

УДК 546.56; 556.314; 550.46

СОДЕРЖАНИЕ РАЗНЫХ ФОРМ МЕДИ И ЦИНКА В ВОДЕ, ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ И ПРИБРЕЖНЫХ ПОЧВАХ ВОЛГОГРАДСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА У ГОРОДА ВОЛЖСКИЙ

¹Новиков В.В., ¹Пучков М.Ю., ¹Зволинский В.П., ²Локтионова Е.Г.

¹ГНУ «Всероссийский НИИ орошаемого овощеводства и бахчеводства», Камызяк, Россия (416344, Астраханской обл., г. Камызяк, ул. Любича, 16), e-mail: rosecostroi@mail.ru

²ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный университет», Астрахань, Россия (414056, г. Астрахань, ул. Татищева, 20а), e-mail: eleloktonova@yandex.ru

В работе изучено распределение различных форм меди и цинка в воде, донных отложениях и почвах береговой зоны Волгоградского водохранилища у города Волжский. Дан сравнительный анализ двух отличающихся по гидрологическим условиям точек исследования: залива Осадный и открытой части водохранилища у пос. Краснооктябрьский. Содержание валовой формы меди уменьшалось в направлении «почвы – ДО – вода поровая – вода поверхностная» для обеих точек отбора. Однако валовое содержание меди в почвах берегового склона оказалось еще выше, чем в донных отложениях (35% от содержания в почвах). Подвижная форма меди в ДО была намного выше, чем в почвах. При сравнении почв и ДО можно отметить, что если валовая и водорастворимая формы меди накапливались в большей степени в почвах, то в донных отложениях преобладала подвижная форма. Содержание водорастворимой формы меди в почвах обеих точек не отличалось, а в донных отложениях залива Осадного она накапливалась. Содержание валовой формы цинка уменьшалось в направлении «почвы - ДО - вода поверхностная» для обеих точек отбора проб. Концентрации водорастворимой и подвижной форм цинка в ДО залива Осадного были намного выше, чем в почвах, что указывает на загрязненность донных отложений соединениями цинка.

Ключевые слова: донные отложения, почва, тяжелые металлы, медь, цинк, биоаккумуляция, водная растительность, вольтамперометрия, формы нахождения.

THE CONCENTRATIONS OF COPPER AND ZINC IN WATER, SEDIMENTS AND COAST SOILS OF VOLGOGRAD RESERVOIR NEAR VOLZHISKY

¹Novikov V.V., ¹Puchkov M.Y., ¹Zvolinky V.P., ²Loktionova E.G.

¹All-Russian Institute of irrigated vegetable and melon, Kamzyak, Russia (416,344, the Astrakhan region., Kamzyak town, Lubitsch str., 16)

²Astrakhan State University, Astrakhan, Russia (414056, Astrakhan, Tatishchev str., 20a)

In the paper we study the distribution of the different forms of copper and zinc in water, sediments and soils of the coastal zone of the Volgograd reservoir near the Volzhskiy city. The comparative analysis of two different points on the hydrological conditions of the study: the Osadny Gulf and the open part of the reservoir near the village Krasnooktjabrskiy. The content of the gross form of copper decreased in the direction "soil - to - pore water - water surface" for the both sampling points. However, the total content of copper in the soils of the coastal slope was even higher than in the sediments (35% of the content in the soils). The mobile form of copper in the UP was much higher than in the soil. When we compared to the soil and we can be noted that if the total and soluble forms of copper accumulated mainly in the soils, in the sediments dominated the mobile form. The content of water-soluble form of copper in the soils of both points was no different, and in the bottom sediments of the Osadny Gulf is accumulated. The content of the gross forms of zinc decreased in the direction of "soil - to - surface water" for the both sampling points. The concentrations of water-soluble and mobile forms of zinc to the Osadny Gulf were much higher than in the soils, indicating that the contaminated sediment zinc compounds.

Key words: sediment, soil, heavy metals, copper, zinc, bioaccumulation, aquatic vegetation, voltamperometriya, mode of occurrence.

Введение

Волгоградское водохранилище является замыкающим в каскаде водохранилищ и аккумулирует весь водосбор Волжского бассейна. Оно находится в зоне недостаточного увлажнения и используется для целей гидроэнергетики и судоходства, орошения,

водоснабжения, а также в рекреационных целях. Состав воды Волгоградского водохранилища определяется главным образом химическим составом вод, поступающих из Саратовского водохранилища (93,4% водного стока и лишь в незначительной степени химическим составом вод притоков и грунтовых вод 6,6%), повторяя все изменения химического состава его воды, но с некоторым опозданием, равным времени добегания воды от нижнего бьефа Саратовского до нижнего бьефа Волгоградского гидроузлов.

В его водах содержатся фенолы, детергенты, нефтепродукты, а также тяжелые металлы (ТМ) [1; 3], причем качество воды по большинству показателей ухудшается от северной части водохранилища к южной. В связи с этим целью данной работы было изучение соотношения растворенных и взвешенных форм ТМ (цинка, меди) в воде, а также водорастворимых, кислоторастворимых и валовых форм ТМ в донных отложениях и почвах прибрежной зоны.

Материал и методы исследования

Пробы поверхностной воды, донных отложений и почв были отобраны нами 9 июля 2011 года в двух точках нижней части Волгоградского водохранилища на территории г. Волжский: точка 1 - у поселка Краснооктябрьский ($48^{\circ}53'46,22''$ с.ш. $44^{\circ}45'30,00''$ в.д.), точка 2 - в заливе Осадный ($48^{\circ}49'17,81''$ с.ш. $44^{\circ}45'26,73''$) (рис. 1). Эти точки различаются антропогенной нагрузкой и гидрологическими условиями: если первая точка на открытой части водохранилища, где наблюдается усиленная абразия берега, и донные отложения формируются в основном за счет материала берегового склона, то вторая точка расположена в заливе, где ДО носят в основном характер сапропеля. Дополнительная нагрузка на водохранилища связана с тем, что вблизи Осадной балки проходит оживленная автотрасса Волгоград – Самара.

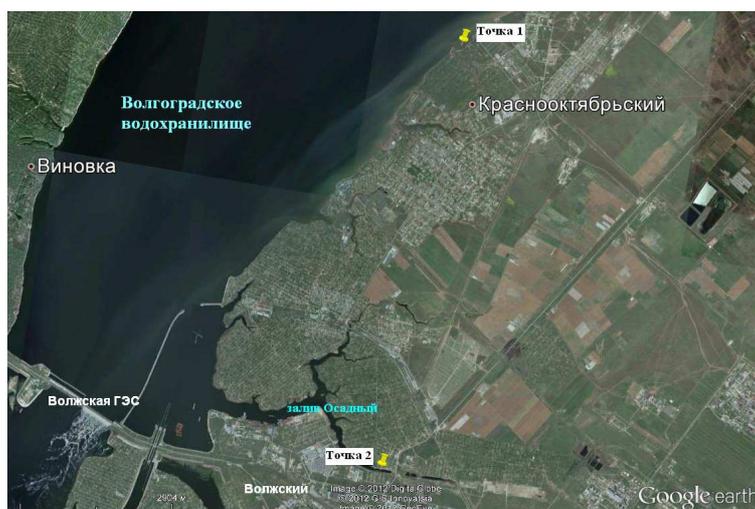


Рис. 1. Точки отбора проб

Пробоподготовка и анализ проб осуществлялись согласно методикам МУ 31-03/04 «Количественный химический анализ проб природных, питьевых и сточных вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА», МУ 31-11/05 «Количественный химический анализ проб почв, тепличных грунтов, илов, донных отложений, сапропелей, твердых отходов. Методика выполнения измерений массовых концентраций цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, мышьяка, ртути методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА».

Пробы воды после отбора делили на 2 части, одну из которых фильтровали, а затем обе фиксировали азотной кислотой. По содержанию ТМ в фильтрованной воде определяли растворённую форму ТМ, а в нефилтрованной – валовую. Содержание ТМ во взвешенном веществе определяли по разнице валового содержания и концентрации растворенной формы. После отстаивания ДО сливали поровую воду, фильтровали и определяли содержание ТМ в ней. Из почв и донных отложений извлекали различные формы ТМ: водорастворимые - бидистиллированной водой, подвижные - буферным ацетатно-аммонийным раствором при pH=4,8, кислоторастворимые – азотной кислотой с концентрацией 1 моль/дм³, а валовые – кипячением с раствором азотной кислотой с массовой долей 50% с обработкой перекисью водорода.

Результаты исследования и их обсуждение

Содержание валовой формы меди уменьшалось в направлении «почвы – ДО – вода поровая – вода поверхностная» для обеих точек отбора. Этот факт позволяет выдвинуть гипотезу о том, что идет процесс поступления меди в водохранилище за счет абразии почв. Действительно, у пос. Краснооктябрьский, где абразионные процессы очень активны, содержание почти всех форм меди выше, чем её содержание в заливе Осадном, защищённом от действия сильных ветров и действия волн, ввиду чего берег там очень слабо разрушается. Установлено, что содержание растворённой формы меди в поровой воде донных отложений (у пос. Краснооктябрьский и залива Осадный) значительно превышает количество той же формы в поверхностной воде (таблица 1). Концентрация растворённой формы меди у пос. Краснооктябрьский была более чем в 2 раза ниже, чем в заливе Осадном, несмотря на отмеченное выше обратное соотношение для остальных форм меди. Так, валовое содержание ее в воде залива Осадный в 10 раз ниже, чем у пос. Краснооктябрьский. Основная часть меди находится во взвешенной форме (72,5% - в заливе Осадный, и почти 99% у пос. Краснооктябрьский), что объясняется высоким содержанием взвешенных веществ, главным образом фитопланктона, который активно сорбирует медь [5]. Известно, что медь достаточно

активно концентрируется в водорослях [6]: коэффициент накопления составляет $5,6 \cdot 10^2$, что значительно больше, чем в тканях рыбы -10^1 .

Таблица 1

Содержание различных форм меди в воде Волгоградского водохранилища у г. Волжский

Тип воды	Форма нахождения меди	у пос. Краснооктябрьский			Залив Осадный		
		мг/л ± ст.ошибка	% от валовой	% от поровой	мг/л ± ст.ошибка	% от валовой	% от поровой
Поверхностная	Растворенная	0,0004± 0,0002	1,10	7,20	0,0011 ± 0,0005	27,50	20,40
	Валовая	0,0400± 0,0120	100,00	-	0,0040 ± 0,0016	100,00	-
	Взвешенная	0,0400± 0,0120	98,90	-	0,0029 ± 0,0016	72,50	-
Поровая	Растворенная	0,0061± 0,0024	-	-	0,0054 ± 0,0022	-	-

Однако валовое содержание меди в почвах берегового склона оказалось еще выше, чем в донных отложениях (35% от содержания в почвах) (таблица 2). Подвижная форма меди в ДО была намного выше, чем в почвах, и составила в первой и второй точках соответственно по 13,3 и 10,5% от валовой в почвах и по 0,7 и 2,1% в почвах.

Таблица 2

Содержание различных форм меди в донных отложениях и почвах берегового склона Волгоградского водохранилища у г. Волжский, мг/кг

Форма нахождения	Донные отложения		Почвы берегового склона		Отношение ДО/почвы	
	у пос. Краснооктябрьский	залив Осадный	у пос. Краснооктябрьский	залив Осадный	у пос. Краснооктябрьский	залив Осадный
Водорастворимая	0,039±0,012	1,100± 0,300	0,150± 0,050	0,120± 0,040	0,26	9,17
Подвижная	1,100±0,300	0,460± 0,160	0,150± 0,050	0,290± 0,090	7,30	1,59
Кислоторастворимая	4,000±1,200	3,000± 0,900	8,300± 2,500	7,600± 2,300	0,48	0,40
Валовая	8,300±2,500	4,400± 1,300	22,000± 7,000	14,000± 5,000	0,38	0,31

При сравнении почв и ДО можно отметить, что если валовая и водорастворимая формы меди накапливались в большей степени в почвах, то в донных отложениях преобладала подвижная форма [4]. Содержание водорастворимой формы меди в почвах обеих точек не отличалось, а в донных отложениях залива Осадного оно накапливалась,

причем содержание было в 9 раз больше, чем в почвах. Данный факт может быть объяснен природой донных отложений залива Осадный, основным материалом которых было органическое вещество, которое обладает высокой сорбирующей способностью. Большие количества меди сорбируются из воды растениями в процессе вегетации, и затем депонируются в отмерших остатках [5].

Нами показано, что содержание меди в высшей водной растительности Волгоградского водохранилища достигает нескольких сотен мг/кг, хотя в образцах рдеста пронзённолистного из залива Осадный в 2007 г. оно достигало 29 мг/кг [2]. Общее количество высшей водной растительности было гораздо больше в заливе Осадный, чем у пос. Краснооктябрьский, что объясняется воздействием волнения воды. Значительная прибойная деятельность в зоне мелководий вызывает взмучивание донных отложений, их промывание водой, засыпание ими существующей водной растительности, что препятствует их фотосинтетической деятельности и росту. Это приводит к существенному снижению растительных остатков в донных отложениях. Содержание валовой формы цинка уменьшалось в направлении «почвы – ДО – вода поверхностная» для обеих точек отбора проб. Этот факт можно объяснить антропогенным поступлением цинка в водохранилище, а не абразией почв. Содержание растворенной формы цинка в поровой воде донных отложений ($0,086 \pm 0,021$ мг/дм³ у пос. Краснооктябрьский и $0,20 \pm 0,05$ мг/дм³ в Осадной балке) значительно больше количества той же формы в поверхностной воде, которое составляет около 10 процентов от содержания в поровой воде (таблица 3).

Таблица 3

Содержание различных форм цинка в воде, Волгоградское водохранилище

Тип воды	Форма нахождения цинка	у пос. Краснооктябрьский			Залив Осадный		
		мг/дм ³ ± ст. ошибка	% от валовой	% от поровой	мг/дм ³ ± ст. ошибка	% от валовой	% от поровой
Поверхностная	Растворенная	0,010±0,003	0,77	11,60	0,014±0,004	4,10	7,00
	Валовая	1,300±0,400	100,00	-	0,340±0,080	100,00	-
	Взвешенная	1,300±0,400	99,20	-	0,330±0,080	95,90	-
Поровая	Растворенная	0,090±0,020	-	-	0,200±0,050	-	-

Концентрации растворённой формы цинка у пос. Краснооктябрьский и в заливе Осадном были примерно равны, несмотря на то что валовое содержание его в воде залива Осадный в 3-4 раза ниже, чем у пос. Краснооктябрьский. Это объясняется различным содержанием взвешенных веществ: основная часть цинка находится во взвешенной форме (95,9% - в зал. Осадный, и 99,2% у пос. Краснооктябрьский). Развитие фитопланктона,

активно сорбирующего ТМ, также способствовало увеличению относительного содержания взвешенной формы. Известно, что цинк достаточно активно концентрируется в водорослях (коэффициент накопления $5,6 \cdot 10^4$), а еще больше - в тканях рыбы [6]. Однако валовое содержание цинка в почвах берегового склона оказалось еще выше, чем в донных отложениях, которое составило всего около 60% от содержания в почвах (таблица 4).

Таблица 4

Содержание различных форм цинка в донных отложениях и почвах прибрежной зоны Волгоградского водохранилища, мг/кг

Форма нахождения	Донные отложения		Почвы берегового склона		Отношение ДО / почвы	
	у пос. Красноктябрьский	залив Осадный	у пос. Красноктябрьский	залив Осадный	у пос. Красноктябрьский	залив Осадный
Водорастворимая	0,27± 0,10	4,60± 0,40	0,52±0,16	0,24±0,09	0,52	19,20
Подвижная	0,45± 0,13	10,00± 3,00	1,80±0,60	0,78±0,28	0,25	12,80
Кислоторастворимая	16,00 ±5,00	11,00± 3,00	29,00± 9,00	29,00± 9,00	0,55	0,38
Валовая	23,00±7,00	32,00± 10,00	36,00± 11,00	63,00± 19,00	0,64	0,51

Концентрации водорастворимой и подвижной форм цинка в ДО залива Осадного были намного выше, чем в почвах, что указывает на загрязненность донных отложений соединениями цинка. Такой же вывод можно сделать, сравнивая содержание цинка в поровой воде донных отложений в этих точках. Причиной отбора проб может являться высокое содержание органического вещества в ДО залива Осадный, так как Zn в высокой степени концентрируется водными макрофитами. В наших исследованиях 2007 г. содержание Zn составляло в разных видах макрофитов (мкг/кг сухого веса): рогоз узколистный - 224, тростник - 198, рдест пронзеннолистный - 95, роголистник темно-зеленый - 99 [2]. В результате процессов миграции в водных экосистемах тяжёлые металлы концентрируются в донных отложениях и биоте, в то время как в самой воде они остаются в относительно небольших концентрациях [3-5].

Заклучение

Растворенные формы меди и цинка поступают в донные отложения и воду из прибрежных почв. Содержание меди оказывается повышенным в донных отложениях с высоким содержанием органического вещества, образовавшегося за счет отмирания высшей водной растительности. Содержание валовых форм меди и цинка в воде достаточно велико, почти все они находятся во взвешенном состоянии. Высокая волновая активность на

открытом участке водохранилища повышает содержание взвешенных форм меди и цинка. Содержания растворенных форм обоих металлов приближаются к их содержанию в донных отложениях, а для меди даже превышают последние. В ДО содержание доступной организмам подвижной формы меди и цинка также невелико и составляет 10-13% и 2% валового содержания соответственно. Содержания меди и цинка в поровой воде донных отложений повышены по сравнению с таковым в поверхностных слоях воды, что может указывать на протекание процесса десорбции металлов из донных отложений. Содержание меди в почвах береговой зоны превышает таковое в донных отложениях для валовой и кислоторастворимых форм более чем в 2 раза, в то время как содержание подвижных форм оказывается больше в донных отложениях, богатых растительными остатками. В то же время в богатых растительными остатками донных отложениях залива Осадный содержание доступной формы цинка достигает трети валового содержания.

Знание разных форм содержания меди и цинка необходимо для изучения ее миграции в экосистеме, так как при оценке опасности существующего уровня загрязнений медью и цинком экосистемы Волгоградского водохранилища необходимо учитывать доступность различных форм металлов для организмов.

Список литературы

1. Доклад о состоянии окружающей среды Волгоградской области в 2008 году / ред. колл.: В.И. Новиков и др.; Комитет природных ресурсов и охраны окружающей среды Администрации Волгоградской области. – Волгоград : Панорама, 2009. – 384 с.
2. Зволинский В.П. Некоторые особенности накопления тяжёлых металлов макрофитами Волгоградского водохранилища / В.П. Зволинский, Н.А. Черных, В.В. Новиков, А.И. Кочеткова // Экологические проблемы и социально-экономические аспекты обустройства и развития аридных территорий Российской Федерации : материалы Международной научно-практической конференции «Аридное землепользование – способы и технологии интенсификации», Прикаспийский НИИ аридного земледелия, с. Солёное Займище, 4-6 августа 2009 г. – М. : Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук, 2009. – С. 113-117.
3. Новиков В.В. О содержании разных форм свинца и кадмия в абиотических компонентах экосистемы Волгоградского водохранилища / В.В. Новиков, В.П. Зволинский, М.Ю. Пучков, Е.Г. Локтионова // Фундаментальные исследования. – 2013. - № 6 (ч. 2). - С. 361-365.
4. Новиков В.В. Пространственно-временная динамика распределения тяжелых металлов в донных отложениях Волгоградского водохранилища / В.В. Новиков, М.Ю. Пучков, В.П.

Зволинский, Е.Г. Локтионова // Фундаментальные исследования. – 2013. - № 6 (ч. 2). - С. 366-370.

5. Пучков М.Ю. Особенности накопления тяжелых металлов высшей водной растительностью Волгоградского водохранилища / М.Ю. Пучков, В.П. Зволинский, В.В. Новиков, А.И. Кочеткова, Е.Г. Локтионова // Фундаментальные исследования. – 2013. - № 6 (ч. 2). - С. 392-396.

6. Шварёва И.С. Оценка экологического риска при загрязнении водоёмов тяжёлыми металлами / И.С. Шварёва, Т.В. Конькова, В.С. Савенко, Л.К. Садовникова // Геохимия биосферы : доклады Международной научной конференции. Москва, 15-18 ноября, 2006 г. – Смоленск : Ойкумена, 2006. – С. 385-387.

Рецензенты:

Бухарицин Петр Иванович, доктор географических наук, профессор, ведущий научный сотрудник ИВП РАН, председатель Астраханского отделения Русского географического общества, г. Астрахань.

Куручкина Татьяна Федоровна, доктор биологических наук, профессор кафедры экологии, природопользования, землеустройства и безопасности жизнедеятельности Астраханского государственного университета, г. Астрахань.