

© А.А. ШАВНИН, С.А. ПАНИЧЕВ, Т.П. КОТОВА

Тюменский государственный университет
shal_ishim@mail.ru, sapanichev@rambler.ru

УДК 550.46

**ОЦЕНКА ВКЛАДА РАЗЛИЧНЫХ СУБСТРАТОВ
В ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА
ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ФОНОВЫХ ОЗЕР ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**
**CONTRIBUTION OF VARIOUS SUBSTRATES TO THE FORMATION OF
TRACE ELEMENT COMPOSITION OF THE BOTTOM SEDIMENTS
OF BACKGROUND LAKES OF WESTERN SIBERIA**

В статье представлены результаты изучения закономерностей формирования микроэлементного состава донных отложений, дополняющие содержание опубликованных ранее статей, которые показывают содержание ряда микроэлементов (Cr, Cu, Sr, V, Zn, Mo) в донных отложениях озер Западной Сибири, определенное отдельно для каждого субстрата (Al_2O_3 и Fe_2O_3). Приведенные в статье значения вычислены по уравнениям материального баланса, полученным ранее с использованием ряда методов статистического анализа: дискриминантный анализ → факторный анализ → регрессионный анализ. Такая последовательность позволяет надежно выявлять многопараметрические зависимости. Используемые уравнения материального баланса хорошо описывают вклад различных субстратов в формирование микроэлементного состава донных отложений для образцов с содержанием органического вещества менее 4%. В статье показано, что с использованием этих выражений и данных о микроэлементном составе вод с можно с 15-процентной погрешностью оценить по отдельности суммарную роль Al- и Fe-содержащих субстратов в процессах накопления и удержания микроэлементов в донных отложениях озер Западной Сибири. Представленные в статье результаты могут быть использованы при оценке геохимического и экологического состояния озер Западной Сибири.

The article presents the results of the study of regularities of formation of trace element composition of the bottom sediments that complements the previously published articles. These results indicate the content of some trace elements (Cr, Cu, Sr, V, Zn, Mo) in the bottom sediments of lakes in Western Siberia as assessed individually for each of the substrates (Al_2O_3 and Fe_2O_3). The rates presented in the article are calculated according to the previously developed material balance equations using a number of methods of statistical analysis: discriminant analysis → factor analysis → regression analysis. This sequence allows us to reveal reliable multi-parameter regularities. The material balance equations appropriately describe the contribution of different substrates to the formation of trace element composition of the sediments as regards samples with the content of organic matter of less than 4%. The article argues that

using these expressions and data concerning the microelement composition of the waters, one may evaluate the combined contribution of Al- and Fe-containing substrates to the processes of accumulation and retention of trace elements in sediments of Western Siberian lakes with an accuracy of 15%. The results can be used in evaluating the geochemical and ecological condition of the lakes of Western Siberian region.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Микроэлементы, донные отложения, субстраты.

KEY WORDS. Trace elements, bottom sediments, substrates.

Данная работа сделана в рамках проекта «Формирование качества вод и экосистем в условиях антропогенных нагрузок и изменения климата в Западной Сибири», который выполнялся Тюменским государственным университетом в рамках гранта по Постановлению Правительства РФ № 220. Программа исследований, методики отбора проб и химического анализа подробно описаны в [1-2]. Отбор проб был произведен осенью 2011 года, поскольку осенние пробы воды наиболее информативны [3]. Анализ содержания микроэлементов выполнен эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре Element (производство Великобритания). Содержание органического вещества определено методом элементного анализа (Vario, Elementar) в аккредитованной лаборатории экологических исследований Тюменского государственного университета.

На основании проведенных ранее исследований [4-6], а также имеющихся литературных данных [7-10] установлено, что на основные процессы накопления микроэлементов донными отложениями влияет содержание в них минеральных субстратов — соединений алюминия и железа, а также органического вещества. Цель данной работы состояла в получении количественных оценок вклада различных субстратов в формирование микроэлементного состава донных отложений ряда фоновых (не подвергающихся антропогенной нагрузке) озер Западной Сибири.

Результаты и их обсуждение. Ранее в [6], с использованием нескольких методов статистического анализа (дискриминантный анализ → факторный анализ → регрессионный анализ) были получены уравнения материального баланса, удовлетворительно описывающие вклад различных субстратов в формирование микроэлементного состава донных отложений для образцов с содержанием органического вещества менее 4%. Наиболее достоверными результаты построения уравнения материального баланса оказались для следующих микроэлементов: Cr, Cu, Sr, V, Zn, Mo. Эти уравнения имеют один и тот же общий вид (ур. 1):

$$C(M_i)_{до} = A \cdot C(Al_2O_3) + B \cdot C(Fe_2O_3) + C \cdot C(M_i)_{гп} \quad (1)$$

где C — содержание соответствующих компонентов в донных отложениях, мг/кг, $C(M_i)_{гп}$ — содержание микроэлемента в исходной породе, мг/кг, A , B и C — постоянные коэффициенты. Физический смысл коэффициентов перед субстратами — глинистыми минералами, пересчитанными на оксид алюминия и соединениями железа, пересчитанными на содержание оксида железа(III), — соответствует суперпозиции всех протекающих процессов с участием микроэлемента на данном субстрате, эти коэффициенты также выражают равновесную сорбционную емкость субстрата. Выражение « $C \cdot C(M_i)_{гп}$ » определяет количество

микроэлемента, не участвующее в процессах распределения. Коэффициенты уравнений приведены в табл. 1:

Таблица 1

Параметры уравнений материального баланса

Микроэлемент (М)	$A \cdot 10^{-5}$	$B \cdot 10^{-4}$	C	R^2	W, %
Cr	-4,45	18,5	0,068	0,85	55
Cu	-2,17	3,8	0,044	0,98	55
Sr	264	-3,8	0,017	0,98	65
V	-7,21	28,2	0,051	0,99	60
Zn	12,4	6,3	0,052	0,83	50
Mo	0,1	0,15	0,036	0,49	45

Качество аппроксимации обычно принято оценивать по значению квадрата коэффициента корреляции (R^2). В нашем случае этот параметр оказался недостаточно эффективным из-за особенностей использованного программного комплекса (который анализирует не все имеющиеся в наличии пробы). Поэтому для оценки точности аппроксимации была использована доля случаев (W, %), в которых погрешность уравнения материального баланса оказалась менее 15%. В целом содержание микроэлементов надежно предсказывается в 55-65% случаев с указанной погрешностью (15%). Низкая точность при определении уравнения массового баланса молибдена связана с отсутствием достоверных справочных данных о его содержании в горных породах. Отрицательные значения коэффициентов уравнения свидетельствуют о том, что скорость процесса десорбции превосходит скорость адсорбции, и в результате имеет место потеря микроэлемента с субстрата.

Располагая значением равновесной сорбционной емкости субстрата, по уравнениям материального баланса можно вычислить количество микроэлемента, поглощенное единицей массы донного отложения за счет именно этого субстрата. Это позволяет оценить по отдельности вклад каждого субстрата в формирование микроэлементного состава донных отложений. Для выполнения расчетов использовали программный комплекс SPSS 17+ и MS Excel. Результаты вычислений представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2

Расчетные значения поглощения микроэлементов (Cr, Cu, Sr) субстратами донных отложений

Место отбора пробы	Cr погл. Fe_2O_3 , мг/кг	Cu погл. Fe_2O_3 , мг/кг	Sr погл. Al_2O_3 , мг/кг
озеро Большое Холодное	9,057	1,860	-
озеро Арантур	25,28	5,194	45,32
озеро Поктур	-	-	36,67
озеро Большое Емьеховское	10,01	-	44,90
озеро Кучак	-	1,171	-

Окончание табл. 2

оз. Гольцовое	29,20	6,835	172,8
озеро Долгий Сор	-	0,8018	-
озеро Цынгинский Сор	11,55	-	-
озеро без названия	-	6,855	109,3
озеро Тетерталяхтур	-	-	15,51
озеро без названия	31,62	6,496	231,7
озеро Номынгмочканлор	-	-	77,16
озеро Лонттибето	-	4,947	172,4
озеро Пягунто	4,687	-	28,76
озеро Теренкуль	-	2,656	121,4
озеро Апляцкое	21,84	-	-
озеро Кучак, станция 3	-	-	-
озеро Плоховское	22,26	4,572	-
озеро Рангетур	1,844	0,3788	62,47

Таблица 3

**Расчетные значения поглощения микроэлементов (V, Zn)
субстратами донных отложений, в пересчете на 1 кг донных отложений**

Место отбора пробы	V погл. Fe ₂ O ₃ , мг/кг	Zn погл. Al ₂ O ₃ , мг/кг	Zn погл. Fe ₂ O ₃ , мг/кг
озеро Большое Холодное	13,81	2,021	3,084
озеро Арантур	38,54	2,128	8,611
озеро Поктур	-	-	-
озеро Большое Емьеховское	-	-	-
озеро Кучак	8,694	3,285	1,942
озеро Гольцовое	42,91	8,119	9,588
озеро Долгий Сор	-	1,625	1,329
озеро Цынгинский Сор	17,61	2,373	3,936
озеро без названия	-	5,137	11,36
озеро Тетерталяхтур	-	-	-
озеро без названия	48,20	10,88	10,76
озеро Номынгмочканлор	9,643	-	-
оз. Лонттибето	36,71	-	-
озеро Пягунто	-	-	-
озеро Теренкуль	19,71	-	-
озеро Апляцкое	33,29	5,367	7,437
озеро Кучак, станция 3	-	-	-

Прочерки в таблицах соответствуют тем случаям, для которых погрешность уравнений оказалась выше 15%. Данные таблицы, как и уравнения материального баланса, характеризуют вклад конкретных субстратов в формирование микроэлементного состава донных отложений фоновых озер Западной Сибири.

Представленные в табл. 2 и 3 данные могут быть использованы при оценке геохимического и экологического состояния озер Западной Сибири, а также при анализе зависимостей микроэлементного состава донных отложений от конкретных географических и климатических условий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комплексное гидрохимическое и биологическое исследование качества вод и состояния водных и околоводных экосистем: методическое руководство / Алешина О.А., Волкова Л.А., Гашев С.Н. и др. / Часть 1. Полевые исследования (под общ. ред. Т.И. Моисеенко). Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2011. 128 с.
2. Моисеенко Т.И., Паничева Л.П., Ларин С.И., Пологрудова О.А., Волкова Л.А. Методы исследования химического состава малых озер с целью выявления региональных особенностей его формирования // Вестник Тюменского государственного университета. 2010. № 7. С. 175-190.
3. Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. Формирование химического состава вод озер в условиях изменения окружающей среды. М.: Наука, 2010. 275 с.
4. Кремлева Т.А., Моисеенко Т.И., Хорошавин В.Ю., Шавнин А.А. Геохимические особенности природных вод Западной Сибири: микроэлементный состав // Вестник Тюменского государственного университета. 2012. № 12. Серия «Экология». С. 80-89.
5. Кремлева Т.А., Паничева Л.П., Шавнин А.А., Барышева Д.А., Дину М.И. Оценка влияния основных природных и антропогенных факторов на формирование химического состава вод малых озер Западной Сибири статистическими методами // Вестник Тюменского государственного университета. 2013. № 5. Серия «Химия». С. 7-21.
6. Кремлева Т.А., Шавнин А.А., Паничев С.А. Характер распределения микроэлементов в донных отложениях с низким содержанием органического вещества в озерах Западной Сибири // Вестник Тюменского государственного университета. 2014. № 5. Серия «Химия». С. 26-35.
7. Манихин В.И., Никаноров А.М. Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем. СПб: Гидрометеиздат, 2001. 181 с.
8. Даувальтер В.А. Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012. 242 с.
9. Макаров В.Н. Микроэлементы в донных отложениях озер г. Якутска // Наука и образование. 2010. № 1. С. 84-89.
10. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дисс. ... д-ра хим. наук. Москва, 2000. 359 с.

REFERENCES

1. Aleshina, O.A., Volkova, L.A., Gashev, S.N. et al. *Kompleksnoe gidrokhimicheskoe i biologicheskoe issledovanie kachestva vod i sostoianii vodnykh i okolovodnykh sistem: Metodicheskoe rukovodstvo. Ch. 1. Polevye issledovaniia* [Complex Hydrochemical and Biological Research of the Quality of Waters and the State of Water and Near Water Systems: Guidelines. Part 1. Fieldwork] / Ed. by T.I. Moiseenko. Tyumen, 2011. 128 p. (in Russian).
2. Moiseenko, T.I., Panicheva, L.P., Larin, S.I., Pologrudova, O.A., Volkova, L.A. Methods of researching chemical composition of water in small lakes in order to identify regional features of its formation. *Vestnik Tiimenskogo gosudarstvennogo universiteta — Tyumen State University Herald*. 2010. № 7. Pp. 175-190. (in Russian).
3. Moiseenko, T.I., Gashkina, N.A. *Formirovanie khimicheskogo sostava vod ozer v usloviakh izmenenii okruzhaiushchei sredy* [Formation of Chemical Composition of Lake Water in a Changing Environment]. Moscow: Nauka, 2010. 268 p. (in Russian).

4. Kremleva, T.A., Moiseenko, T.I., Khoroshavin, V.Yu., Shavnin, A.A. Geochemical features of natural waters in Western Siberia: microelement composition. *Vestnik Tiimenskogo gosudarstvennogo universiteta — Tyumen State University Herald*. 2012. № 12. Pp. 80-89. (in Russian).
5. Kremleva, T.A., Panicheva, L.P., Shavnin, A.A., Barysheva, D.A., Dinu, M.I. Estimation of impact of major natural and anthropogenic factors on the formation of chemical composition of small lakes in Western Siberia through statistical methods. *Vestnik Tiimenskogo gosudarstvennogo universiteta — Tyumen State University Herald*. 2013. № 5. Pp. 7-21. (in Russian).
6. Kremleva, T.A., Shavnin, A.A., Panichev, S.A. Distribution of trace elements in bottom deposits with a low level of organic matter in the lakes of Western Siberia. *Vestnik Tiimenskogo gosudarstvennogo universiteta — Tyumen State University Herald*. 2014. № 5. Pp. 26-35. (in Russian).
7. Manikhin, V.I., Nikanorov, A.M. *Rastvorennye i podvizhnye formy tiazhelykh metallov v donnykh otlozheniyakh presnovodnykh ekosistem* [Dissolved and Moving Forms of Heavy Metals in Sediments of Freshwater Ecosystems]. St-Petersburg, 2001. 184 p. (in Russian).
8. Dauval'ter V.A. *Geoekologiya donnykh otlozhenii ozer* [Geoecology of the Bottom Sediments of Lakes]. Murmansk, 2012. 242 p. (in Russian).
9. Makarov, V.N. Trace elements in sediments of Yakutsk Lakes. *Nauka i obrazovanie — Science and Education*. 2010. № 1. Pp. 84-89. (in Russian).
10. Perminova, I.V. *Analiz, klassifikatsiya i prognoz svoystv guminovykh kislot* (dokt. diss.) [Analysis, Classification and Prediction of the Properties of Humic Acids (Dr. Sci. (Chem.) Diss.)]. Moscow, 2000. 359 p. (in Russian).

Авторы публикации

Шавнин Алексей Андреевич — аспирант Института химии Тюменского государственного университета

Паничев Сергей Александрович — профессор кафедры органической и экологической химии Института химии Тюменского государственного университета, доктор педагогических наук

Котова Татьяна Петровна — доцент кафедры органической и экологической химии Института химии Тюменского государственного университета, кандидат химических наук

Authors of the publication

Alexey A. Shavnin — Post-graduate Student, Institute of Chemistry, Tyumen State University

Sergey A. Panichev — Dr. Sci. (Pedag.), Professor, Department of Organic and Environmental Chemistry, Tyumen State University

Tatiana P. Kotova — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of Organic and Environmental Chemistry, Tyumen State University