

УДК 556.314+ 556.388

**МИКРОКОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ПРИРОДНЫХ ВОД
ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ БАСЕЙНА ОЗЕРА ПОЯНХУ, КИТАЙ****Солдатова Е.А., Гусева Н.В., Мазурова И.С.***Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, e-mail: 2a61@mail.ru*

В статье рассмотрены особенности поведения микрокомпонентов в грунтовых и поверхностных водах западной части бассейна оз. Поянху. В каждой точке опробования отбирали две пробы, одна из которых фильтровалась в полевых условиях через стерильный мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, вторая – не фильтровалась, что позволило проанализировать особенности фракционирования микрокомпонентов. Концентрации микрокомпонентов были определены методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Полученные данные показали, что грунтовые воды обеднены по сравнению с поверхностными водами Li, B, Al, V, W и U и обогащены Be, Si, Sc, Mn, Fe, Co, As, Se, Y, Ba, Re и редкоземельными элементами. В некоторых точках опробования грунтовые воды не соответствуют требованиям Всемирной организации здравоохранения, предъявляемым к качеству питьевых вод, по содержанию As. Поверхностные воды обогащены Sc, Rb и W и обеднены Al, Cu, Y, Tl и Pb по сравнению с кларком речных вод. Обнаружено, что в грунтовых водах большинство изученных микрокомпонентов склонно мигрировать в растворенной форме, в то время как в поверхностных водах – во взвешенной. Также отмечено, что в грунтовых водах, характеризующихся глеевой геохимической средой, миграция Fe происходит в растворенной форме, в слабоокислительных условиях она может происходить и во взвешенной форме.

Ключевые слова: микрокомпоненты, фракционирование, грунтовые воды, поверхностные воды, бассейн озера Поянху

**TRACE ELEMENTS IN THE NATURAL WATER OF THE WESTERN PART
OF THE POYANG LAKE BASIN, CHINA****Soldatova E.A., Guseva N.V., Mazurova I.S.***National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: 2a61@mail.ru*

In the article we considered peculiar features of trace elements behavior in the shallow groundwater and the surface water of the western part of the Poyang Lake basin. On the every sampling point we took one of the samples without any preparation, another sample was filtered through sterile membrane filter with pore size 0,45 μm . This procedure allowed us to define trace element fractionation. The trace element concentrations were analyzed using ICP-MS. The shallow groundwater is depleted in Li, B, Al, V, W and U in comparison with the surface water. In the same time it is enriched in Be, Si, Sc, Mn, Fe, Co, As, Se, Y, Ba, Re and rare earth elements. Moreover in several sampling points the shallow groundwater has high content of As which is inconsistent with requirements for drinking-water quality of World Health Organization. The surface water is enriched in Sc, Rb, W and depleted in Al, Cu, Y, Tl, Pb compared with the world average concentrations for river water. Also we found out that in the shallow groundwater the most of investigated trace elements migrate in dissolved form, whereas in the surface water they migrate basically as suspended form. We observed that in the shallow groundwater Fe transport occurs in dissolve form under reducing geochemical conditions, under oxidizing geochemical conditions Fe migration occurs also in suspended form.

Keywords: trace elements, fractionation, shallow groundwater, surface water, the Poyang Lake basin

Микрокомпоненты являются неотъемлемой частью химического состава природных вод. Несмотря на то, что их содержание в воде невелико, зачастую микрокомпоненты оказывают существенное влияние на жизнедеятельность живых организмов, в том числе и человека. Некоторые из них провоцируют возникновение заболеваний, другие, наоборот, необходимы для нормального функционирования организма [5]. Кроме того, содержание микрокомпонентов имеет большое значение для многих промышленных производств, где для обеспечения технологического процесса требуется вода определенного качества. Не менее важна и роль микрокомпонентов в процессах, происходящих в системе вода – порода. Их концентрации и формы нахождения необходимо учитывать при изучении процессов перераспределения вещества между жидкой и твердой составляющими этой системы.

Таким образом, изучение поведения микрокомпонентов и особенностей их миграции является важной составляющей комплексных исследований процессов формирования химического состава природных вод. В пределах изучаемой территории это особенно важно ввиду практически полного отсутствия информации об уровнях концентрации микрокомпонентов в природных водах бассейна оз. Поянху.

Описание района исследований

Исследуемый район расположен в юго-восточной части Китая в провинции Цзянси и является частью водосборного бассейна оз. Поянху. Территория представляет бассейн рек Ганьцзян и Сюшуй, которые питают оз. Поянху (рис. 1) и относятся к основным водотокам, контролирующим гидрологический режим озера.

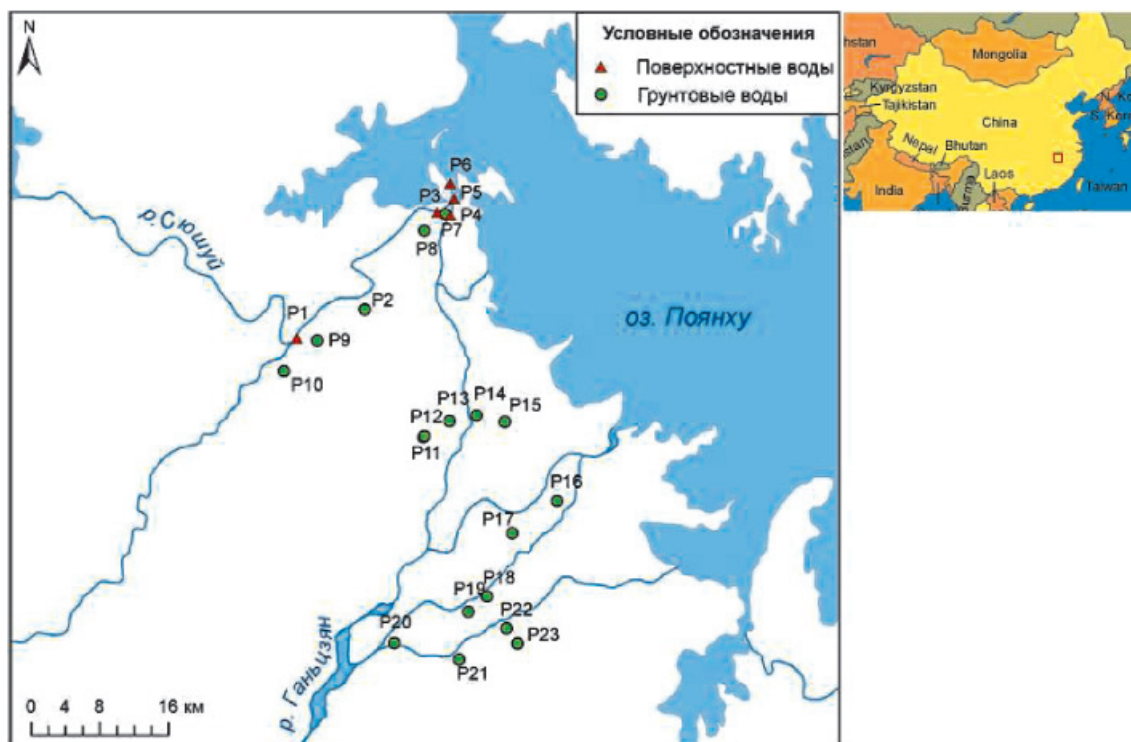


Рис. 1. Расположение района исследований и схема расположения точек опробования

Рассматриваемый район приурочен к провинции субтропического климата. Среднегодовая температура воздуха составляет порядка $17,5^{\circ}\text{C}$ [8]. Регион характеризуется обильными осадками порядка 1400–2400 мм/год [7]. Характерной особенностью района является крайне неравномерное распределение осадков по сезонам года, что обусловлено влиянием восточноазиатского муссона. Влажный сезон продолжается здесь с марта по июнь. С июля по сентябрь количество осадков резко снижается, а значения испарения достигают своего максимума, и приблизительно с середины сентября в регионе устанавливается сухой сезон, который длится до декабря–февраля.

Рельеф изучаемой территории представляет собой аллювиальные равнины, расположенные в пониженных участках рельефа. Преобладающими на данной территории являются четвертичные отложения внутренних областей питания, характеризующиеся невыдержанностью состава в разрезе и по простиранию, что обуславливает их неравномерную водоносность [1].

Материалы и методы исследований

Полевые исследования проводились в октябре 2013 г. Точки опробования локализируются в нижнем течении рек Ганьцзян и Сюшуй (рис. 1). Объектом изучения являлись колодцы и скважины, используемые населением для питьевых и хозяйственно-бытовых целей (18 проб) и поверхностные водные объ-

екты – рр. Ганьцзян и Сюшуй, оз. Поянху (5 проб). Пробы из поверхностных водотоков отбирались с берега (р. Сюшуй) или с середины потока (р. Сюшуй, р. Ганьцзян). Пробы воды из оз. Поянху также отбирались в отдалении от берега.

В каждой точке отбирали 2 пробы воды по 50 мл в стерильные пластиковые пробирки. Первую пробу отбирали без фильтрации, вторую фильтровали в полевых условиях через стерильный мембранный фильтр из ацетат целлюлозы с размером пор 0,45 мкм с помощью шприца, предварительно промытого исследуемой водой. Первые 5 мл пробы при фильтрации исключались. С помощью процесса фильтрации производится разделение взвешенной и растворенной форм миграции химических элементов. При этом растворенная форма включает в себя коллоидную и истинно растворенную фракции, которые могут оказывать токсикологическое воздействие на организм человека.

В фильтрованных и нефильтрованных образцах природной воды методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (PerkinElmer NexION 300D) были определены концентрации 42 микрокомпонентов (Проблемная научно-исследовательская лаборатория гидрогеохимии Научно-исследовательского центра «Вода» Томского политехнического университета).

Методика отбора проб и химического анализа макрокомпонентов описана в работе [2].

Результаты исследований и их обсуждение

Грунтовые воды района исследований преимущественно пресные с минерализацией до 500 мг/л. Среднее значение минерализации составляет 197 мг/л. Кислотно-щелочные свойства изменяются в широких пределах,

от 5,9 до 7,05, т.е. геохимические условия изменяются от кислых до нейтральных. Среднее значение pH 6,36 [2]. Основными компонентами химического состава грунтовых вод являются HCO_3^- и Ca^{2+} . Однако в большинстве точек опробования отмечаются повышенные относительно средних в грунтовых водах провинции субтропического влажного климата [6] концентрации Cl^- и NO_3^- , реже SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ . Подобные явления распространены не только в пределах изучаемой территории, но и повсеместно в бассейне оз. Поянху [3]. Значение показателя Eh грунтовых вод изменяется в пределах от -91 до 176 мВ при среднем значении 26 мВ [2]. Столь низкие значения Eh, возможно, обусловлены широким распространением сельскохозяйственной деятельности, связанной с заводнением и внесением органических удобрений в совокупности с гидравлической взаимосвязью подземных и поверхностных вод.

Поверхностные воды являются ультрапресными с минерализацией до 200 мг/л со

средним значением минерализации 92 мг/л. Геохимические условия преимущественно нейтральные, среднее значение pH составляет 7,05. Основными компонентами химического состава, так же, как и в грунтовых водах, являются HCO_3^- и Ca^{2+} . Однако средние концентрации всех основных ионов ниже, чем в грунтовых водах. Следует отметить, что NO_3^- в поверхностных водах не играет столь значительной роли, в то время как Cl^- , SO_4^{2-} и Na^+ остаются важными компонентами химического состава и вносят существенный вклад в значение минерализации поверхностных вод. Особенно это касается Cl^- и Na^+ , чьи содержания составляют до 30% от суммы анионов и катионов соответственно. Значения Eh поверхностных вод также достаточно низкие, от 51 до 140 мВ. Среднее значение Eh составляет 85 мВ.

Результаты определения концентраций микрокомпонентов в фильтрованных и нефильтрованных пробах приведены в таблице.

Микрокомпонентный состав природных вод, мг/л

Элемент	Среднее ¹		Среднее по Чж. Цзэну ²	Кларк речных вод ³	Норматив ВОЗ [5]	Элемент	Среднее ¹		Среднее по Чж. Цзэну ²	Кларк речных вод ³	Норматив ВОЗ [5]
	Грунтовые воды	Поверхностные воды					Грунтовые воды	Поверхностные воды			
Li	0,00106	0,00560	0,01483	0,0025	—	Cd	0,000026	0,000037	0,000031	0,0002	0,003
Be	0,00007	0,00002	0,00017	—	—	Sn	0,00001	0,00001	—	0,00004	—
B	0,0044	0,0143	—	0,02	2,4	Cs	0,000081	0,000097	—	0,00003	—
Al	0,001	0,006	—	0,16	—	Ba	0,0987	0,0227	—	0,03	0,7
Si	11,1	4,3	7,68	6	—	La	0,000123	0,000018	—	0,00005	—
Sc	0,0003	0,0001	—	0,000006	—	Ce	0,000112	0,000027	—	0,00008	—
Ti	0,002	0,001	0,001	0,003	—	Pr	0,000025	0,000005	—	0,000007	—
V	0,0002	0,0009	0,0001	0,001	—	Nd	0,000094	0,000018	—	0,00004	—
Mn	1,164	0,040	0,015	0,01	—	Sm	0,000018	0,000005	—	0,000008	—
Fe	10,43	0,04	0,18	0,04	—	Eu	0,000014	0,000003	—	0,000001	—
Co	0,00047	0,00009	0,00018	0,0003	—	Gd	0,000022	0,000005	—	0,000008	—
Ni	0,0015	0,0011	0,0005	0,0025	0,07	Tb	0,000004	0,000003	—	0,000001	—
Cu	0,0003	0,0006	0,0003	0,007	2	Dy	0,000016	0,000003	—	0,000005	—
Zn	0,007	0,005	0,004	0,02	—	Ho	0,000005	0,000003	—	0,000001	—
Ga	0,00004	0,00002	—	0,0001	—	Er	0,000010	0,000003	—	0,000004	—
As	0,01407	0,00188	0,00068	0,002	0,01 ⁴	Yb	0,000008	0,000003	—	0,000004	—
Se	0,0008	0,0003	—	0,0002	0,04 ⁴	W	0,000038	0,000601	—	0,00003	—
Rb	0,00815	0,00605	—	0,00002	—	Re	0,000008	0,000003	—	—	—
Sr	0,1135	0,0539	0,0288	0,05	—	Tl	0,000025	0,000038	—	0,001	—
Y	0,000154	0,000031	—	0,0007	—	Pb	0,000048	0,000025	0,00027	0,001	0,01
Mo	0,0013	0,0019	0,00007	0,001	—	U	0,000031	0,000157	—	0,0005	0,03 ⁴

Примечания:

¹ приведены концентрации в растворенной форме;

² средние концентрации химических элементов в подземных водах равнинной части бассейна оз. Поянху согласно Чж. Цзэну [9];

³ по А.П. Виноградову (1967), с дополнениями В.Н. Иваненко, В.В. Гордеева и А.П. Лисицина (1979) и В. В. Гордеева (1983) [4];

⁴ предварительное или временное значение норматива.

Исходя из средних значений концентраций микрокомпонентов (таблица), грунтовые воды района исследований обеднены по сравнению с поверхностными водами Li, B, Al, V, W и U и обогащены Be, Si, Sc, Mn, Fe, Co, As, Se, Y, Ba, Re и редкоземельными элементами (таблица). При этом концентрации Fe и Mn в грунтовых водах более чем на порядок превышают аналогичные в поверхностных водах. Следует отметить, что высокие концентрации железа и марганца коррелируются с высокими содержаниями мышьяка и наблюдаются лишь в точках опробования, в которых формируется глеевая геохимическая среда. Полученные концентрации микрокомпонентов в грунтовых водах сопоставимы с данными Чж. Цзена [9], полученными в 1997 г. (таблица), однако концентрации Li по данным Цзена на порядок больше, в то время как концентрации Mn, Fe, Ni, As, Sr, Mo значительно ниже, чем полученные авторами. Поверхностные воды района исследований обогащены Sc, Rb и W по сравнению с кларком речных вод [4], при этом концентрации Al, Cu, Y, Tl и Pb в исследуемых водах значительно ниже кларковых значений.

В связи с тем, что население района исследований, занятого в основном сельскими поселениями, пользуется преимущественно нецентрализованными источниками водоснабжения – бытовыми колодцами и скважинами, целесообразно сравнить концентрации микрокомпонентов в грунтовых водах с нормативами, установленными Всемирной организацией здравоохранения. Полученные результаты показали, что грунтовые воды в некоторых точках опробования не соответствуют требованиям, предъявляемым ВОЗ к качеству питьевых вод [5], по содержанию As. Следует также отметить, что хотя ВОЗ не устанавливает нормативных концентраций для Mn и Fe, их высокие содержания в точках опробования с низкими значениями Eh могут вызывать ухудшение органолептических свойств воды.

Токсический эффект микроэлементов в природных водах во многом определяется формами их миграции. Установлено, что максимальным негативным воздействием на биологические объекты характеризуются химические элементы в растворенной форме.

Данные, полученные с помощью процедуры фильтрации, показывают, что микрокомпоненты в грунтовых водах мигрируют преимущественно в растворенной форме. Это подтверждается отсутствием существенных различий между их концентрациями в пробах, не подвергавшихся пробоподготовке, и в пробах, профильтрованных через мембрану с размером пор 0,45 мкм (рис. 2, а). Незначительно снижаются после фильтрации лишь концентрации Al, Sn и Pb.

В поверхностных водах многие из изученных микрокомпонентов склонны мигрировать во взвешенной форме (рис. 2, б),

о чем свидетельствует значительное снижение их концентраций после процедуры фильтрации через фильтр с размером пор 0,45 мкм. Однако средние концентрации Li, B, Si, Sc, Ni, Zn, As, Se, Rb, Sr, Mo, Ba, W, Re, и Tl в поверхностных водах практически не изменяются после процедуры фильтрации. Очевидно, что высокое содержание взвешенных частиц в поверхностных водах вносит свой вклад в особенности миграции микрокомпонентов, способствуя их перемещению с частицами крупного размера. Следует также обратить внимание на высокие уровни концентрации редкоземельных элементов, зафиксированные во взвешенной фракции поверхностных вод, которые в ряде случаев на порядок превышают их концентрации во взвешенной фракции грунтовых вод.

Среди проб грунтовых вод выделяется проба P15, отобранная из скважины, характеризующейся высоким содержанием взвешенного вещества (вероятно, в силу особенностей ее эксплуатации). Здесь концентрации большинства микрокомпонентов существенно снижаются после фильтрации (рис. 2, в). Такое поведение микрокомпонентов, как уже было сказано выше, характерно в большей степени для поверхностных вод, однако существует ряд отличий. Так, содержания Li, Be, V, Zn, Cd, Tl и U в точке P15 после фильтрации снижаются более значительно, чем в поверхностных водах, в то время как концентрации Mn, Fe и Cu, наоборот, практически не изменяются после процедуры фильтрации. Следует также отметить, что хотя уровни концентрации большинства микрокомпонентов в пробе P15 сопоставимы со средними концентрациями в поверхностных водах, содержания Si, Mn, Fe, As и Ba находятся на уровне близком к их средним значениям в грунтовых водах.

Однако средние концентрации не всегда отражают полную картину поведения компонента в природных водах. В данном случае примером служит поведение железа, чьи концентрации в грунтовых водах варьируются в широких пределах (от 0,02 до 56,04 мг/л в растворенной форме и от 0,03 до 64,40 мг/л во взвешенной форме) ввиду различных окислительно-восстановительных условий. В восстановительных условиях в воде может накапливаться значительное количество Fe^{2+} , что наблюдается в точках опробования P2, P9, P14–17, где значения Eh не превышают 16 мВ. В окислительных же условиях Fe склонно осаждаться в виде окислов и гидроокислов. Этим обусловлены особенности фракционирования Fe. В водах со значениями Eh ниже или около 0 мВ (глеевая обстановка), концентрации Fe в фильтрованных и нефильтрованных пробах отличаются незначительно (рис. 3), т.е. железо мигрирует в растворенной форме. В большинстве же точек опробования, где значения Eh выше

0 мВ, после проведения процедуры фильтрации концентрация Fe снижается (до 10,7 раз) (рис. 3). Вероятно, процесс образования

окислов и гидроокислов Fe в слабоокислительной обстановке сопровождается образованием их взвешенной формы.

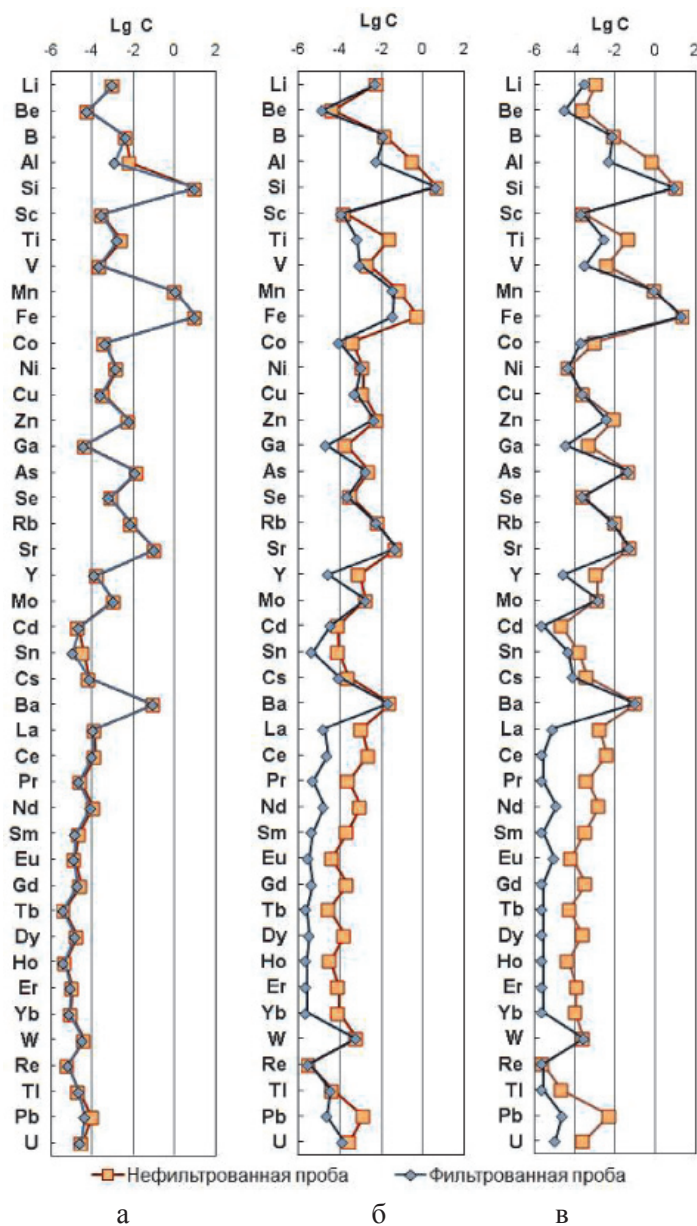


Рис. 2. Концентрации микрокомпонентов в фильтрованных и нефильтрованных образцах природных вод бассейна оз. Поянху: а – грунтовые воды; б – поверхностные воды; в – проба P15

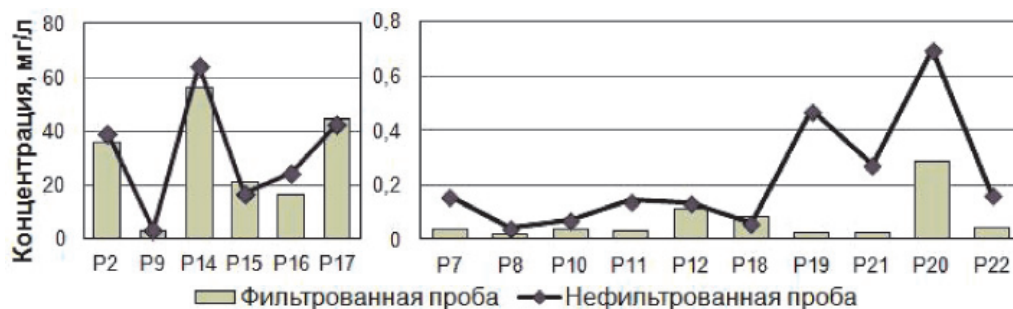


Рис. 3. Концентрации Fe в пробах грунтовых вод

Особенности поведения железа в рассматриваемых водах могут отражаться и на миграции других химических элементов. Так, в результате действия сорбционных процессов или в результате соосаждения на крупных частицах железа могут осаждаться другие микроэлементы.

Заключение

Анализ концентраций микрокомпонентов в фильтрованных и нефильтрованных пробах природных вод бассейна оз. Поянху позволил выявить следующие особенности их поведения:

1. Грунтовые воды района исследований обеднены по сравнению с поверхностными водами Li, B, Al, V, W и U и обогащены Be, Si, Sc, Mn, Fe, Co, As, Se, Y, Ba, Re и редкоземельными элементами. В некоторых точках опробования они не соответствуют требованиям, предъявляемым ВОЗ к качеству питьевых вод, по содержанию As.

2. Поверхностные воды района исследований обогащены Sc, Rb и W и обеднены Al, Cu, Y, Ti и Pb по сравнению с кларком речных вод.

3. В грунтовых водах большинство изученных микрокомпонентов склонны мигрировать в растворенной форме, в то время как в поверхностных водах многие из них мигрируют во взвешенной форме. Исключение составляет проба грунтовых вод P15, характеризующаяся высоким содержанием взвешенного вещества, что способствует миграции микрокомпонентов во взвешенной форме.

4. В грунтовых водах, характеризующихся глеевой обстановкой, миграция Fe происходит в растворенной форме, в то время как в слабоокислительных условиях она может происходить и во взвешенной форме.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-05-31267) и Государственного задания «Наука» № 5.1931.2014/К. Также авторы выражают благодарность сотрудникам Восточно-Китайского Технологического Института и Наньчанского университета за оказанную помощь в проведении полевых работ.

Список литературы

1. Гидрогеология Азии / под ред. Н.А. Маринова. – М.: Недра, 1974. – 575 с.
2. Солдатова Е.А., Гусева Н.В. Особенности химического состава грунтовых вод центральной части Наньчанского артезианского бассейна // Подземная гидросфера: материалы XXI Всероссийского совещания по подземным водам Востока России, Якутск [принята к печати].
3. Солдатова Е.А., Ван Г., Шварцев С.Л., Гусева Н.В. Химический состав грунтовых вод водосборной площади озера Поянху (Китай) // Вестник Томского государственного университета. – 2014. – № 389. – С. 235–245.

4. Соловов А.П., Архипов А.Я., Бугров В.А. и др. Справочник по геохимическим поискам полезных ископаемых. – М.: Недра, 1990. – С. 9–10.

5. Guidelines for drinking-water quality. – 4th ed. – Geneva: World Health Organization, 2011. – 541 p.

6. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth // Geochemistry International. – USA: Pleiades Publishing, Ltd, 2008. – Vol. 46, № 3. – P. 1285–1398.

7. Wang Q., Riemann D., Vogt S., Glaser R. Impacts of land cover changes on climate trends in Jiangxi province China // Int. J. Biometeorol. – 2014. – Vol. 58, № 5. – P. 645–660.

8. Ye X., Zhang Q., Liu J., Li X., Xu C.-Y. Distinguishing the relative impacts of climate change and human activities on variation of streamflow in the Poyang Lake catchment, China // Journal of Hydrology. – 2013. – № 494. – P. 83–95.

9. Zeng, Zh. The background features and formation of chemical elements of groundwater in the region of the middle and lower reaches of the Yangtze River / Zh. Zeng // Acta geologica sinica. – 1997. – Vol. 71, № 1. – P. 80–89.

References

1. Hidrogeologija Azii / pod red. N.A. Marinova. M.: Nedra, 1974. 575 p.
2. Soldatova E.A., Guseva N.V. Osobennosti himicheskogo sostava gruntovykh vod centralnoj chasti Nan'chanskogo artezianskogo bassejna // Podzemnaja gidrosfera: materialy NHI Vserossijskogo soveshhanija po podzemnym vodam Vostoka Rossii, Jakutsk [prinjata k pečati].
3. Soldatova E.A., Van G., Shvarcev S.L., Guseva N.V. Himicheskij sostav gruntovykh vod vodosbornoj ploshhadi ozera Pojanhu (Kitaj) // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. 2014. no. 389. pp. 235–245.
4. Solovov A.P., Arhipov A.Ja., Bugrov V.A. i dr. Spravochnik po geohimicheskim poiskam poleznyh iskopaemyh. M.: Nedra, 1990, pp. 9–10.
5. Guidelines for drinking-water quality. 4th ed. Geneva: World Health Organization, 2011. 541 p.
6. Shvartsev S.L. Geochemistry of fresh groundwater in the main landscape zones of the Earth // Geochemistry International. USA: Pleiades Publishing, Ltd, 2008. Vol. 46, no. 3. pp. 1285–1398.
7. Wang Q., Riemann D., Vogt S., Glaser R. Impacts of land cover changes on climate trends in Jiangxi province China // Int. J. Biometeorol. 2014. Vol. 58, no. 5. pp. 645–660.
8. Ye X., Zhang Q., Liu J., Li X., Xu C.-Y. Distinguishing the relative impacts of climate change and human activities on variation of streamflow in the Poyang Lake catchment, China // Journal of Hydrology. 2013. no. 494. pp. 83–95.
9. Zeng, Zh. The background features and formation of chemical elements of groundwater in the region of the middle and lower reaches of the Yangtze River / Zh. Zeng // Acta geologica sinica. 1997. Vol. 71, no. 1. pp. 80–89.

Рецензенты:

Савичев О.Г., д.г.н., профессор кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии, Институт природных ресурсов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск;

Рыженко Б.Н., д.х.н., зав. лабораторией моделирования гидрогеохимических и гидротермальных процессов, Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, г. Москва.

Работа поступила в редакцию 10.03.2015.