические координаты станций отбора проб ДО приведены в работе авторов [4].

Карта-схема расположения рек: Самсоновская, Лев, Вандрас представлена на рисунке [8]. Методы отбора и атомно-эмиссионный анализ проб ДО, статистическая обработка данных описаны в [4].

Для выделения различных фракций металлов в работе применен метод последовательного фракционирования: обменная и органическая фракции были извлечены по методике Мотузовой, водорастворимая, карбонатная и остаточная – по методике Спозито, оксидная – по методике Пампура с соавт. [2, 3]:

Согласно принятой схеме фракционирования, 2 г почвы последовательно экстрагировались со следующими реагентами:

1) для выделения обменной фракции (Me_{обм}) – с 25 мл раствора 1 Н уксуснокислого аммония (16 ч при непрерывном встряхивании);

2) для выделения водорастворимой фракции ($Me_{вод.}$) – с 25 см³ дистиллированной воды (3 раза по 2 ч при непрерывном встряхивании);

3) для выделения органической фракции ($Me_{орг.}$) – с 25 см³ раствора 1 Н серной кислоты после обработки 30% H₂O₂ и в течение 16 ч непрерывно встряхивали;

4) для выделения карбонатной фракции ($Me_{карб.}$) – с 25 см³ раствора 0.05 М Na₂EDTA (6 ч при непрерывном встряхивании);

5) для выделения фракции металлов, связанных с оксидами железа и марганца ($Me_{окс.}$) – с 25 см³ раствора 0.04 М NH₂ОН·НСl гидрохлорида в 25% CH₃COOH (8 ч в кипящей водяной бане);

6) для выделения остаточной фракции ($Me_{ост.}$) – с 25 см³ раствора 5 Н HNO₃ (6 ч в кипящей водяной бане).

Результаты исследования и их обсуждение

Фракции ТМ (Cd, Cr, Pb) в % от суммы форм в ДО рек приведены в таблице.

Основная часть ТМ (Cd, Pb, Cr) в пробах ДО сосредоточена в водорастворимой фракции (36.9 ... 37.8%). В состав соединений ТМ, которые могут переходить при экстрагировании в водную вытяжку, входят три основные группы:

- а) легкорастворимые соединения ТМ;
- б) труднорастворимые соединения ТМ, растворяющиеся в воде в соответствии со своими произведениями растворимости;
- в) растворимые в воде комплексные соединения ТМ с различными органическими и неорганическими лигандами [3].

Данные водоемы относятся к водам слабощелочным (7.7 ... 7.9 ед. рН), малой минерализации, гидрокарбонатного класса, группы натрия, первого типа [8]. При рН воды, близком к 8,0, свинец сравнительно легко вступает в реакции с главными макрокомпонентами природных вод. В результате образуются труднорастворимые соединения (карбонаты, сульфаты, сульфиды, гидрооксиды), адсорбируемые в ДО [1].

Не наблюдается тесной связи свинца и кадмия с карбонатами, как это отмечается рядом исследователей. В грунтах, представляющих собой тяжелую супесь, легкие суглинки с карбонатами связано до 55-70% кадмия, 75-80% свинца [2]. В наших исследованиях содержание металлов в карбонатной фракции находится в пределах 11.95 ... 12.51% от суммы фракций, что составляет для Cd – 0,3 мг/кг, Cr и Pb – по 1.5 мг/кг.

Для незагрязненных грунтов содержание Pb в обменной фракции не превышает 6.5 ... 7.5% [6]. Доля Pb в обменной фракции ДО исследуемых рек достигает 14.6%. Обменная фракция ТМ относится к «подвижным» формам соединений химических элементов, определяющим миграционную способность, доступность к живым организмам и токсичность [6].

В оксидную фракцию ТМ входят металлы, образующие прочные поверхностные комплексы с оксидами (гидроксидами) железа и марганца [6]. Содержание Cd, Pb, Cr в оксидной фракции не превышает 12.5%.

К остаточной фракции относят металлы, входящие в кристаллическую решетку первичных и вторичных (глинистых) минералов почвы [6]. В гранулометрическом составе ДО исследуемых рек преобладают песчаные суглинки [4]. При этом содержание ТМ в остаточной фракции составляет 12.0 ... 12.5% от суммы фракций. Это не превышает среднего содержания металлов в остаточной фракции некоторых других грунтов, изменяющегося от 6 до 18% [6].

Выводы

В ДО малых рек бассейна Верхней Оби – Самсоновская, Лев, Вандрас ТМ – Cd, Pb, Cr – аккумулируются в доминирующей водорастворимой фракции.

Содержание металлов Cd, Cr и Pb в обменной, органической, карбонатной, оксидной и остаточной фракциях находится практически в одном диапазоне (12-14% от суммы фракций).

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по теме: «Миграционные процессы радионуклидов и химических поллютантов в экосистеме водоемов Обь-Иртышского бассейна» (№ государственной регистрации 116020510088).

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

Список литературы

1. Гидрохимия поверхностных вод и видовой состав макрозообентоса нижнего течения р. Иртыш / Г.С. Алимова [и др.] // Вода: химия и экология. – 2014. – № 5. – С. 27-34.
2. Жидеева В.А. Фракционный состав соединений Pb, Cd, Ni, Zn в лугово-черноземных почвах, загрязненных выбросами аккумуляторного завода / В.А. Жидеева, И.И. Васенев, А.П. Щербаков // Почвоведение. – 2002. – № 6. – С. 725-733.
3. Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения / Д.В. Ладонин // Почвоведение. – 2002. – № 6. – С. 682-692.
4. Особенности накопления тяжелых металлов в пойме малых рек Самсоновская, Лев, Вандрас / Г.С. Алимова [и др.] // В мире научных открытий. – 2014. – № 12.1 (60). – С. 233-247.
5. Основы экогеологии, биоиндикации и биотестирования водных экосистем: учеб. пособие. / [под ред. В.В. Куриленко]. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2004. – 448 с.
6. Переломов Л.В. Формы Mn, Pd и Zn в серых лесных почвах среднерусской возвышенности / Л.В. Переломов, Д.Л. Пинский // Почвоведение. – 2003. – № 6. – С. 682-691.
7. Содержание тяжелых металлов в донных отложениях реки Енисей в районе Красноярска / Д.В. Дементьев [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2015. Т. 325, № 5. – С. 91-98.
8. Характеристика химического состава и ихтиофауны малых рек юга Ханты-Мансийского автономного округа / Коржавин А.В. [и др.] // В мире научных открытий. – 2013. – № 3.3 (39). – С. 316-329.