

Микроэлементный состав донных отложений Магнитогорского водохранилища: методические аспекты и парагенетические ассоциации

Д. Ю. НОХРИН, Ю. Г. ГРИБОВСКИЙ, Э. В. СОКОЛ*, Н. А. ДАВЫДОВА, Е. Н. НИГМАТУЛИНА*

*Уральский филиал Государственного научного учреждения
Всероссийский научно-исследовательский институт ветеринарной санитарии,
гигиены и экологии РАСХН
454008, Челябинск, Свердловский тракт, 18-А
E-mail: nokhrin8@rambler.ru*

**Институт геологии и минералогии СО РАН
630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3*

АННОТАЦИЯ

В донных отложениях Магнитогорского водохранилища методом РФА СИ определено валовое содержание 35 элементов, а посредством атомно-абсорбционной спектрометрии оценено количество подвижных форм 10 металлов. Рассмотрены особенности статистического анализа неполных данных, а также причины сходства и различия данных, полученных разными химико-аналитическими методами. В составе донных отложений посредством анализа главных компонент выявлены 4 парагенетические ассоциации элементов: связанных с органическим веществом, с пелитовой фракцией, поллютанты Магнитогорского металлургического комбината и автотранспортные поллютанты.

Ключевые слова: донные отложения, тяжелые металлы, валовое содержание, подвижные формы, статистический анализ.

К настоящему времени наиболее общие механизмы поступления и преобразования соединений тяжелых металлов (ТМ) в водных системах уже изучены. Вместе с тем локальные геохимические и антропогенные факторы, а также их взаимодействия определяют те специфические черты водоема, которые не могут быть поняты из общих представлений. А именно с ними, как правило, связаны основные проблемы качества воды, требующие административных реше-

ний. Поэтому непростой, но первоочередной задачей экологического мониторинга водного объекта представляется дискриминация техногенных потоков вещества от естественных, а специфических процессов – от общих, что требует дальнейшего совершенствования методологической базы исследований.

ТМ постоянно накапливаются в донных отложениях (ДО) водоемов в различных формах, несущих информацию о протекающих в водоеме процессах. Для изучения этих форм используются три группы методов: 1) методы последовательной экстракции, 2) экспериментальное и математическое моделирование и 3) статистическая обработка результатов [1]. Ранее нами показано, каким образом статистический анализ позволяет выяв-

Нохрин Денис Юрьевич
Грибовский Юрий Геннадьевич
Сокол Элина Владимировна
Давыдова Наталья Алексеевна
Нигматулина Елена Николаевна

лять паттерны элементов, объединенные едиными механизмами поступления и динамикой поведения в водоеме: естественными или антропогенными [2]. В настоящей работе предпринята попытка совмещения многомерного статистического анализа данных и неполного варианта метода последовательной экстракции, включающего только анализ валового содержания элементов и их подвижной фракции. Цели исследования – определение микроэлементного состава Магнитогорского водохранилища и сопоставление результатов измерений и выводов, полученных при использовании различных аналитических процедур.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Отбор проб донных отложений проведен в августе 2006 г. с помощью дночерпателя на десяти последовательно расположенных станциях. Глубина в точках отбора варьировала от 1,9 (ст. 1) до 11,9 м (ст. 10), в среднем 6,6 м.

Элементный состав донных отложений определен методами атомно-абсорбционного спектрофотометрического (ААС) и рентгенофлуоресцентного анализа на пучках синхротронного излучения (РФА СИ). Пробоподготовку образцов для ААС-определения 10 металлов (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Pb) проводили методом мокрой минерализации [3], который позволяет определять количество экстрагируемой 1 н раствором HNO_3 наиболее экологически значимой “подвижной” фракции элементов. Анализ проведен в лаборатории Уральского филиала ГНУ Всероссийского НИИ ветеринарной санитарии, гигиены и экологии РАСХН (г. Челябинск) на пламенном атомно-абсорбционном спектрофотометре “ААС-1” (“Karl Zeiss Jena”, Германия). Валовое содержание в составе ДО 35 элементов определяли методом РФА СИ. Набор, энергетическая калибровка и запись спектров осуществлялись с помощью программы Oxford WIN-MCA. Анализ проведен на станции РФА СИ Института ядерной физики СО РАН (г. Новосибирск) по методике [4].

Статистическая обработка включала: описание данных, выборочные сравнения, оценку связей и многомерный разведочный анализ данных (РАД). Средние значения для элементов, концентрация которых не превышала предела обнаружения – неполные или

цензурированные наблюдения, – находили по робастному методу Хелсела (Helsel's robust method), а их 95%-е доверительные интервалы – по симуляционной процедуре Хелсела [Newman, 1995]. Расчеты выполнены в пакете UnCensor v. 4.0 [5]. Для остальных элементов оценки 95%-х доверительных интервалов получены бутстрэпом ($n = 10\,000$) по методу ВСА (bias-corrected adjusted) в модуле boot.ci библиотеки boot программно-статистической среды R [6]. Средние значения содержания элементов, определенных методами ААС и РФА СИ, сравнивали парным t -критерием Стьюдента, а в случае неполных данных – критерием Уилкоксона для разностей пар. Согласованность результатов, полученных методами ААС и РФА СИ, оценивали в ходе корреляционного анализа по Спирмену [7]. Различия и связи считали статистически значимыми при $P \leq 0,05$, незначимыми – при $P > 0,10$; в промежуточных случаях ($0,05 < P \leq 0,10$) обнаруженные эффекты обсуждали как тенденции. РАД проводили методом главных компонент с оценкой числа обобщающих переменных по Кэтеллу – на первом этапе и с варимакс-вращением – на втором [8]. Расчеты и графические построения выполнены в статистическом пакете KyPlot (v. 2.0 beta 15).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Краткая характеристика Магнитогорского водохранилища. Магнитогорское водохранилище (МВ) расположено на территории Челябинской области, на р. Урал, на расстоянии 2139 км от устья. Оно было создано в 1931–1937 гг. для обеспечения нужд Магнитогорского металлургического комбината (ММК). Площадь водосбора МВ составляет 6420 км^2 , длина – 18 км, ширина – 2–3 км, площадь зеркала при НПУ – $33,4 \text{ км}^2$, объем при НПУ – 189 млн м^3 , полезный объем – 32 млн м^3 .

МВ работает в едином каскаде с Верхнеуральским водохранилищем, расположенным на р. Урал в 2190 км от устья и регулирующим сток р. Урал. МВ является резервным, аккумуляющим бассейном с сезонным регулированием стока. Полезная водоотдача каскада водохранилищ составляет $5,7 \text{ м}^3/\text{с}$, что бес-

печивает все потребности Магнитогорского промышленного района.

МВ делит г. Магнитогорск на лево- и правобережную части, которые соединены между собой четырьмя мостами. В черте города расположена половина акватории МВ (рис. 1), а около трети его северной части (Заводский пруд) примыкает к промышленной зоне ОАО “ММК”. В верховье в него впадает приток – р. Башик, принимающий производственные сточные воды. Вода, использовавшаяся в технологических циклах ММК (около 100 млн м³ в год), в разогретом виде поступает в МВ, остывая и очищаясь в системе дамб, которые представляют собой узкие насыпи с посадками деревьев, заросшие по берегам камышом.

Основным источником загрязнения МВ является г. Магнитогорск, в котором насчитывается около 100 предприятий и организаций, осуществляющих выбросы вредных веществ в атмосферу, а также развитый автопарк. При этом вклад в загрязнение ОАО “ММК” составляет 77 % от выбросов из стационарных источников загрязнения, а вклад автотранспорта – около 22 % от выбросов из всех источников загрязнения. Преобладающими загрязнителями города и МВ являются: бенз(а)пирен, углекислый газ, формальдегид, этилбензол, силикатная пыль, железная окалина, различные металлы [9].

Особенности анализа данных, содержащих цензурированные наблюдения. Данные по среднему элементному составу донных отложений МВ представлены в табл. 1. Их особенностью является наличие цензурированных наблюдений (ЦН) для 10 элементов, определенных методом РФА СИ. Поскольку методическому аспекту анализа таких данных в публикациях не уделяется внимания, остановимся на нем подробнее.

В настоящее время для описания содержащих ЦН данных используются три метода: максимального правдоподобия, Каплана – Мейера и замен. Метод максимального правдоподобия является параметрическим и позволяет находить наиболее вероятные значения параметров заданного распределения (обычно нормального или логнормального), исходя из значений полных наблюдений и доли ЦН. Этот метод рекомендуется применять для больших (>50 полных наблюдений) выборок из распределений известного вида,

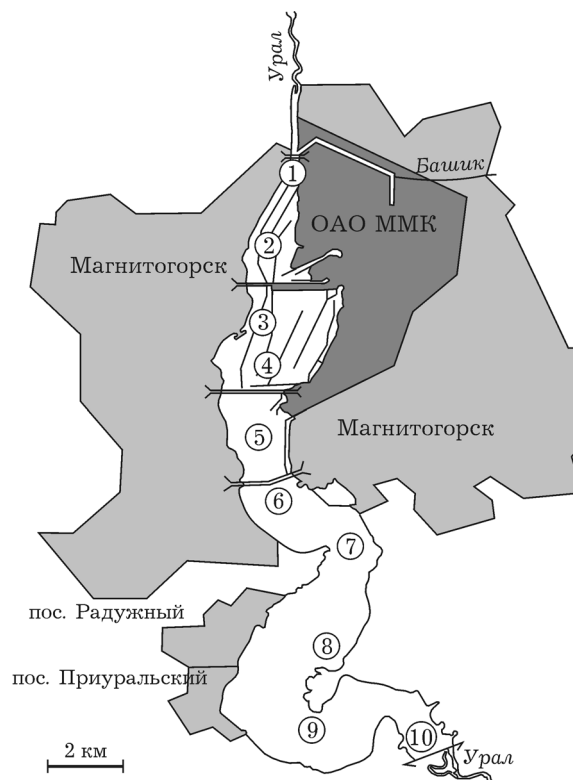


Рис. 1. Схема Магнитогорского водохранилища с указанием точек отбора проб

не содержащих выбросов. Непараметрический метод Каплана – Мейера традиционно используется в анализе выживаемости для ЦН типа “более чем”, но легко может быть адаптирован для широко распространенных в гидро- и геохимических исследованиях ЦН типа “менее чем”. Он позволяет точно находить процентиля эмпирического распределения, однако оценки среднего значения могут быть сильно смещены, если минимальное наблюдение в выборке цензурированное [10]. Замены ЦН типа “менее чем” нулем или величиной порога чувствительности смещают оценки среднего в меньшую или большую сторону, а широко используемая практика замены таких наблюдений половиной порога чувствительности – компромиссный, но равно необоснованный путь. Наиболее точно восстановить ЦН позволяет метод регрессии на основе порядковой статистики (regression on order statistics – ROS-метод). В нем ранги упорядоченных по возрастанию данных переводятся в накопленные процентиля стандартного нормального распределения, для которых, в свою очередь, определяются со-

Микроэлементный состав донных отложений Магнитогорского водохранилища по результатам РФА СИ и ААС (*) определений, мг/кг сухого вещества

Элемент	Среднее	95%-й доверит. интервал	Минимум – максимум	Элемент	Среднее	95%-й доверит. интервал	Минимум – максимум
K	12695	9937–15 451	5841–17 985	Rb	69,4	50,8–85,4	21,1–104,9
Ca	39605	31 221–51 216	18 583–77 596	Sr	125,2	95,5–143,3	48,1–164,5
Ti	3471	2946–4012	1690–5126	Sr*	81,9	72,1–90,0	58,3–100
V	318,3	253,0–383,7	139,7–479,7	Y	22,4	18,4–25,6	11,3–30,2
Cr ₁₀ %	178,0	128,8–284,0	<50–478,1	Zr	122,3	101,9–139,0	72,2–165,4
Cr*	119,3	99,5–148,2	70,0–200,0	Nb	6,99	5,18–8,41	3,1–9,7
Mn	2295	1873–2969	1417–3848	Mo	2,76	2,22–3,44	1,4–4,7
Mn*	2209	1706–2856	1170–3894	Ag ₉₀ %	<1,02	–	<1,0–1,2
Fe ₆₀ %	97656	81 825– 11 5856	63 000– >117 396	Cd	4,60	2,97–7,58	1,8–12,5
Fe*	18957	17 618–20 820	14 857–23 486	Cd*	6,41	5,71–7,44	5,2–8,9
Co*	25,4	22,2–29,2	15,9–37,1	In ₅₀ %	3,61	2,18–7,86	<1,0–17,2
Ni	82,8	69,2–93,3	48,2–121,3	Sn	351,0	38,3–986,9	9,2–2011
Ni*	90,0	86,3–93,2	81,3–100	Sb ₂₀ %	1,89	1,37–3,01	<1,0–2,6
Cu	141,7	118,4–170,0	80,4–217,5	Te ₁₀₀ %	<1,0	–	–
Cu*	87,9	68,3–118,5	50,0–160,4	I	14,1	11,2–17,7	7,2–24,2
Zn	1707	1436–2436	1172–3575	Cs	17,0	12,4–20,8	4,5–26,9
Zn*	1197	518–2421	277,8–3947	Ba	291,8	242,4–342,1	169,1–418
Ga	16,5	12,6–19,8	7,1–23,5	La	20,4	16,7–23,2	9,5–27,4
Ge ₄₀ %	1,95	1,18–4,25	<1,0–4,1	Ce	40,1	33,2–45,9	20,5–55,6
As ₇₀ %	1,43	1,20–1,83	<1,0–1,9	Pb	428,9	334,5–599,8	222,3–915,4
Se ₆₀ %	0,91	0,66–1,45	<1,0–2,1	Pb*	316,3	210,0–478,4	123,5–722,2
Br	25,5	18,2–37,5	6,5–57,8	Th	7,90	6,81–8,76	5,0–10,4
				U ₉₀ %	<2,17	–	<2,0–3,7

П р и м е ч а н и е. Нижний индекс – доля цензурированных наблюдений в выборке.

ответствующие нормальные метки (normal scores, z-scores). Далее по полным данным строится регрессия зависимой переменной (концентрации) от значений нормальных меток, которая продляется в область ЦН с получением убывающего ряда экстраполированных значений для ЦН. Эти значения и используются в расчете робастных оценок параметров эмпирического распределения [10, 11].

На практике истинное распределение показателей обычно остается неизвестным, а ЦН являются наименьшими в серии измерений. Это затрудняет применение методов максимального правдоподобия и Каплана – Мейера и создает преимущества для ROS-методов. Используемый в настоящей работе робастный метод Хелсела представляет собой именно вариант ROS-метода, в котором исходные данные предварительно логарифмируют. Если

для дальнейшего анализа требуется единственное значение для замены ЦН, то в качестве него логично использовать среднее значение экстраполированных ROS-методом ЦН. Именно таким образом данные подготовлены авторами к многомерному анализу. В заключение отметим, что для содержащих ЦН данных с одним или несколькими порогами усечения разработаны также методы выборочных сравнений и регрессии [10, 11].

Сравнительный анализ определения элементов методами ААС и РФА СИ. Результаты сравнительного анализа данных, полученных методами ААС (подвижная фракция металлов) и РФА СИ (валовое содержание), представлены в табл. 2. Для четырех элементов из девяти различия не были статистически значимыми, что позволяет говорить о преимущественном нахождении Mn, Ni, Zn

Сопоставление результатов анализа донных отложений Магнитогорского водохранилища методами РФА СИ и ААС ($n = 10$)

Элемент	Оценка абсолютных различий			Оценка относительных различий	
	Отношение ААС/РФА СИ, %	Парные критерии: Стьюдента (t) или Уилкоксона (W)	P	Коэффициент корреляции Спирмена	P
Cr	67,0	$W = 3$	0,010	0,579	0,079
Mn	96,3	$t = 0,601$	0,562	0,742	0,014
Fe	19,4	$W = 10$	<0,010	0,629	0,051
Ni	108,7	$t = -1,001$	0,343	0,445	0,198
Cu	62,0	$t = 6,028$	<0,001	0,618	0,057
Zn	70,1	$t = 1,394$	0,197	0,707	0,022
Sr	65,4	$t = 3,007$	0,015	-0,224	0,533
Cd	139,3	$t = -2,240$	0,052	0,938	<<0,001
Pb	73,7	$t = 1,376$	0,202	0,091	0,802

П р и м е ч а н и е. Выделены значения $P < 0,10$.

и Pb в составе ДО в подвижном состоянии. Для кадмия результат ААС определения оказался на 39,3 % выше результата РФА СИ, что, учитывая высокую корреляцию полученных значений ($r_s = 0,938$), следует объяснять систематической погрешностью его определения. Напротив, приблизительно 1/3 часть Cr, Cu, Sr и 4/5 частей Fe не обнаруживались ААС-методом. Наиболее логичным объяснением таких различий является консервация перечисленных элементов в составе малорастворимых неорганических материалов (в частности, металлической окалины, шлаковых частиц, силикатных микросфер с вкраплениями рудных фаз и ферросфер), преимущественно поступающих с территории ММК в составе производственной пыли. Близкая картина ранее выявлена при проведении снеговой съемки в зоне сноса техногенной пыли с металлургических и металлообрабатывающих предприятий г. Челябинска [12]. Поскольку металлы прочно связаны в составе вышеперечисленных техногенных продуктов, образуя кристаллические фазы и частично входя в состав стекол, эти элементы не экстрагируются кислотой и, следовательно, не определяются в использованном нами варианте ААС-метода.

Ввиду установленных и закономерных различий между количеством подвижной фракции элементов и их валовым содержанием

ожидать большой согласованности динамики изменения содержания металлов по водоемам, оцененного методами ААС и РФА СИ, представлялось неоправданным. Тем не менее, как видно из табл. 2, в случае Cd, Mn и Zn она наблюдалась, а в случае Cr, Fe и Cu проявилась тенденция к согласованному изменению. Таким образом, результаты корреляционного анализа позволили установить, что различные аналитические процедуры достоверно фиксируют один и тот же фактор, определяющий изменения концентрации большинства элементов в водохранилище. Выявить этот фактор удалось в ходе многомерного анализа данных.

Парагенетические ассоциации элементов в составе донных отложений. На первом этапе анализа, проведенном методом главных компонент, установлено, что для удовлетворительного описания изменчивости концентраций элементов по станциям МВ необходимо и достаточно рассмотреть только две первые компоненты. В случае ААС-метода они объясняли 84,8, а в случае РФА СИ – 73,7 % общей дисперсии. Расположение элементов в пространстве этих двух компонент после вращения “варимакс” изображено на рис. 2.

Метод ААС. В первый фактор с высокими нагрузками вошли Fe, Cu, Co, Mn, Sr и Ni. Как видно из рис. 3, б, для данной группы

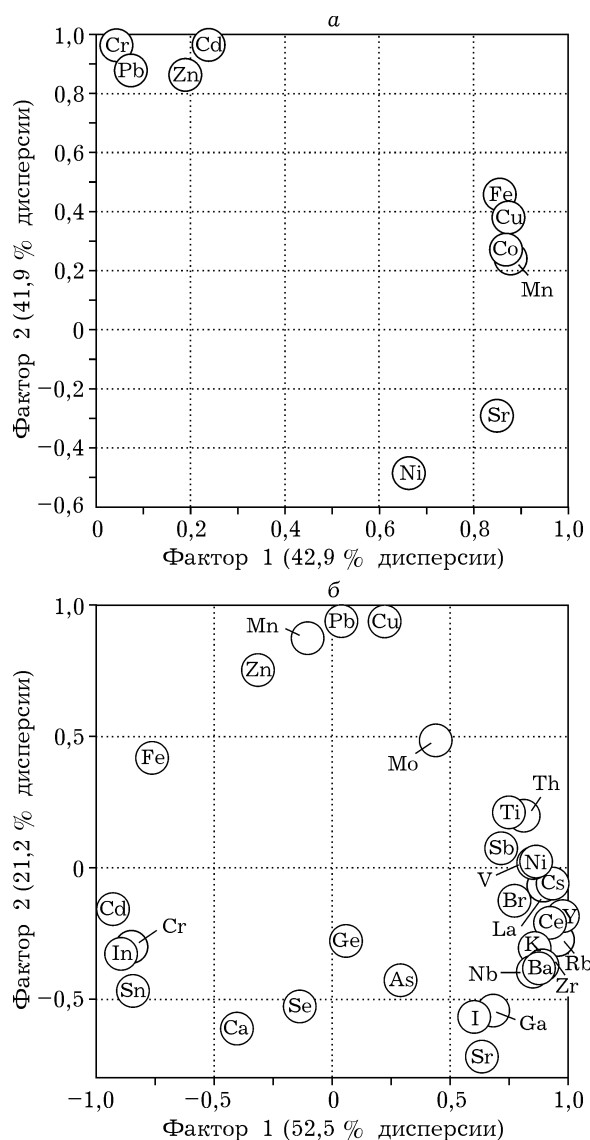


Рис. 2. Элементы в составе донных отложений Магнитогорского водохранилища, расположенные в пространстве двух первых выделенных факторов по результатам определения методами: а – ААС (фактор 1 – сложный фактор, включающий органическое вещество и связанные с ним металлы, почвенную и металлургическую составляющие; фактор 2 – автотранспортная нагрузка), б – РФА-СИ (фактор 1 – пелитовая фракция; фактор 2 – техногенные поллютанты, связанные с деятельностью ММК и, возможно, автотранспорта)

элементов характерна сложная динамика в разрезе водохранилища: их концентрация резко возрастала до максимальных значений на уровне системы дамб Заводского пруда (станции № 3 и 4), далее снижалась к станции № 6, несколько увеличивалась вблизи станции № 8 и далее вновь последовательно снижалась.

Ранее на трех других уральских водохранилищах авторами показано, что ассоциацию Mn–Zn–Cu–Co можно рассматривать в качестве маркера органической части ДО, а ассоциация Ni–Co–Cu на Урале наследуется грунтами и почвами от обогащенных этими элементами кор выветривания палеозойских гипербазитовых массивов, являясь, таким образом, надежным маркером почвенной составляющей ДО [2]. Логично предположить, что в случае МВ в первый фактор вошли обе эти ассоциации. Высокая концентрация элементов, связанных с органическим веществом и унаследованных от почвенного покрова, в районе станций № 3, 4 МВ закономерна. С одной стороны, это самая теплая и незамерзающая часть водоема с обильной растительностью, с другой – именно здесь расположены засыпанные землей дамбы, а течение сильное. К почвенной группе элементов следует отнести также Sr, который вместе с Ni образует самостоятельный кластер (рис. 2, а), а к металлургической – Fe, в избытке поступающий с территории ММК и накапливаемый биотой (в последующих публикациях будет показано, что содержание Fe в костной и мышечной тканях рыб МВ в 4–7 раз выше по сравнению с таковым у рыб из контрольных водоемов). Возможно также, что часть меди в составе первого фактора имеет техногенный источник (деятельность ММК), так как для Cu величина отношения ААС/РФА СИ была на втором месте после Fe (см. табл. 2).

Во второй фактор вошли Cr, Cd, Pb и Zn. Все элементы этой группы, за исключением Sr, являются типичными халькофилами и в природных системах образуют устойчивые ассоциации сульфидных минералов. В значительном количестве они неизменно присутствуют в ископаемом топливе (уголь, нефть, черные сланцы, битумоиды), а также продуктах его переработки. При сжигании каустобиолитов эти элементы преимущественно переходят в газовую фазу [13, 14]. Известно, что основными источниками загрязнения поверхности Земли свинцом являются выхлопные газы автотранспорта, выбросы металлургических предприятий и от сжигания каменного угля, вклады которых в суммарную эмиссию этого элемента соотносятся как 6 : 2 : 1 [13]. Почвы по обочинам крупных автомагистралей (на расстоянии до 15–30 м)

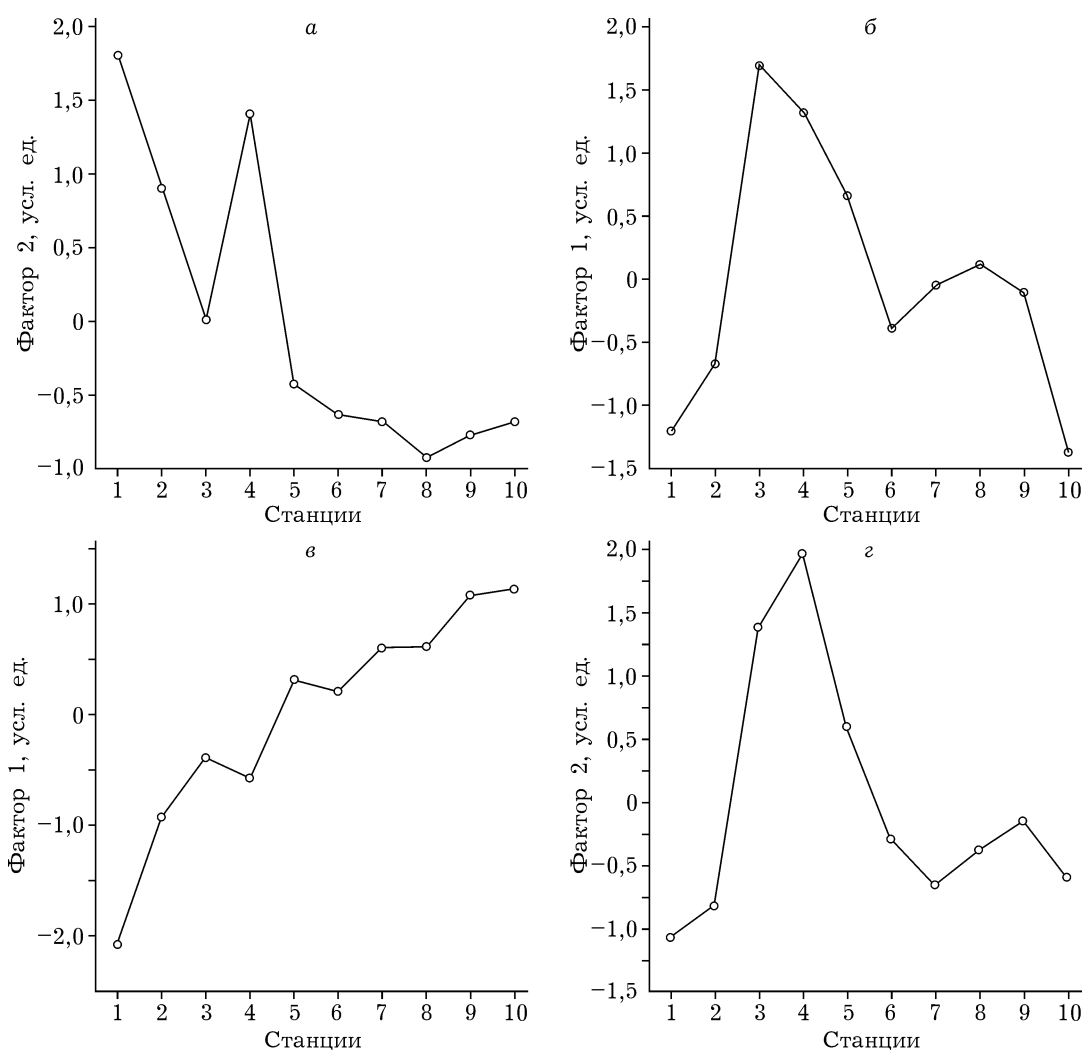


Рис. 3. Динамика изменения выделенных ассоциаций элементов в разрезе Магнитогорского водохранилища по результатам определения ААС-методом (а, б) и методом РФА СИ (в, г)

наиболее сильно загрязнены именно Pb, Zn и Cd [13, 15]. Следовательно, есть веские основания рассматривать группу Zn–Pb–Cd в составе ДО как автотранспортную. В связи с этим представляется закономерным, что максимальная концентрация элементов, формирующих фактор 2, наблюдалась на станциях 1 и 4 (см. рис. 3, а) вблизи двух старых мостов города – Северного и Южного переходов, эксплуатирующихся с 1950-х гг. (см. рис. 1). Вблизи Центрального перехода пробы ДО не отбирались; а самый южный мост (Казачья переправа) введен в эксплуатацию недавно (2002 г.), и, вероятно, именно поэтому концентрация рассматриваемых металлов в его окрестностях (станция № 6) на момент исследования не отличалась от фоновой. Присут-

ствие хрома в автотранспортной ассоциации элементов пока не находит объяснения.

Таким образом, результаты ординационного анализа данных по содержанию в ДО подвижной фракции металлов позволили выделить: 1) фактор, обусловленный наличием в составе ДО органического вещества и связанных с ним металлов (Fe, Cu, Co, Mn) с примесью почвенного (Ni, Sr) и металлургического (Fe, возможно Cu) источников и 2) фактор автотранспортной нагрузки (Cd, Pb, Zn).

Метод РФА-СИ. Как видно из рис. 2, б, расположение элементов в пространстве двух первых компонент образовало специфическую фигуру, известную в многомерном анализе данных как “арка” или “подкова”. Из-

вестно, что она может быть или следствием действия двух реальных биполярных факторов, или артефактом – следствием проявления эффекта подковы (the horseshoe effect). В последнем случае единственный одномерный градиент средового фактора описывается не одной, а двумя компонентами, причем точки, расположенные на его полюсах, могут заходить внутрь арки, меняя направление на обратное и придавая фигуре сходство с подковой. Эффект подковы часто проявляется при анализе видовых композиций и возникает, когда в градиенте экологического фактора происходит полная смена видового состава. Определиться с числом реальных факторов в подкове помогает графический анализ сходства динамик изменения отдельных показателей. В нашем случае он однозначно указал на наличие двух биполярных факторов.

В первый фактор с высокими положительными нагрузками вошла большая группа литофильных элементов: K, Ti, V, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, I, Cs, Ba, La, Ce, Th, а также Ni, Ga, Sb. Для нее характерен четкий тренд роста концентрации от станции № 1 к № 10 (см. рис. 3, в). В эту группу следует также включить U, концентрация которого по всему МВ была ниже предела обнаружения ($2,0 \text{ мг/дм}^3$) и достигла его только к последней станции ($3,7 \text{ мг/дм}^3$). Данную ассоциацию элементов следует интерпретировать как природную пелитовую (глинистый + тонкий песчаный осадок) фракцию в составе ДО. Согласованный рост их концентраций в донных осадках водохранилища по мере удаления от промзоны г. Магнитогорска закономерен. Вымываясь в водоем из почвы, тонкодисперсный материал сносится в нижнюю часть водохранилища, где и концентрируется в приплотинной части. Эмиссия техногенной пыли заметно снижается в этом же направлении. В точках 1–4 вклад техногенных источников в состав ДО водохранилища настолько велик, что концентрации не только микроэлементов (V, Rb, Y, Zr, Cs, La, U), но и ряда петрогенных элементов (K, Ca, Ti) оказались в 1,5–4 раза ниже их кларковых содержания в глинистых осадках [16].

Во второй фактор вошли: Pb, Cu, Mn, Zn, Mo и Fe. Известно, что приоритетными

металлами-загрязнителями атмосферного воздуха г. Магнитогорска, формирующими наибольшие риски для здоровья населения, являются Cu, Mn, Al, Fe [17]. В водах отстойников и шламохранилищ ММК зарегистрированы повышенные уровни Fe, Mn, Cu и Zn. Значения pH в акватории заводского пруда, зачастую превышающие 8, создают условия для осаждения здесь металлов, поступающих со сточными водами [18]. Следовательно, Cu, Mn, Zn и Fe можно рассматривать как техногенные элементы-маркеры, источником которых является ММК. Необходимо отметить, что нагрузка на фактор 2 железа является заниженной вследствие наличия четырех проб, где концентрации железа превысили верхний предел его определения методом РФА СИ ($> 10 \text{ мас.}\% \text{ Fe}$). В ходе факторного анализа они получили одинаковое значение (среднее из четырех значений, восстановленных ROS-методом). Помимо элементов, поступающих в ДО с ММК, в данный фактор вносит вклад органическое вещество, с которым связана некоторая доля Cu, Mn и Zn, а также Pb, Zn, имеющие автотранспортный источник. Окончательно прояснить сложную природу второго фактора позволил графический анализ динамики его изменения в разрезе МВ. Из рис. 3, г видно, что профиль данного фактора оказался идентичным профилю фактора 1 ААС-анализа. Его правый сдвиг отражает запаздывание фактора 2 РФА СИ по сравнению с фактором 1 ААС и может объясняться различной доступностью элементов для этих аналитических процедур.

Таким образом, результаты ординационного анализа данных по валовому содержанию в ДО некоторых петрогенных и широкого спектра микроэлементов позволили выделить два главных источника их поступления в систему Магнитогорского водохранилища: 1) естественная тонкодисперсная фракция пелитовых пород (K, Ti, V, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, I, Cs, Ba, La, Ce, Th) и 2) техногенные поллютанты, связанные с деятельностью ММК (Cu, Mn, Zn, Mo, Fe) и, возможно, автотранспорта (Pb и Zn). Определенный вклад в общий баланс Cu, Mn и Zn в донном осадке также вносит органическое вещество.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате сочетанного анализа валового содержания элементов в донных осадках Магнитогорского водохранилища и их подвижной части с применением современных методов статистической обработки цензурированных наблюдений и многомерного анализа данных удалось идентифицировать 2 естественных и 2 техногенных фактора, обеспечивающих согласованное поведение элементов. Эти факторы: автохтонное органическое вещество, естественные процессы вымывания и сноса литофильных элементов, деятельность ММК и транспортная нагрузка. Сброс разогретых вод с территории ММК обеспечивает постоянно повышенную температуру воды заводского пруда, сильное зарастание берегов дамб, высокую плотность гидробионтов, в том числе рыб, использующих заросли камыша в качестве нерестилищ. В результате в примыкающем к ММК участке водохранилища существует максимальная концентрация биоты, которая при отмирании обеспечивает согласованное поступление в ДО Fe, Cu, Mn и Co (Zn?) (первая парагенетическая ассоциация). Элементы, поступающие из металлургического источника, образуют вторую ассоциацию: Fe, Cu, Mn, Zn, Mo. Они привносятся с территории ММК в эту же часть водоема и осаждаются как в виде самостоятельной тяжелой фракции, так, вероятно, и на органическом веществе. Именно это обстоятельство и обеспечивает согласованный характер изменения в ДО водоема Fe, Mn, Cu и Zn, определенных разными методами (см. табл. 2). Третью ассоциацию образуют элементы транспортной группы: Pb, Cd и Zn (Cr?). Они выделились в самостоятельный фактор по результатам ААС-определения, но не сформировали самостоятельного кластера по результатам метода РФА СИ. Тот факт, что высокотоксичные Pb и Cd присутствуют в составе ДО в подвижном состоянии (см. табл. 2), вызывает особые опасения, поскольку они могут извлекаться гидробионтами и накапливаться в пищевых цепях. Последнюю, четвертую парагенетическую ассоциацию сформировали литофильные элементы: K, Ti, V, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, I, Cs, Ba, La, Ce, Th и U. Их концентрации в ДО плавно растут от верховья МВ к плотине.

Результаты проведенного исследования указывают на предпочтительность сочетания анализа валового содержания элементов и их подвижных форм для идентификации источников микроэлементной нагрузки на водоем. Величину различий между валовым содержанием элемента и долей его подвижных форм можно использовать для выявления биогеохимически инертных веществ, поступающих из специфических источников.

Авторы благодарят главного ветеринарного врача Агаповского р-на Челябинской обл. Н. А. Коршунова за помощь в организации работ на Магнитогорском водохранилище. Исследования выполнены в рамках государственной тематики ГНУ Всероссийского НИИ ветеринарной санитарии, гигиены и экологии РАСХН (ОНТП 05.03.28), а также при финансовой поддержке СО РАН и УрО РАН – проект № 6.3 “Геохимия окружающей среды горнопромышленных ландшафтов Сибири и Урала”.

ЛИТЕРАТУРА

1. Папина Т. С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода – взвешенное вещество – донные отложения речных экосистем. Новосибирск: ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН, 2001. 58 с.
2. Нохрин Д. Ю., Грибовский Ю. Г., Давыдова Н. А. Подходы к идентификации происхождения тяжелых металлов в донных отложениях и проблемы нормирования на примере двух Уральских водохранилищ ГРЭС // Водные ресурсы. 2008. Т. 35, № 5. С. 1–8.
3. Методические указания по определению тяжелых металлов в кормах и растениях и их подвижных соединений в почвах. М.: ЦИНАО, 1993. 39 с.
4. Барышев В. Б., Колмогоров Ю. П., Кулипанов Г. Н. Рентгенофлуоресцентный элементный анализ с использованием синхротронного излучения // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41, № 3. С. 389–401.
5. Resident Risk Assessment software [Электронный ресурс] // Virginia Institute of Marine Science: [сайт]. [2010]. URL: <http://www.vims.edu/research/departments/eaah/programs/risk/software/resident/index.php> (дата обращения: 11.03.2010)
6. The R Project for Statistical Computing [Электронный ресурс]: [сайт]. [2010]. URL: <http://www.r-project.org/> (дата обращения: 11.03.2010)
7. Закс Л. Статистическое оценивание. М.: Статистика, 1976. 598 с.
8. Jolliffe I. T. Principal component analysis. N.Y.: Springer, 2002. 488 p.
9. Комплексный доклад о состоянии окружающей природной среды Челябинской области в 2006 году. Челябинск: Мин-ство по радиац. и экол. безопас. Челябинск. обл., 2007. 222 с.
10. Helsel D. R. More Than Obvious: Better Methods for Interpreting Nondetect Data // Environ. Science & Technology. 2005. № 10. P. 419–423.

11. Ginevan M. E., Splitstone D. E. *Statistical Tools for Environmental Quality Measurement*. Boca Raton: CRC Press LLC, 2004. 236 p.
12. Чернышева С. В., Сокол Э. В., Максимова Н. В. Копейский угольный район: реконструкция источников техногенного запыления // *Минералогия техногенеза* – 2005. Миасс: ИМИН УрО РАН, 2005. С. 214–228.
13. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп: Справ. изд. / под ред. В. А. Филатова и др. Л.: Химия, 1988. 512 с.
14. Кизильштейн Л. Я. Экогеохимия элементов-примесей в углях. Ростов н/Д: Изд-во СКНЦ ВШ, 2002. 296 с.
15. Zinkute R., Brannvall E., Taraškevičius R. Variation of trace element accumulation in topsoil near the Vilnius–Kaunas highway // *Geologija*. 2007. Vol. 58. P. 1–9.
16. Войткевич Г. В., Кокин А. В., Мирошников А. Е., Прохоров В. Г. *Справочник по геохимии*. М.: Недра, 1990. 480 с.
17. Уральшин А. Г., Гаврилов А. П., Краюшкина М. А. Определение риска здоровью населения города Магнитогорска от воздействия выбросов стационарных источников загрязнения атмосферного воздуха // *Социально-гигиенический мониторинг: вчера, сегодня, завтра*. Челябинск: ФГУЗ “Центр гигиены и эпидемиологии в Челяб. обл”. 2006. С. 138–142.
18. Антипанова Н. А., Кошкина В. С., Тахтина К. Н., Заложков Д. А. Канцерогенный риск здоровью населения, проживающего в условиях развитой отрасли черной металлургии // Там же. С. 142–146.

Microelemental Composition of the Bottom Sediments of the Magnitogorskoye Reservoir: Methodological Aspects and Paragenetic Associations

D. Yu. NOKHRIN, Yu. G. GRIBOVSKII, E. V. SOKOL*, N. A. DAVYDOVA, E. N. NIGMATULINA

*State Research Institution All-Russia Research Institute of Veterinary Sanitary,
Hygiene and Ecology of Russian Academy of Agricultural Sciences, Ural Department*

454008, Chelyabinsk, Sverdlovskii trakt, 18-A

**Institute of Geology and Mineralogy of SB RAS
630090, Novosibirsk, Koptyug ave., 3*

In the bottom sediments of the Magnitogorskoye reservoir, the total content of 35 elements was determined by means of X-ray fluorescence spectrometry using synchrotron radiation, and the concentrations of mobile forms of 10 metals were evaluated by means of atomic absorption spectrophotometry. The features of the statistical analysis of incomplete data were considered, and also the reasons of similarity and discrepancies of the data obtained by different chemical-analytical methods were discussed. With the use of principal component analysis, 4 paragenetic associations of elements were detected in the structure of the bottom sediments: the elements in the organic matter, the pelite fraction, pollutants from the Magnitogorsk metallurgical combine and pollutants from motor vehicles.

Key words: bottom sediments, heavy metals, total content, mobile forms, statistical analysis.