

Янин Е.П. Геохимические особенности фонового руслового аллювия реки Инсар (Республика Мордовия) // Проблемы природопользования: итоги и перспективы: Мат-лы Междунар. научн. конф., г. Минск, 21–23 ноября 2012 г. – Минск : Минсктиппроект, 2012, с. 259–262.

В настоящем сообщении рассматриваются особенности изучения фонового аллювия, направленного на получение его локальных геохимических характеристик, необходимых для оценки экологического состояния водотоков, испытывающих техногенное воздействие. Показано, что основные геохимические характеристики, установленные для руслового аллювия Инсара, формирующегося в естественных условиях, достаточно адекватно отражают существующую природную ситуацию и могут использоваться в качестве фоновых параметров для оценки степени техногенного воздействия на водотоки исследуемого речного бассейна и оконтуривания зон загрязнения в их руслах.

Исследования были выполнены в пределах Республики Мордовия на реке Инсар – типичной равнинной малой реке, русло и сток которой формируются в лесостепной зоне. Питание Инсара преимущественно снеговое, некоторое участие в нем принимают грунтовые и дождевые воды, а в последние годы – промышленно-бытовые сточные воды, доля которых в среднегодовом речном стоке достигает 20–25%. Длина Инсара – 168 км, площадь бассейна – 4020 км², многолетний средний расход воды в районе г. Саранска составляет 6 м³/с. Наибольшая доля стока приходится на весеннее половодье, минимальные расходы воды фиксируются либо в зимнюю межень, либо в летне-осенний период.

Пробы фоновых почв (черноземы оподзоленные и выщелоченные) и фонового руслового аллювия (слой 0–30 см) были отобраны в верховьях Инсара, где отсутствуют прямые техногенные источники загрязнения. Отбор проб осуществлялся с помощью пластикового совка (верхний горизонт фоновых почв, фоновый аллювий) и почвенного ножа (из почвенных шурфов) в белые полотняные мешочки; пробы отложений высушивались на воздухе (в тени), измельчались, просеивались через капроновое сито с диаметром отверстий 1 мм, растирались в агатовой ступке (кроме навесок, предназначенных для определения в них ртути) и помещались в бумажные пакеты. Валовые концентрации Fe, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Ag, Cd, Pb определялись атомной абсорбцией; Hg – беспламенной атомной абсорбцией; Tl – экстракционно-фотометрическим; B, F, Ti, V, Ge, As, Zr, Sn, Sb, Ba, W – количественным эмиссионным спектральным методом; Li, P, Sc, Ga, Sr, Y, Nb, La, Yb – приближенно-количественным эмиссионным спектральным методом. Компоненты петрохимического состава отложений исследовались по стандартным методикам. Для установления форм нахождения металлов в отложениях использовалась схема фазового анализа (табл. 1). Результаты даются на сухую массу образца.

Химический состав руслового аллювия близок составу фоновых почв и четвертичных отложений Русской равнины (табл. 2). Это закономерно, поскольку в фоновых условиях аллювий образуется главным образом из продуктов выветривания и эрозии почв и горных пород водосбора. Заметные различия проявляются в более высоких содержаниях оксидов Ca и Mg и в меньшем количестве оксидов K и Mn в четвертичных отложениях, в повышенных концентрациях оксида Fe в аллювии и органического вещества в почвах. В сравнение с почвами аллювий обогащен кремнеземом (присутствие устойчивого кварца), оксидом Ca и карбонатами (присутствие обломков карбонатных пород), обеднен глиноземом и диоксидом Ti (из-за невысокого содержания глинистых минералов), а также содержит меньше конституционной воды. Петрохимические модули, свойственные фоновому аллювию, близки значениям аналогичных показа-

телей, рассчитанных для четвертичных отложений Русской равнины и местных фоновых почв (табл. 3). Это указывает на генетическую близость аллювия к почвам и четвертичным отложениям, являющихся в природных условиях основными источниками питания реки осадочным материалом. Одновременно наблюдается резкое отличие фоновых аллювий от техногенных илов, в формировании которых почвы и четвертичные отложения играют подчиненную роль.

Таблица 1. Схема последовательной обработки проб аллювия для извлечения форм металлов *

Группы форм	Последовательность обработки навески образца реагентами	Возможная интерпретация
Сорбционно-карбонатные	Ацетатно-буферная смесь (уксуснокислый буфер, pH 4,2; 1 объем соли 1 N раствора уксуснокислого натрия и 2 объема 1 N уксусной кислоты); соотношение Т:Ж=1:10; 20 мин. на водяной бане (до полного выхода карбонатов); фильтрование для получения фильтрата (вытяжки)	Преобладание обменно-сорбированных и карбонатных форм металлов; присутствуют водорастворимые хлориды и сульфаты, водонерастворимые сульфаты (легкоподвижные формы)
Органо-минеральные	Трехкратная обработка твердого остатка (от первого этапа) 30%-ной перекисью водорода, соотношение Т:Ж=1:1, выпаривание на водяной бане до образования влажных солей; затем промывка буферной смесью (pH 4,2) и фильтрование для получения вытяжки	Присутствие относительно подвижных органо-минеральных и (в меньшей степени) устойчивых органо-минеральных форм металлов; возможен частичный переход в вытяжку металлов, связанных с аморфными оксидами Fe, в меньшей степени Mn, Al и, возможно, Si (относительно подвижные формы)
Прочие	Количество прочих форм металла рассчитывалось путем вычитания содержания суммы легкоподвижных и органо-минеральных форм конкретного элемента из его валовой концентрации	Преимущественно металлы, входящие в состав решеток обломочных и глинистых минералов, а также связанные с кристаллизованными и аморфными оксидами Fe, отчасти Al, Mn; возможны сульфиды (устойчивые формы)

* Определения содержания металлов, перешедших в вытяжки, осуществлялось атомной абсорбцией.

Таблица 2. Химический состав отложений, % *

Компонент	Русская равнина, четвертичные отложения (ЧО) [1]	Бассейн р. Инсар		
		Фоновые почвы (ФП)	Фоновый аллювий (ФА)	Техногенные илы (ТИ) [2]
		Слой опробования, см		
		0–10	0–20	0–20
SiO ₂	73,58	73,69	81,63	44,50
TiO ₂	0,34	0,54	0,33	0,58
Al ₂ O ₃	6,55	6,41	5,22	10,05
Fe ₂ O ₃	2,10	2,59	4,03	3,22
FeO	0,94	0,47	0,57	2,65
MnO	0,044	0,20	0,078	0,048
CaO	5,23	0,47	0,78	4,10
MgO	1,94	0,70	0,37	0,92
Na ₂ O	0,30	0,55	0,56	0,90
K ₂ O	0,30	1,48	1,05	1,87
P ₂ O ₅	–	0,14	0,19	0,99
H ₂ O ⁻	–	4,98	1,37	4,50
ППП	2,22	7,20	3,66	25,79
S _{общая}	–	< 0,10	< 0,10	0,11
CO ₂	–	0,22	0,66	1,29

* Здесь и далее в таблицах прочерк – данные отсутствуют; ППП – потери при прокаливании.

Таблица 3. Петрохимические показатели отложений

Показатель (модуль)	ЧО	ФП	ФА	ТИ
Гидролизатный, $Al_2O_3+TiO_2+Fe_2O_3+FeO / SiO_2$	0,08	0,08	0,07	0,22
Алюмокремниевый, Al_2O_3 / SiO_2	0,05	0,05	0,04	0,13
Зрелости, по Петтиджону, SiO_2 / Al_2O_3	19	19,4	26,5	7,5
Степени дифференциации, $SiO_2 / K_2O + Na_2O$	153	50	66	21
Закаисный, FeO / Fe_2O_3	0,99	0,40	0,30	1,8
Фемический, $FeO+Fe_2O_3+MgO / SiO_2$	0,06	0,03	0,03	0,11
Fe_2O_3+FeO / SiO_2	0,02	0,02	0,02	0,08
Кремниевый, SiO_2 / R_2O_3	15,8	15,5	17,8	6,2
Кальцитонности, CaO / MgO	1,9	0,5	1,6	3,3

Содержания большинства изученных химических элементов в русловом аллювии близки их концентрациям в фоновых почвах и одновременно неплохо соотносятся с известными в литературе уровнями своей глобальной распространенности (табл. 4).

Таблица 4. Химические элементы в фоновых почвах и фоновом аллювии, мг/кг

Элемент	Фоновые почвы, бассейн Инсара						Аллювий, р. Инсар		Почвы мира [3]	Кларк земной коры [4]
	Водораздел		Склон		Терраса		мг/кг	V, %		
	1	2	1	2	1	2				
Li	25	25	25	25	25	25	28	44	25	32
B	54	55	63	74	65	60	32	52	20	12
F	–	–	–	–	–	–	350	45	200	660
P	750	–	800	–	975	–	950	65	800	930
Sc	2,1	1,7	2,5	2,2	2,3	2,9	4	43	7	10
Ti	3360	4130	4710	4960	3240	4770	3600	37	5000	4500
V	80	110	95	130	100	140	85	55	90	90
Cr	49	77	67	96	51	70	62	59	70	83
Mn	1200	680	1150	500	1050	700	770	58	1000	1000
Fe	–	–	–	–	–	–	20500	53	40000	46500
Co	21	16	24	20	15	18	9	41	8	18
Ni	26	38	25	38	26	35	35	61	50	58
Cu	50	45	54	55	52	44	41	49	30	47
Zn	85	110	95	95	100	110	50	45	90	83
Ga	21	27	24	29	24	26	11	44	20	19
Ge	–	–	–	–	–	–	0,9	41	1	1,4
As	6,4	–	–	–	–	–	7	51	6	1,7
Y	11	7	12	6	10	9	10	32	40	29
Zr	75	95	125	90	125	105	86	33	400	170
Nb	–	–	–	–	–	–	6	49	10	20
Mo	0,7	1,1	0,9	1,3	0,9	1,2	2	57	1,2	1,1
Ag	0,05	0,05	0,04	–	0,06	–	0,08	55	0,05	0,07
Cd	0,34	–	–	–	0,33	–	0,14	51	0,35	0,13
Sn	2,4	3,2	1,9	3,5	1,9	3,4	2	45	4	2,5
Sb	1	–	–	1,1	1	–	0,9	64	1	0,5
Ba	210	110	220	150	220	150	210	61	500	650
Yb	1	0,9	1,1	1	0,8	0,9	1	44	3	3,3
W	1,5	1,5	1,4	–	1,6	–	1,3	58	1,5	1,3
Hg	0,06	0,04	0,05	0,03	0,05	0,04	0,02	59	0,06	0,083
Tl	0,19	–	–	–	0,21	–	0,13	33	0,2	1
Pb	15	11	18	18	13	11	17	38	15	16
Кол-во проб	25	24	25	24	25	22	50	-	-	-

Примечание. 1 – горизонт А; 2 – среднее для горизонтов В₁–В₃; V, % – коэффициент вариации.

Фиксируемые отклонения от глобальных параметров распределения (например, более высокие содержания В и Со в почвах, несколько пониженные концентрации Sc, Ti, Fe и Zr в почвах и аллювии, Fe, Zn и Ga в аллювии) могут быть объяснены особенностями материнских пород и условиями формирования так называемой (по В.А. Кузнецову [5]) литогенной фации руслового аллювия. Так, уровни элементов в местных почвах неплохо соотносятся с содержаниями, типичными для черноземов (см., например, [6]). Последние обычно характеризуются повышенными уровнями В и Со. В свою очередь, песчаные породы (которым отвечает аллювий) и отложения, обогащенные органикой (гумусовый горизонт почв), отличаются пониженными уровнями Zr, Sc, тогда как Ва мобилизуется и выносится из осадочных образований в разнообразных условиях. Показано [7], что в основных типах горных пород, в существенной мере определяющих геохимические особенности фоновых ландшафтов, для большинства химических элементов характерно относительно равномерное пространственное распределение их концентраций (коэффициенты вариации по среднему квадратическому отклонению обычно составляют 30–60%), лишь иногда наблюдается неоднородное и крайне неоднородное распределение, когда коэффициенты вариации достигают 60–100%. Таким образом, валовые концентрации химических элементов, свойственные фоновому русловому аллювию, достаточно адекватно отражают природные особенности их распределения и могут использоваться для оценки интенсивности техногенного загрязнения рек исследуемого речного бассейна.

В русловом аллювии практически для всех изученных металлов резко преобладает группа так называемых прочих (наиболее устойчивых) форм нахождения и, соответственно, характерны очень низкие значения коэффициентов подвижности (табл. 5).

Таблица 5. Формы нахождения химических элементов в фоновом аллювии *

Элемент	Вал, мг/кг	Сорбционно-карбонатные		Органоминеральные		Прочие		Коэффициент подвижности $K_{Д}$	
		мг/кг	%	мг/кг	%	мг/кг	%	ФА	ТИ [2]
Cr	31	0,52	1,7	1,46	4,7	29,02	93,6	0,02	0,15
Mn	870	136,6	15,7	178,4	20,5	555	63,8	0,25	0,44
Fe	20500	14,3	0,07	313,7	1,53	20172	98,4	0,001	0,02
Co	7	0,2	2,5	0,7	10	6,1	87,5	0,03	0,28
Ni	18	1	5,4	1,8	10	15,2	84,6	0,07	2,78
Cu	33	0,36	1,1	3,14	9,5	29,5	89,4	0,01	0,23
Zn	35	0,77	2,2	0,49	1,4	33,74	96,4	0,02	0,55
Mo	1,6	0,03	2	0,03	2	1,54	96	0,02	0,02
Cd	0,13	0,0013	1	0,0013	1	0,98	98	0,001	9
Pb	17	1,02	6	0,17	1	15,81	93	0,07	0,03

* мг/кг – абсолютная концентрация; % – доля формы в общем балансе.

Это закономерно для подобных, выражаясь терминологией старой геологической литературы, потрепанных осадочных отложений, каковыми является русловой аллювий, и обусловлено преимущественным вхождением химических элементов в состав решеток неразложившихся обломочных и терригенных минералов (такую форму нахождения часто называют силикатно-обломочной, кристаллической). Исключение составляет Mn, отличающийся существенными количествами сорбционно-карбонатных (легкоподвижных) и органоминеральных (умеренно подвижных) соединений, что, например, может быть следствием формирования карбонатов и

свежих оксидных пленок в результате окисления 2-х и 3-валентного Mn под защитой органических комплексов. В частности, такие явления установлены для руслового аллювия центральных районов Русской равнины [8]. Типично для фонового аллювия и повышенное содержание органических и (в меньшей степени) легкоподвижных форм Co, Ni и Cu. Известно, что Ni и Cu отличаются достаточно тесной ассоциацией с карбонатами и легкорастворимыми органическими хелатами [9, 10], а геохимическое поведение Co в речной среде очень схоже с поведением Mn [11]. Следует отметить, что в техногенных илах, отличающихся существенно более высокими валовыми содержаниями многих химических элементов, доля легкоподвижных форм их нахождения была заметно выше, нежели в фоновом аллювии, что нашло отражение в значениях коэффициента подвижности. Исключение составили лишь Pb (заметный рост относительного содержания устойчивых форм) и Mo (при резком увеличении валового содержания относительная доля легкоподвижных форм практически не изменилась). Особенно резко возросла подвижность Cd и Ni.

Таким образом, основные геохимические характеристики (химический состав, близкий составу материнских пород – четвертичным отложениям и почвам, кларковые уровни содержания большинства изученных химических элементов, преимущественное закрепление тяжелых металлов в устойчивой силикатно-обломочной форме), установленные для руслового аллювия Инсара, формирующегося в естественных условиях, достаточно адекватно отражают существующую природную ситуацию и могут использоваться в качестве фоновых параметров для оценки степени техногенного воздействия на водотоки исследуемого речного бассейна и очертывания зон загрязнения в их руслах.

Литература

1. Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 480 с.
2. Янин Е.П. Техногенные речные илы в зоне влияния промышленного города (формирование, состав, геохимические особенности). М.: ИМГРЭ, 2002. 100 с.
3. Bowen H.J.M. Environmental Chemistry of the Elements. Academic Press: London etc., 1979. 317 p.
4. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия, 1962, № 7, с. 595–571.
5. Кузнецов В.А. Геохимия аллювиального литогенеза. Минск: Наука и техника, 1973. 280 с.
6. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях: Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 439 с.
7. Принципы и методика геохимических исследований при прогнозировании и поисках рудных месторождений. Л.: Недра, 1979. 247 с.
8. Лазаренко А.А. Литология аллювия равнинных рек гумидной зоны (на примере Днепра, Десны и Оки). М.: Наука, 1964. 236 с.
9. Мур Дж., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния: Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 288 с.
10. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Trace metal speciation in the Yamaska and St. François Rivers (Quebec) // Canadian Journal of Earth Sciences, 1980, 17, p. 90–105.
11. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 270 с.