Формы миграции химических элементов в водах заболоченных территорий района озера Поянху (Китай)

Солдатова Е.А. Сидкина Е.С.

*Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия,
E-mail: sea@geokhi.ru*

Иванова И.С.

*Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск, Россия,
E-mail: ivanovais_1986@mail.ru*

Ли Ц., Дон И., Сунь Чж.

Восточно-Китайский технологический университет, Наньчан, Китай, E-mail: lijiale39@126.com

АННОТАЦИЯ: В работе проведено моделирование форм миграции химических элементов в водах заболоченных территорий района озера Поянху (Poyang Lake wetland). Особое внимание уделено изучению комплексообразования металлов с фульвокислотами и гуминовыми кислотами. Выявлены основные формы миграции химических элементов в исследуемых водах. Показан конкурентный ряд связывания металлов (Fe, Mn, Cu, Zn, Sr, Co, Cd и др.) с гумусовыми веществами в водной среде для района исследований.

Migration forms of chemical elements in the waters of the Poyang Lake wetland, China

Soldatova E.A., Sidkina E.S.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the RAS, Moscow, Russia, E-mail: sea@geokhi.ru

Ivanova I.S.

Tomsk branch of Trofimuk Institute of Petroleum-Gas Geology and Geophysics of the Siberian Branch of the RAS, Tomsk, Russia, E-mail: ivanovais_1986@mail.ru

Li J., Dong Y., Sun Zh.

East-China University of Technology, Nanchang, China, E-mail: lijiale39@126.com

ABSTRACT: In the article, modeling of the migration of chemical elements in the waters of the Poyang Lake wetland was conducted. The authors paid special attention to the study of the complexation of metals with fulvic acids and humic acids. The main migration forms of the chemical elements in the studied waters are revealed. The article demonstrates a competitive series of binding of the metal (Fe, Mn, Cu, Zn, Sr, Co, Cd, etc.) with humic substances in aqueous solution for the study area.

ВВЕДЕНИЕ

Геохимические барьеры в пределах водных экосистем могут способствовать их самоочищению путем концентрирования химических элементов, что определяет важность изучения их формирования и функционирования в контексте экологии. Исследование геохимических барьеров в пределах водно-болотных экосистем предполагает комплексные исследования химического состава подземных, поверхностных и болотных вод, а также минералогического и химического состава вмещающих пород и органоминеральных отложений. Современные подходы к камеральной обработке геохимической информации, в частности метод численного моделирования помогают более полно изучить природно-антропогенные экосистемы. В данной работе приведен один из этапов исследования химического состава подземных и поверхностных вод водно-болотной экосистемы района оз. Поянху (Китай), которая включена в

список Рамсарской конвенции о сохранении и разумном использовании водно-болотных угодий [8]. Проведено моделирование форм миграции химических элементов в водах заболоченных территорий района озера Поянху (Китай). Особое внимание было уделено способности металлов образовывать комплексы с гумусовыми веществами.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Район исследований расположен в северной части провинции Цзянси (юго-восточный Китай). Территория представляет собой обширную периодически затопляемую озерно-аллювиальную равнину, которая несет черты как наземной, так и водной экосистемы и характеризуется постоянным изменением границы суша-вода [7]. Poyang Lake wetland (далее будет употребляться термин «ветланд» по аналогии с английским «wetland») является уникальной экосистемой, служащей средой обита-

ния редким животным и растениям. В тоже время данная территория важна с экономической точки зрения, здесь широко распространены сельскохозяйственные угодья, одной из особенностью которых является создание искусственных ветландов – обводненных с/х угодий для выращивания риса, аквакультур, водоплавающих птиц.

Объектами исследования стали подземные и поверхностные воды. Пробы поверхностных вод для изучения естественных ветландов (P92, P94) района оз. Поянху были отобраны в заповеднике Nanjishan wetland natural reserve, расположенном в устье р. Ганьцзян, на территории, непосредственно примыкающей к оз. Поянху, в октябре–ноябре 2019 г. (рис. 1). Также в непосредственной близости от точки P92 была отобрана проба подземных вод из общественного колодца (P93). Для сравнительного анализа естественных и искусственных ветландов были отобраны пробы воды на территории обводненных сельскохозяйственных угодий в бассейне р. Ганьцзян (искусственные ветланды – P103, P105).

Рис. 1. Расположение точек опробования на территории района исследований

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пробы воды на общий химический анализ были отобраны в пластиковые бутылки объемом 0,5 л предварительно многократно промытые исследуемой водой. Пробы для анализа методами ICP-AES и ICP-MS отбирали путем фильтрации через стерильный шприцевой мембранный фильтр из полиэтилсульфона (PES) с размером пор 0,45 мкм в стерильные пластиковые пробирки объемом 15 мл и подкисляли 0,45 мл HNO_3 осч. Быстроменяющиеся показатели (температура, pH, Eh, концентрация O_2) были измерены *in situ* портативными приборами PH200, ORP200, COM100 (HM Digital, Южная Корея) и AZ8401 Handheld DO Meter (AZ In-

strument, Китай). До момента доставки в лабораторию пробы хранились в темном месте.

Определение физико-химических показателей в пробах воды выполнено в лаборатории Химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова (г. Москва) и лаборатории методов исследования и анализа веществ и материалов (ГЕОХИ РАН, г. Москва) методами титриметрии, ионной хроматографии, атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой, и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Содержание фульвокислот (ФК) и гуминовых кислот (ГК) определено расчетным методом из содержания растворенного органического углерода, на основе методики предложенной Крайновым и др. [1]. Анализ содержания органического углерода выполнен методом высокотемпературного каталитического окисления в Проблемной научно-исследовательской лаборатории гидрогеохимии ТПУ (г. Томск).

Для оценки форм нахождения химических элементов в изучаемых водах использован программный комплекс Hydrogeo (разработчик М.Б. Букаты, ТПУ), база данных которого была дополнена свободными энергиями образования комплексов металлов с ГК и ФК для стандартных условий. Для пересчета концентраций в моляльные были приняты среднестатистические значения молекулярных масс ФК и ГК для речных вод по данным Г.М. Варшал: 5000 для ФК и 40000 для ГК [1]. При подборе констант комплексообразования учитывалось вещество, из которого выделяли ФК и ГК и pH эксперимента.

При настройке модели в качестве базовых ионов были включены в систему H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , UO_2^{2+} , OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , F^- (ФК), H_2O . Кроме базовых ионов в систему были включены ассоциаты (производные от базовых частиц) с условием, чтобы общее количество компонентов, включенных в модель, не превысило 80 (ограничение ПК Hydrogeo). Ввиду ограничения по количеству комплексов для данной задачи было проведено два параллельных расчета по микрокомпонентам, подобранным с учетом конкурентного комплексообразования: микрокомпоненты, включенные в один конкурентный ряд комплексообразования с гумусовыми веществами [4], или, иными словами, конкурирующие друг с другом за право связывания с ФК и ГК, включались в один расчет.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По значению минерализации изучаемые воды являются ультрапресными и умеренно пресны-

ми. При этом подземные воды и воды искусственных ветландов характеризуются более высокими значениями минерализации, чем воды естественных ветландов. По значениям pH воды относятся к кислым и слабокислым. В их катионном составе преобладает Ca^{2+} . Анионный состав изучаемых вод неоднороден: значительную роль в водах естественных ветландов играют компоненты карбонатной системы (HCO_3^- , CO_2), однако в точке опробования P92 преобладает сульфат-ион. Состав подземных вод и вод искусственных ветландов в целом соответствует составу грунтовых вод района оз. Поянху, включая характерные для грунтовых вод бассейнов рр. Ганьцзян и Сюшуй повышенные концентрации CO_2 , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} и соединений азота [5].

Моделирование форм миграции металлов в ПК Hydrogeo показало, что основные катионы (Ca, Mg, Na, K), а также Sr, относящиеся к щелочным и щелочноземельным металлам, мигрируют в форме простых ионов (рис. 2). Данное поведение вполне закономерно: в водах с низкой минерализацией катионы чаще всего мигрируют в форме простых катионов [6]. Кроме того, щелочные и щелочноземельные металлы имеют низкое сродство с органическими лигандами [2, 3]. Большинство из рассмотренных переходных металлов (Mn, Co, Zn, Cd) также мигрируют в форме простых ионов (рис. 2). Однако следует отметить, что в водах искусственных ветландов возрастает роль комплексов Ca и Mg, а также вышеупомянутых переходных металлов с сульфат-ионом (до 6,6 %, табл. 1), также как в точке P92, относящейся к естественным ветландам и характеризующейся повышенными концентрациями сульфат-иона. Что касается комплексообразования с гумусовыми веществами, Mn, Co, Zn, Cd связываются преимущественно с ФК, очевидно, в виду их высоких концентраций в исследуемых водах по сравнению с ГК, с этим же вероятно связана повышенная роль комплексов Mn, Co, Zn, Cd с ФК в водах искусственных ветландов, поскольку в них наблюдаются более высокие концентрации органических веществ по сравнению с остальными объектами исследований. Главными агентами комплексообразования с гумусовыми веществами являются Fe и Cu, при этом почти все железо связывается комплексом $(\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fu})^-$ (рис. 2) и лишь сотые проценты приходятся на комплекс FeOHFu^0 . Конкурентный ряд связывания металлов с гумусовыми веществами для вод ветландов района оз. Поянху выглядит следующим образом:

$\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr}$.

Уран мигрирует главным образом в форме оксидов, гидроксокомплексов и комплексов с карбонат-ионом (табл. 1). При этом следует отметить, что в пробе P92 почти до 4 % возрастает роль комплекса UO_2SO_4^0 , чего не наблюдается в водах остальных объектов исследования. Содержание оксидов урана, гидроксокомплексов напрямую зависит от значений pH, а значит и содержания гидрокарбонат-иона в системе – с ростом pH и концентрации гидрокарбонат-иона возрастает содержание карбонатных комплексов U (рис. 3); в то время как содержание комплекса UO_2SO_4^0 напрямую не связано с концентрацией сульфат-иона, хотя можно отметить уменьшение его содержания с уменьшением pH и содержания гидрокарбонат-иона (рис. 4).

Рис. 2. Распределение металлов по формам миграции (показаны только формы, содержащиеся в количестве более 1 мол. % от общего содержания всех форм миграции данного металла)

Рис. 3. Зависимость содержания комплексов с U и концентрации гидрокарбонат-иона от pH изучаемых вод

Рис. 4. Зависимость содержания комплекса UO_2SO_4^0 от концентрации гидрокарбонат-иона от сульфат-иона в изучаемых водах

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Моделирование показало, что что большинство рассмотренных химических элементов (Ca, Mg, Na, K, Sr, Mn, Co, Zn, Cd), в низкоминерализованных водах мигрируют в форме простых ионов, лишь в водах с повышенной концентрацией сульфат-иона возрастает роль комплексов с SO_4^{2-} . Главными агентами комплексообразования с гумусовыми веществами являются Fe и Cu, хотя и другие рассмотренные металлы имеют свойство мигрировать в виде органо-минеральных комплексов. Для исследуемых вод конкурентный ряд связывания металлов с гумусовыми веществами выглядит следующим образом: $\text{Fe} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Co} > \text{Mn} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr}$. Уран в исследуемых водах мигрирует главным образом в форме оксидов, гидроксокомплексов и комплексов с карбонат-ионом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (РНФ), проект № 19-77-00014. Анализ содержания органического углерода и полевые работы на территории КНР проведены за счет средств BRICS STI

Framework Programme (проект РФФИ № 18-55-80015, project NSFC № 51861145308).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крайнов С.Р., Шваров Ю.В., Гричук Д.В., Добровольский Е.В., Соломин Г.А., Борисов М.В., Рыженко Б.Н., Матвеева Л.И., Лялько В.И., Швецов В.М. Методы геохимического моделирования и прогнозирования в гидрогеологии. – М.: Недра, 1988. – 254 с.
2. Левшина С.И. Роль гумусовых кислот в миграции металлов в речных водах Приамурья // Водные ресурсы. – Т. 42, № 6. – 2015. – С. 635–646.
3. Моисеенко Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А. Формы нахождения металлов в природных водах и их комплексообразование с гумусовыми веществами // Доклады академии наук. – Т. 442, № 5. – 2012. – С. 691–695.
4. Моисеенко Т.И., Дину М.И., Гашкина Н.А., Кремлева Т.А. Формы нахождения металлов в природных водах в зависимости от их химического состава // Водные ресурсы. – Т. 40, № 4. – 2013. – С. 375–385.
5. Солдатова Е.А., Иванова И.С., Дон И., Ли Ц. Химический состав вод заболоченных территорий района озера Поянху (Китай) // Труды XXIV Международного симпозиума студентов и молодых ученых «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Изд-во ТПУ, 2020 [принята к печати].
6. Kolpakova M. and Gaskova O. Major ions behavior during evaporation of Western Mongolian saline lakes // Hydrology Research. – Vol. 49.1. – 2018. – P. 163–176.
7. Lei S., Zhang X.-P., Li R.-F., Xu X.-H., Fu Q. Analysis the changes of annual for Poyang Lake wetland vegetation based on MODIS // Procedia Environmental Sciences. – Vol. 10(C). – 2011. – P. 1841–1846.
8. The Ramsar list. The List of Wetlands of International Importance [Электронный ресурс]. Ramsar : сайт. 2019. URL: <https://www.ramsar.org/sites/default/files/documents/library/sitelist.pdf> (дата обращения: 16.01.2020).