

Состав и формы нахождения тяжелых металлов во взвешенных веществах и донных отложениях реки Терек

© Рамазанов Арсен Шамсудинович*⁺ и Каспарова Миясат Арсеновна

Химический факультет. Дагестанский государственный университет. Ул. М. Гаджиева, 43а.
г. Махачкала, 367021. Республика Дагестан. Россия. E-mail: a_ramazanov@mail.dgu.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: река Терек, взвешенные вещества, донные отложения, тяжелые металлы, форма нахождения.

Аннотация

Представлены данные по содержанию и формам нахождения тяжелых металлов во взвешенных веществах и донных отложениях приустьевое участка реки Терек. Результаты свидетельствуют о том, что взвешенные вещества и донные отложения реки Терек подвергаются значительному антропогенному воздействию. Установлено, что при изменении физико-химических и гидродинамических условий водной среды вероятность повторного поступления многих тяжелых металлов из взвешенных веществ и донных отложений реки Терек достаточно велика.

Введение

Среди важнейших групп загрязняющих веществ, содержащихся в природных и сточных водах, одно из первых мест занимают тяжелые металлы (ТМ), соединения которых не подвергаются деструкции в водных растворах, а лишь изменяют формы нахождения. Это приводит к изменению миграционной способности ТМ, их токсических свойств и доступности для гидробионтов, а, следовательно, их экологической роли в водных объектах.

Направленность внутриводоемных процессов в водных объектах предполагает сорбцию ТМ взвешенным веществом (ВВ), их последующее осаждение и накопление в донных отложениях (ДО). Таким образом, ДО являются накопителем ТМ, попадающих в водоем: при интенсивной антропогенной нагрузке их концентрация в ДО достигает больших величин. Исследования форм нахождения ТМ доказали, что часть металлов связывается в труднорастворимые формы и выбывает из круговорота, а часть – переходят в подвижные формы [1].

Дагестанский участок реки Терек с системой пойменных водоемов и Аграханским заливом играет ключевую роль в воспроизводстве ценных видов рыб. Однако, существует мнение, что именно на данном участке реки во ВВ и ДО депонировано большое количество ТМ, нефтепродуктов и других токсичных веществ, источником которых, в основном, являются горно-рудное производство республик Кабардино-Балкария и Северная Осетия-Алания, нефтяное – Чеченской республики [2]. В тоже время вопрос о распределении ТМ в абиотической среде реки Терек до сих пор остается наименее изученным. Отсутствуют количественные оценки антропогенных и природных факторов, определяющих поступление ТМ в речную сеть, влияния морфологических характеристик бассейна, гидрологических, гидробиологических и физико-химических показателей на межфазное распределение ТМ в системе вода – ВВ и их аккумуляции в ДО, вероятности вторичного загрязнения водной среды при ремобилизации ТМ из ДО [3].

В связи с тем, что сведений о формах нахождения ТМ во ВВ и ДО приустьевое участка реки Терек отсутствуют, данная работа посвящена решению некоторых аспектов этой проблемы.

Экспериментальная часть

Аналізу подвергали по пять представительных проб ВВ и ДО отобранных с января по май 2005 года у моста Бабаюрт-Кизляр через реку Терек.

Для получения пробы ВВ определенным объемом терской воды отбирали батометром из органического стекла и фильтровали на месте через бумажный фильтр "синяя лента". Пробу ДО отбирали с поверхностного слоя (0-3 см) дночерпателем. В стационарных условиях пробы ВВ и ДО высушивали при температуре 105 °С. Одну часть твердой фазы использовали для определения валового содержания ТМ, другую подвергали воздействию ряда селективных вытяжек, извлекающих различные формы ТМ.

Метод последовательных экстракций основан на предположении, что определенная вытяжка переводит в раствор одну форму ТМ. Однако вопрос о степени селективности экстрагентов не решен окончательно. Кроме того, неизбежны потери анализируемого компонента при промывке образцов между последовательными этапами экстракции. Разработано несколько схем последовательной экстракции [4].

Мы в своей работе использовали следующую технологию извлечения подвижных форм металлов из ВВ и ДО. Навеску твердой фазы 1 г (точная масса) обрабатывали экстрагентом в соотношении твердая: жидкая фаза 1: 10 при 20 °С в течение 2 часов на встряхивателе. Далее через бумажный фильтр "синяя лента" раствор декантацией переносили в мерную колбу на 25 см³. Твердую фазу промывали дважды дистиллированной водой по 7 см³, промывные воды также через фильтр переносили в мерную колбу, где фильтрат доводили до метки дистиллированной водой и анализировали. Остаток твердой фазы обрабатывали следующим экстрагентом по выше приведенной схеме.

Для последовательной экстракции ТМ из ВВ и ДО были использованы следующие растворы:

- 1) 1М раствор $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ для извлечения обменных форм ТМ при pH 7;
- 2) 0.1 М раствор HCl для извлечения форм ТМ, связанных с карбонатами;
- 3) 30%-ный раствор H_2O_2 (т : ж = 1 : 5) и 1 М раствор CH_3COONa (т : ж = 1 : 5) для разрушения комплексов органических веществ с ТМ и перевода их в раствор;
- 4) 1 М раствор HCl или HNO_3 для разрушения аморфных оксидов и гидроксидов и выделения в раствор связанных с ним металлов.

Для определения валового содержания ТМ в ВВ и ДО, их предварительно прокалили в муфельной печи при 500 °С в течение 2 часов. Затем тщательно растирали в агатовой ступке до состояния тонкой пыли, брали навеску около 1 г (точная масса), которую обрабатывали 10 см³ царской водки, нагревая до кипения в термостойком стакане, накрытом часовым стеклом, и кипятили в течение 30 минут. Далее содержимое стакана разводили дистиллированной водой и фильтровали в мерную колбу на 25 см³, фильтрат доводили до метки водой и анализировали [5].

Концентрации ТМ определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре (*AAS-30, Carl Zeiss, Jena*) с пламенным атомизатором.

Идентификацию антропогенного загрязнения ВВ и ДО реки Терек проводили по соотношению измеренного значения валового содержания металла в твердой фазе к его фоновому содержанию в пресноводных ДО, не подверженных антропогенному загрязнению [6].

Результаты и их обсуждение

Характерной особенностью реки Терек является высокая мутность. Река мобилизует осадочный материал в основном в областях ледового и гуминового климата, а затем транзитно проносит его сквозь аридную, равнинную зону в Каспийское море. По нашим многолетним наблюдениям содержание ВВ в воде на Дагестанском участке реки колеблется в пределах 1-2 г/дм³. Геохимическая специфика водосбора отражается на минералогическом и химическом составе ВВ реки. В свою очередь состав ДО формируется за счет гранулометрической дифференциации ВВ и потому также теснейшим образом зависит от природы питающих областей. Минералогический состав ВВ и ДО исследуемого участка реки Терек идентичен и представлен в основном кварцем, кальцитом и полевым шпатом. Глинистые минералы со слоистой структурой – каолинит, гидрослюда и хлорит содержатся в подчиненных количествах [7].

Глинистые минералы, а также зерна песка с осажденным на поверхности слоем оксидов и гидроксидов железа, марганца являются природными сорбентами и способны накапливать значительные количества ТМ, играя тем самым важную роль в процессе детоксикации водной среды.

Анализ показал (табл. 1), что ВВ реки Терек по сравнению с ДО более обогащены ТМ. Валовое содержание ТМ в ДО реки Терек сравнимо с таковым в ДО реки Дунай [1] и Куйбышевского водохранилища [4].

В исследованных пробах ВВ зарегистрировано превышение фоновых значений [6] примерно: Cd 15-21; Cu 4-5; Ni 2-3; Pb 3-8; Zn 2-3 раза. В пробах ДО наблюдается превышение

СОСТАВ И ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ВО ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВАХ... 73-76
 фоновых значений: Cd 12-17; Cu 2-3; Pb 2-4; Ni и Zn 1.1 раза. Содержание Fe и Mn в ВВ и ДО
 реки Терек не превышает фоновых значений.

Табл. 1. Валовое содержание ТМ, мкг/г, в ВВ и ДО реки Терек

Объект	Cd	Cu	Fe*	Mn*	Ni	Pb	Zn
ВВ	1.9-5.8	31.7-125.5	20.9-37.1	0.28-0.77	68.7-143.8	31.7-125.5	100.4-494
ДО	1.2-2.9	6.4-33.2	9.8-25.4	0.17-0.87	14.5-62.8	6.4-33.2	29.9-146.7
ДО [6]	0.35	43.0	43.5	0.75	55.0	28.0	110.0

* – мг/г

Основная масса Cd во всех пробах ВВ и ДО находится в виде оксидных (56-72%) и карбонатных (19-29%) форм. Доля Cd в твердой фазе в обменной форме составляет 8-9% его валового содержания (табл. 2).

Табл. 2. Формы нахождения ТМ, мкг/г, в ВВ и ДО реки Терек

Элемент	Форма				
	обменная	карбонатная	органическая	оксидная	остаточная
ВВ					
Cd	0.6	2.1	0.2	4.1	0.3
Cu	25.1	7.5	23.2	63.7	73.5
Fe	76.9	сл.	164.9	18448.5	134.7
Mn	81.7	сл.	170.8	445.4	44.6
Ni	20.6	60.1	5.5	58.6	9.3
Pb	16.9	сл.	68.0	123.3	4.3
Zn	10.9	сл.	21.8	239.7	сл.
ДО					
Cd	0.4	0.8	сл.	3.1	сл.
Cu	9.9	7.5	9.4	24.9	23.8
Fe	25.0	сл.	55.7	6973.3	9850.5
Mn	25.0	82.2	56.3	150.0	42.7
Ni	сл.	13.9	4.2	16.6	5.6
Pb	4.2	сл.	15.6	28.2	2.6
Zn	3.1	сл.	6.2	68.7	сл.

Формы нахождения Cu отличаются большим разнообразием. Среди подвижных форм Cu преобладают кислоторастворимые (33.0%) и обменные (13.1%) формы. Содержание Cu в органической форме не превышает 12.5% его валового содержания.

Железо представлено в ДО и ВВ во всех субстратах. Однако доля обменной и органической форм Fe составляет 0.2-0.4 и 0.6-0.9%, соответственно. Доля кислоторастворимых форм Fe составляет 70.8-98.0% его валового содержания.

Марганец содержится в ДО и ВВ в виде обменной (7.0-11.0%), органической (15.8-23.0%) и кислоторастворимой (42.1-60.0%) формах.

Приблизительно равномерно Ni распределен между железомарганцевыми оксидами (38.0%) и карбонатными (34.5-39.0%) формами. Суммарное содержание Ni в обменных и органических формах редко достигает 17% его валового содержания.

Распределение Pb между субстратами ВВ и ДО реки Терек неравномерное. Железомарганцевые оксиды и гидроксиды доминируют в связывании этого металла 55.7-58.0%. Вторым по значимости для Pb субстрат – органические соединения 30.8-32.0%. Содержание Pb в обменных формах не превышает 8.3%, а в виде соединений, связанных с карбонатами, Pb содержится в следовых количествах.

Во всех пробах ВВ и ДО цинк находится в основном в виде оксидной (88.0%), частично в органической (8%) и обменной (4%) формах.

Выводы

1. Представленные результаты свидетельствуют о том, что взвешенные вещества и донные отложения реки Терек подвергаются значительному антропогенному воздействию.
2. Интенсивность аккумуляции тяжелых металлов во взвешенных веществах и донных отложениях приустьевого участка реки Терек уменьшается в ряду: $Cd > Pb > Cu > Ni \geq Zn > Mn > Fe$.
3. По содержанию доли тяжелых металлов в подвижных (обменных, карбонатных, органических и оксидных) формах в твердой фазе Терека элементы можно расположить в следующей последовательности: $Cd \geq Zn > Pb > Ni > Mn > Fe > Cu$; по содержанию обменных форм: $Cu > Cd > Pb > Mn > Zn > Fe > Ni$.
4. Установлено, что при изменении физико-химических и гидродинамических условий водной среды вероятность повторного поступления многих тяжелых металлов из взвешенных веществ и донных отложений реки Терек достаточно велика.

Литература

- [1] Белоконь В.Н., Басс Я.И. Содержание тяжелых металлов, органических веществ и соединений биогенных элементов в донных отложениях Дуная. *Вод. ресурсы*. **1993**. Т.20. №4. С.469-479.
- [2] Мусаев М. Экологическая обстановка на Тереке грозит бедствием. <http://www.dagpravda.ru/ob/terek/180102/htm>
- [3] Отчет. Комплексная оценка современного состояния природной среды бассейна реки Терек и приустьевого взморья в связи с нефтегенным загрязнением. Рук. темы Бутаев А.М. Прикаспийский институт биологических ресурсов Дагестанского НЦ РАН. *Махачкала*. **2001**. 34с.
- [4] Кочарян А.Г., Веницианов Е.В., Сафонов Н.С., Серенькая Е.П. Сезонные изменения форм нахождения тяжелых металлов в водах и донных отложениях Куйбышевского водохранилища. *Вод. ресурсы*. **2003**. Т.30. №4. С.443-451.
- [5] Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. *Л.: Агропромиздат*. **1987**. 142с.
- [6] U. Föstner. Metal Concentration in Freshwater Sediments – Natural Background and Cultural Effects. *Interaction Between Sediments and Fresh Water. Proc. Int. Conf. Amsterdam: The Hague*. **1977**. P.94-103.
- [7] Каспарова М.А., Рамазанов А.Ш., Черкашин В.И., Джабраилова К.Д. Исследование минералогического состава взвешенных веществ и донных отложений приустьевого участка реки Терек. *Вестник Дагестанского научного центра*. **2005**. №22. С.35-37.