

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ РЕКИ АМУР

© 2011 г. Н. П. Чижикова¹, С. Е. Сиротский²,
Г. В. Харитоновна², Е. В. Уткина²

¹Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии,
119017, Москва, Пыжевский пер., 7

²Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, 680000, Хаба-
ровск, ул. Ким-Ю-Чена, 65
e-mail: gkharitonova@mail.ru

Рассмотрен микроэлементный состав системы вода–донные отложения–водоросли–макрофиты–ихтиофауна р. Амур. Установлены минимальные и максимальные концентрации микроэлементов в отдельных ее компонентах. Показано, что в биологических объектах содержание микроэлементов закономерно уменьшается в следующем порядке: водоросли > макрофиты > ихтиофауна. Наиболее информативным биологическим объектом аккумуляции микроэлементом в экосистеме Амура являются водоросли. Аккумуляция Fe, Mn, Zn и Cu в донных отложениях связана с образованием поверхностных комплексов катионов металлов с глинистыми минералами и с их накоплением диатомовыми водорослями.

Ключевые слова: экосистема, донные отложения, загрязнение, вода, микроэлементы, диатомовые водоросли.

ВВЕДЕНИЕ

Амур – основная водная артерия юга Дальнего Востока. Состав его воды определяет накопление и миграцию макро- и микроэлементов в почвах региона. В связи с бурным экономическим развитием Китая проблема загрязнения тяжелыми металлами бассейна Амура становится особо актуальной. Источниками загрязнения водных и наземных экосистем в бассейне р. Амур являются различные предприятия промышленности: горнорудной, топливно-энергетической, угольной, машиностроительной, химической, целлюлозно-картонной. Значительный вклад в загрязнение водных экосистем Амура вносят хозяйственно-бытовые и сточные воды

больших и малых населенных пунктов, особенно находящихся в районе крупного притока Амура – р. Сунгари, бассейн которой составляет почти треть бассейна р. Амур и полностью находится на территории Китая.

Для оценки состояния и степени техногенного загрязнения экосистемы Амура тяжелыми металлами необходимо иметь представление о фоновых содержаниях того или иного элемента в ее отдельных компонентах. В эколого-геохимических исследованиях под фоновой концентрацией (фоновым содержанием) химического элемента понимается его содержание в каком-либо относительно однородном в ландшафтно-геохимическом отношении компоненте (воде, донных отложениях, почве, растениях) природного участка, не испытывающего прямого техногенного воздействия. Фоновые концентрации элементов определяются природными факторами региона: геологическим строением водосбора, наземной растительностью, почвенным покровом и климатическими условиями на водосборной площади (Förstner, Wittmann, 1983; Sparks, 2005; Sposito, 1984). Валовые концентрации химических элементов в сравниваемых средах, которые в 1.5 раза больше или меньше фоновых содержаний, типичных для данного бассейна реки, могут быть отнесены к аномальным. Уровень 1.5-кратной вариации концентраций определяемых элементов сглаживает природную вариацию распределения элементов и возможные ошибки опробования и химико-аналитических исследований (Förstner, Wittmann, 1983; Moor, Ramam, 1984).

Целью работы была оценка содержания микроэлементов в системе вода–донные отложения–водоросли–макрофиты–ихтиофауна.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Отбор проб донных отложений проводили в зонах аккумуляции на участке от устья р. Сунгари до Амурского лимана. Пробы воды в Амуре отбирали ежегодно на участке от г. Благовещенск до устья реки с 1997 по 2007 гг. Объектами биогеохимического опробования послужили сестон, перифитон, макрофиты и ихтиофауна р. Амур. Сестон – взвешенные в воде планктонные микроорганизмы с примесью неорганических веществ – отбирали с помощью мелкоячеистой планктонной сетки (диаметр ячейки 0.01мм). Планктонные микроорганизмы в р. Амур представлены,

главным образом, диатомовыми водорослями. Перифитон – водоросли обрастаний гравийно-галечного субстрата – отбирали методом смыва. Макрофиты Амура представлены болотоцветником стрелолистом и рдестами, ихтиофауна – частичковыми. Дополнительно были отобраны образцы осадков сточных вод (ОСВ) очистных сооружений г. Хабаровск. ОСВ – технический аналог сестона: в систему водоснабжения вода поступает непосредственно из р. Амур. Для сравнения были использованы данные микроэлементного состава 1 м керна донных отложений оз. Удыль (озеро соединено с Амуром протокой Ухта, накопление донных отложений (ДО) ~10 тыс. лет). Анализ керна проводился по слоям через каждые 5 см.

Анализ микроэлементного состава образцов проводили эмиссионно-спектральным методом (ЭСА) на приборах СТЭ-1 и ДФС-8, методами масс-спектрометрии (ICP) на приборе ICP-MS ELAN DRC II и рентген-флуоресцентного энергодисперсионного анализа (РФА) на приборе VRA-30. Анализ воды методом ЭСА проводили в сухом остатке. Сухой остаток воды получали выпариванием в кварцевых стаканах на водяной бане, воду предварительно фильтровали через бумажный фильтр "белая лента". В качестве нейтрального наполнителя использовали х.ч. Al₂O₃ (Михалев и др., 1999). В методе ICP предварительная подготовка образцов воды к анализу включала фильтрацию и консервацию. Анализ состава образцов ДО, водорослей (сестон, перифитон), макрофитов и ихтиофауны проводили методами ЭСА и РФА. Образцы предварительно высушены при температуре 105°C и озолены в муфельной печи при 450°C. Для донных отложений проведена дробная пептизация образцов на воднопептизируемый (ВПИ) и агрегированный (АИ) илы по методу Н.И. Горбунова (Чижикова и др., 2004).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Обобщенные данные микроэлементного состава воды р. Амур представлены в табл. 1. Содержание марганца и железа может превышать в зависимости от фазы гидрологического режима р. Амур и водности года исследований средние (кларковые) содержания этих элементов в речных водах более чем в полтора раза.

Таблица 1. Динамика микроэлементного состава воды р. Амур, мкг/дм³

Элемент	Речные воды *	1997 г.	1998 г.	2000 г.	2007 г.	2007 г.
		июнь–август	февраль–март	март	июль	август
		n = 45	n = 23	n = 17	n = 106	n = 107
		ЭСА			ICP	
Sc	0.001–0.01	–	–	0.15	0.68	0.69
Ti	3–5	25	3	43	2	1
V	0.5–1	2.3	0.7	1.4	0.8	0.6
Cr	1	3.3	1.0	1.5	1.6	2.7
Mn	7–10	42	52	47	15	5
Fe	410–670	1640	230	1040	130	220
Co	0.2–0.3	1.4	0	0.4	0	0
Ni	0.3–2.5	2.2	1.4	0.8	0.8	0.6
Cu	3–7	0.9	1.9	3.7	1.8	3.0
Zn	15–20	4.5	1.5	0.2	7.0	5.6
Sr	50–70	23	–	15	56	29
Zr	0.8–2.6	0.4	0.2	1.7	0.1	0.1
Mo	0.5–1	0.1	0.2	0.1	0.6	0.2
Sn	0.009–0.04	0.14	0.05	–	1.22	0.14
Ba	10–20	33	–	10	14	6
Pb	1–3	1.0	1.7	0.3	0.3	0.2

* Livingston, 1963.

Содержание Cu, Zn, Sr и Zr существенно ниже этих показателей, остальные элементы находятся в пределах 1.5-кратных изменений средних (кларковых) содержаний микроэлементов в речных водах.

Некоторые весьма существенные различия в результатах анализа воды, полученные методами ЭСА и ICP, связаны с тем, что ЭСА является полуколичественным, соответственно ICP предпочтительнее. Широкое использование ЭСА для решения отдельных геохимических задач связано с его экспрессностью и существенно меньшей по сравнению с ICP стоимостью. Поэтому для получения сравнимых данных при анализе микроэлементного состава в системе вода–донные отложения–водоросли (сестон, перифитон)–макрофиты–ихтиофауна был использован именно ЭСА.

Анализ микроэлементного состава донных отложений р. Амур, оз. Удыль, водорослей (сестон, перифитон), осадка сточных вод

Таблица 2. Микроэлементный состав ДО и биологических объектов р. Амур, мг/кг золы. Над чертой – средние значения, под чертой – *min-max*

Элемент	ОП *	ДО	Удиль ДО	ОСВ	Сестон	Перифитон	Макрофиты	Ихтиофауна
		n = 51	n = 25	n = 6	n = 24	n = 30	n = 14	n = 39
Sc	10	<u>7</u>	<u>7</u>	<u>6</u>	<u>6</u>	<u>5</u>	<u>5</u>	<u>4</u>
		4–10	4–10	6	4–10	4–10	4–6	4
Ti	4500	<u>3600</u>	<u>2000</u>	<u>2000</u>	<u>2000</u>	<u>2000</u>	<u>600</u>	<u>10</u>
		1000–6000	2000–3000	2000–3000	1000–3000	1000–4000	100–2000	10–30
V	130	<u>70</u>	<u>80</u>	<u>80</u>	<u>80</u>	<u>80</u>	<u>30</u>	<u>4</u>
		40–100	60–100	60–100	30–100	40–100	3–80	3–30
Cr	100	<u>50</u>	<u>30</u>	<u>37</u>	<u>30</u>	<u>37</u>	<u>7</u>	<u>6</u>
		40–100	20–40	30–40	10–100	20–60	6–10	6–10
Mn	670	<u>660</u>	<u>540</u>	<u>2300</u>	<u>2100</u>	<u>1500</u>	<u>1600</u>	<u>90</u>
		300–1000	100–800	600–10000	400–6000	400–6000	300–6000	10–300
Fe**	4.65	<u>2-4</u>	<u>2-5</u>	<u>2-5</u>	<u>4-7</u>	<u>3-6</u>	<u>1-2</u>	<u>0.1</u>
		1–6	2–6	1–6	1–10	1–10	1–3	0.001–1
Co	20	<u>8</u>	<u>8</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>8</u>	<u>4</u>	<u>4</u>
		1–20	4–10	4–20	4–30	4–30	4–6	4
Ni	95	<u>28</u>	<u>20</u>	<u>35</u>	<u>19</u>	<u>25</u>	<u>6</u>	<u>4</u>
		10–40	10–30	20–60	6–30	6–60	4–10	4
Cu	57	<u>20</u>	<u>20</u>	<u>200</u>	<u>50</u>	<u>40</u>	<u>30</u>	<u>20</u>
		10–40	20	100–300	20–100	20–80	20–100	20–30
Zn	80	<u>80</u>	<u>60</u>	<u>410</u>	<u>220</u>	<u>170</u>	<u>14</u>	<u>120</u>
		0–300	30–100	300–600	30–800	10–800	6–60	6–300
Sr	450	<u>160</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>100</u>	<u>300</u>	<u>100</u>
		100–300	100	100	100–200	100	100–400	100–200
Zr	200	<u>370</u>	<u>200</u>	<u>200</u>	<u>140</u>	<u>100</u>	<u>30</u>	<u>4</u>
		200–600	100–300	200	60–200	60–200	4–80	3–4
Mo	2	<u>0.8</u>	<u>1.6</u>	<u>0.8</u>	<u>1.0</u>	<u>2.1</u>	<u>1.0</u>	<u>0.6</u>
		0.4–2	0.6–3	0.6–1	0.6–3	0.6–3	0.6–2	0.6–1
Sn	10	<u>3</u>	<u>3</u>	<u>2.3</u>	<u>3</u>	<u>2.1</u>	<u>0.8</u>	<u>0.6</u>
		1–10	1–4	1–4	1–8	0.6–8	0.6–2	0.6
Ba	800	<u>520</u>	<u>300</u>	<u>100</u>	<u>240</u>	<u>180</u>	<u>170</u>	<u>60</u>
		300–800	100–400	100	60–600	60–600	60–300	60
Pb	20	<u>20</u>	<u>13</u>	<u>25</u>	<u>33</u>	<u>20</u>	<u>14</u>	<u>7</u>
		10–40	6–20	20–40	10–100	6–80	6–80	6–10

* Осадочные породы, Виноградов, 1962.

** Содержание Fe, %.

(ОСВ), макрофитов и ихтиофауны (табл. 2) проведен в сравнении со средними (кларковыми) содержаниями элементов в осадочных породах (глины и сланцы) по А.П. Виноградову (1962).

Донные отложения поверхностных водотоков традиционно используются в качестве индикатора для выявления состава, интенсивности и масштаба техногенного загрязнения.

Согласно данным табл. 2, речные и озерные донные отложения характеризуется близким микроэлементным составом. Содержание микроэлементов в ДО не превышают средних содержаний элементов в осадочных породах. Содержание Cr, Co Zn, Sr и Ba более чем в полтора раза ниже данного показателя в осадочных породах. В ОСВ отмечается наибольшее – более чем 1.5-кратное превышение содержания Mn, Cu и Zn. Близкими концентрациями указанных элементов характеризуется и сестон. Дополнительно в составе сестона происходит почти 1.5-кратное накопление свинца по сравнению с осадочными породами.

В биологических объектах содержание микроэлементов закономерно уменьшается в ряду: водоросли (сестон, перифитон) > макрофиты > ихтиофауна. В макрофитах наблюдается некоторое накопление по сравнению с сестоном Sr. Таким образом, наиболее информативным биологическим объектом аккумуляции тяжелых металлов в экосистеме Амура является сестон.

Накопление в ОСВ и сестоне Fe, Mn, Zn и Cu позволяет предполагать возможность накопления этих элементов в тонкодисперсных фракциях донных отложений. Анализ микроэлементного состава ВПИ и АИ донных отложений подтвердил более чем 1.5-кратное по сравнению с осадочными породами накопление Mn, Zn и Pb (табл. 3). Дополнительно в составе тонкодисперсных фракций ДО отмечается более чем 1.5-кратное накопление Fe. Повышение содержания Cu в ВПИ и АИ отмечается как тенденция. Аккумуляция тяжелых металлов тонкодисперсными компонентами ДО может быть связана с образованием поверхностных комплексов катионов тяжелых металлов с глинистыми минералами смектит-гидрослюдистого состава (Чижикова и др., 2004; Kharitonova et al., 2006). Следовательно, для характеристики накопления в ДО тяжелых металлов необходимым этапом подготовки образцов к анализу является их фракционирование с выделением тонкодисперсных фракций – ВПИ и АИ.

Таблица 3. Микроэлементный состав тонкодисперсных фракций донных отложений р. Амур, мг/кг ($n = 8$). Над чертой – данные ЭСА, под чертой – данные РФА

Элемент	ОП*	ДО	ВПИ	АИ	ОО
Ti	4500	3900/5000	4000/5500	5200/6700	3600/4400
V	130	65/–	82/–	92/–	65/–
Cr	100	54/–	90/–	125/–	36/–
Mn	670	540/900	990/1800	1100/1700	490/560
Fe**	4.6	1–3/2.4	3–6/8.2	4–8/10.4	1–3/2.0
Co	20	14/–	16/–	20/–	10/–
Ni	95	30/24	25/52	29/59	10/24
Cu	57	20/27	28/41	24/40	18/20
Zn	80	80/90	140/146	150/180	60/59
Sr	450	220/274	160/164	100/100	2280/309
Zr	200	450/367	200/141	200/176	440/371
Mo	2	1.6/–	1.6/–	1.8/–	1.1/–
Sn	10	1.8/–	2.1/–	1.5/–	1.5/–
Ba	800	380/–	250/–	260/–	480/–
Pb	20	25/30	31/17	36/17	25/21

Примечание. ОП – осадочные породы, ОО – остаток от отмучивания илов, прочерк – элемент данным методом не определяется.

* Виноградов, 1962.

** Содержание Fe, %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для оценки региональных фоновых содержаний микроэлементов в водах р. Амур и почвах, сформированных на озерно-аллювиальных отложениях, рассмотрен микроэлементный состав системы вода–донные отложения–водоросли–макрофиты–ихтиофауна”. Установлены минимальные и максимальные концентрации микроэлементов в отдельных ее компонентах. Показано, что в биологических объектах содержание микроэлементов закономерно уменьшается в ряду водоросли > макрофиты > ихтиофауна. Наиболее информативным биологическим объектом аккумуляции микроэлементов в экосистеме Амура являются водоросли. Аккумуляция Fe, Mn, Zn и Cu в донных отложениях связана с образованием поверхностных комплексов катионов металлов с глинистыми минералами и с их накоплением диатомовыми

водорослями. Для характеристики накопления в донных отложениях тяжелых металлов необходимым этапом подготовки образцов к анализу является их фракционирование с выделением тонкодисперсных фракций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов А.П. Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
2. Михалев Ю.А., Сиротский С.Е., Харитонова Г.В. Рентгенфлуоресцентное определение тяжелых металлов в природной воде // Лаб. новости ДВ. 1999. № 1. С. 18.
3. Чижикова Н.П., Харитонова Г.В., Матюшкина Л.А., Сиротский С.Е. Минералогический состав тонкодисперсной части почв среднего и нижнего Приамурья, донных отложений и взвесей реки Амур // Почвоведение. 2004. № 8. С. 1000–1012.
4. Förstner U. and Wittmann G.T.W. Metal Pollution in the Aquatic Environment. Springer, 1983. 486 p.
5. Kharitonova G.V., Manucharov A.S., Kirichenko A.V., Pavlyukov I.A. Electron Microscopy of Clay Minerals Treated with Salt Solutions // Eurasian Soil Science. 2006. V. 39. Suppl. 1. P. S69–S77.
6. Livingston D.A. Chemical composition of rivers and lakes: Date of geochemistry // U.S. Geol. Survey Profess. 1963. Papper 440G. P. G1–G64.
7. Moor J., Ramamoorthy S. Heavy Metals in Natural Waters: Applied Monitoring and Impact Assessment. N. Y.: Springer, 1984. 288 p.
8. Sparks D.L. Toxic metals in the environment: the role of surfaces // Elements. 2005. V. 1. P. 193–197.
9. Sposito G. The surface chemistry of soils. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1984. 234 p.