СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ВЗВЕСИ ВОДОЕМОВ ТВЕРСКОЙ И ВЛАДИМИРСКОЙ ОБЛАСТЕЙ

Гришанцева Е.С., Шестакова Т.В., Червякова П.С., Николаева И.Ю.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Геологический факультет, кафедра геохимии, Москва, Россия, E-mail: SHES99@mail.ru

АННОТАЦИЯ: В работе рассматриваются результаты определения форм нахождения микроэлементов в донных осадках и взвеси водоемов Владимирской и Тверской областей с применением схемы последовательных экстракций по методу Тессьера с анализом элементного состава твердой и жидкой фазы методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС).

1. ВВЕДЕНИЕ

Для оценки процессов миграции и перераспределения химических элементов между биотическими и абиотическими компонентами водных экосистем при изменении физико-химических условий в водоеме большое значение имеет определение миграционно-способных форм микроэлементов. Целью исследования являлось определение форм нахождения микроэлементов в донных отложениях и взвеси водоемов Тверской и Владимирской областей. Данная работа выполнена в общем комплексе работ по исследованию и сравнительному геохимическому анализу составов природных вод, взвешенного вещества и донных отложений рек и водохранилищ бореальной климатической зоны, для установления закономерностей эволюции химического состава при процессах резервуарного массообмена в водах эталонных объектов Европейской части России. Для выбранных регионов со схожими климатическими и ландшафтными условиями характерна близость литохимического состава почвообразующих пород, в обоих случаях это породы Фенноскандии, но для флювиогляциальных отложений Владимирской области они прошли длительный период геологических и геохимических преобразований. Определение форм нахождения микроэлементов в донных осадках и взвеси Ивановского водохранилища имеет большое практическое значение в связи с прогнозированием возможности вторичного загрязнения, вод как в результате механических процессов взмучивания, так и в результате воздействия антропогенных и природных факторов, влияющих на состав поверхностных вод. Ивановское водохранилище используется в качестве источника питьевого водоснабжения и стратегически важным является сохранение его экологического состояния.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Для опробования были выбраны как малые водоемы первичной гидрографической сети, проточные и депонирующие озера, а также крупный конечный водоем речного стока – типичное равнинное водохранилище средней полосы России. Во Владимирской области опробование поверхностных вод проводилось на водосборном бассейне р.Клязьмы, дренирующей районы низовых и верховых болот Мещерской низменности на малом озере Ершевик. В Тверской области на Ивановском водохранилище были опробованы створ и залив, расположенные в различных ландшафтных условиях, с различными гидродинамическими условиями и антропогенной нагрузкой (створ Мелково и створ Безбородово). Отбор донных осадков и природных вод для выделения взвеси проводился в мае-июне 2017 года. С помощью трубки ГОИН отбирали верхний слой донных отложений (5см), масса влажной пробы составляла 500гр. Для сбора взвеси из природных вод проводили фильтрацию больше объемных проб воды (от 30 до 50 литров в зависимости от количества взвеси). Взвесь извлекали из воды на фильтрационных установках Sartorius с мембранными фильтрами фирмы Владипор типа МФАС-ОС-1 с диаметром пор 0.22 мкм. Пробы воды фильтровали под вакуумом (0.4 атм) через фильтры, которые были предварительно взвешены.

Общий химический состав донных отложений определялся методом силикатного анализа в Лаборатории охраны геологической среды геологического факультета МГУ по стандартным методикам. Исследуемые донные отложения представляют собой пески, супеси, глинистые илы с различным содержанием органического вещества. Химический состав донных отложений Ивановского водохранилища и малых озер Владимирской области близок составу четвертичных отложений Русской равнины.

Для экспериментального изучения и получения количественной информации о формах нахождения Mo, Cd, Pb, Th, U, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, La, Ce в донных отложениях и взвеси применяли схему последовательных экстракций по методу Тессьера [1] с анализом состава твердой и жидкой фазы методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС): 1 экстракция – ацетатно-аммонийным буфером при pH=4.8 для выделения подвижных форм (обменных, сорбционных, карбонатных); 2 экстракция – солянокислым гидроксиламином при pH=2 для выделения форм, связанных с оксидами и гидроксидами Fe и Mn; 3 экстракция – 30% раствором перекиси водорода с добавлением азотной кислоты до pH=2 для выделения форм, связанных с органическим веществом. Содержание микроэлементов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре ELEMENT-2, ThermoFinnigan на кафедре геохимии МГУ. Калибровку проводили

с использованием мультиэлементного стандарта ICP-MS-68A, High-Purity Standards, США. В качестве внутреннего стандарта использовали Indium ICP Standard CertiPUR 1002 мг/л±0.4%, Merck, Германия. Относительное стандартное отклонение определений не превышало 5%. Донные осадки и взвесь с фильтрами предварительно разлагали в смеси кислот HF+HNO₃+HCl.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения миграционно-способных форм микроэлементов в твердой фазе донных отложений и взвеси водоемов Владимирской и Тверской областей приведены в таблице 1 и на рис.1. Доля миграционно-способных форм в донных осадках Ивановского водохранилища составляет в среднем для большинства исследованных микроэлементов от 12 до 40% от валовых содержаний и возрастает до 50% для Cr, Co, и до 80% для Cd и Zn.

Таблица 1. Содержание миграционно-способных форм микроэлементов в донных отложениях и взвешенном веществе

Форма, %	Mo	Cd	Pb	Th	U	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	La	Ce
Взвесь, створ Безбородово, Ивановское водохранилище, Тверская область														
подвижная	2	12	3	4	22	0,12	2	1	5	2,2	3	12	4	4
связанная с Fe-Mn	7	10	20	3	17	14	8	36	28	2	7	3	10	13
связанная с органическим веществом	27	3	17	15	10	13	11	17	28	12	3	1,3	24	31
Донные отложения, створ Безбородово, Ивановское водохранилище, Тверская область														
подвижная	2,5	35	8	2	9	0,5	0,7	2,3	3	4	18	18	4	5,4
связанная с Fe-Mn	7	22	5	3,5	5	2	7	36	8	14	7	5	3	3
связанная с органическим веществом	7	25	27	3,5	3,5	14	7	17	11	12	7	2	8	11
Донные отложения, створ Мелково, Ивановское водохранилище, Тверская область														
подвижная	2	50	9	1	5	0,3	14	4	6	16	33	9	2	2,8
связанная с Fe-Mn	10	26	15	<ПО	4	7	16	24	15	8	38	2	5	6
связанная с органическим веществом	35	10	8	1,5	3	4,4	20	10	11	24	15	0,5	6	6
Донные отложения, озеро Ершевик, Владимирская область														
подвижная	25	50	9,5	2	36	3	3	35	21	8	33,6	33	6,2	7
связанная с Fe-Mn	10	30	7	0,4	29	28	22	44	34	5	14	14	8	9
связанная с органическим веществом	34	20	18	1,5	19	21	20	21	19	44	9	9	17	20

Рис. 1. Диаграммы содержания миграционно-способных форм в исследуемых объектах.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наибольшее извлечение миграционно-способных форм для донных отложений малого озера Ершевик (Владимирская обл.) получено для Mo, Cd, U, Co, Ni, Cu, Zn и достигает 70-86%. Донные отложения малых озер и водоемов первичной гидрографической сети характеризуются как более высокими валовыми содержаниями микроэлементов в донных осадках, так и более высокими содержаниями миграционно-способных форм большинства микроэлементов.

Анализ полученных результатов позволяет сделать следующие выводы о формах нахождения микроэлементов в твердой фазе донных осадков и взвеси.

1. В донных осадках главные миграционно-способные формы Cd, U, Zn, Sr, Mn (40-50% от суммы) представлены подвижными формами - обменными и связанными с карбонатами. Для Pb, Th, V, Cr, Ni, Cu, Co одинаковое значение имеют формы, связанные с гидроксидами железа и марганца и формы, связанные с органическим веществом. Причем доля форм Pb, V, Cr, Ni, Cu, Co связанных с органическим веществом возрастает в донных осадках и становится преобладающей. Миграционно-способные формы Ni, Mo, Cu и редкоземельных элементов в основном связаны с органическим веществом и составляют около 40-50% от суммы миграционных форм. Полученные закономерности в распределении форм нахождения микроэлементов в донных осадках малых водоемов первичной гидрографической сети (малые озера Владимирской области) и крупных водоемов стока (Иваньковское водохранилище) имеют большое

сходство и, по-видимому, выявляют общие закономерности типичные для водоемов бореальной климатической зоны.

2. Сравнительный анализ миграционно-способных форм микроэлементов во взвешенном веществе и донных осадках створа Безбородово в Иваньковском водохранилище (рис.1 приложения 4) показывает, что со взвешенным веществом связано больше миграционно-способных форм Th, U, V, Cr, Ni, La, Ce. Для Cd, Cu, Zn, Sr доля миграционно-способных форм выше в донных осадках. Доля миграционно-способных форм большинства микроэлементов от их валовых содержаний во взвеси составляет в среднем 20-30%, возрастая до 40-60% для Mo, Pb, U, Co, Ni, La, Ce. Среди миграционно-способных форм во взвеси для Cu, Th (до 70% в общем балансе миграционных форм) и редкоземельных элементов (до 40%) преобладают формы, связанные с органическим веществом; для U, Cd, Sr преобладают подвижные формы (45, 48 и 70% соответственно); а для Zn формы, связанные с гидроксидами железа и марганца. В процессах миграции Pb, Ni, V, Cr в составе взвеси одинаковую роль играют ассоциации этих элементов, как с органическим веществом (около 20% от суммы миграционных форм), так и с гидроксидами железа и марганца (около 20%).

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ, грант №16-05-00542.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace // Anal.Chem. 1979. – V. 51. №7. – P. 844-851.

COMPARATIVE ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS SPECIATION IN SEDIMENTS AND SUSPENDED MATTER IN THE TVER AND VLADIMIR REGIONS

Grishantseva E.S., Shestakova T.V., Chervyakova S.P., Nikolaeva I.Yu.

Lomonosov Moscow State University, Geological Faculty, Department of Geochemistry, Moscow, Russia, e-mail: SHES99@mail.ru

ABSTRACT: The paper discusses the results of the determination of different trace elements speciation in bottom sediments and suspended matter of the waters of the Vladimir and Tver regions with the use of schema Tessier sequential extractions with the analysis of the elemental composition of the solid and liquid phases by means of mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS).