

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ  
Кафедра органической и экологической химии

ДОПУЩЕНО К ЗАЩИТЕ В ГЭК  
И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ  
ЗАИМСТВОВАНИЯ  
и.о. заведующего кафедрой  
канд. тех. наук, доцент  
 Г.Н. Шигабаева  
«15» июня 2017 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

ФОРМЫ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ  
ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕРА ТОМТАЛЬХТУР

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу  
Студент 2 курса  
очной формы обучения



Долгалёва  
Елена  
Алексеевна

Научный руководитель  
канд. тех. наук,  
доцент



Шигабаева  
Гульнара  
Нурчаллаевна

Рецензент  
канд. тех. наук,  
доцент кафедры переработки  
нефти и газа ТИУ



Савченков  
Андрей  
Леонидович

Тюмень, 2017

## РЕФЕРАТ

с. 76, рис. 29, табл. 7, библи. 54.

Выделены 5 фракций тяжелых металлов из образцов донных отложений методом последовательного пятистадийного экстрагирования: обменная, кислоторастворимая, восстанавливаемая, окисляемая и остаточная. Методом ААС было определено содержание хрома, меди, никеля, цинка и свинца. Средние содержания составили  $18,2 \pm 3,6$ ;  $16,1 \pm 3,2$ ;  $20,8 \pm 4,2$ ;  $45,1 \pm 9,0$ ;  $22,7 \pm 4,5$  мг/кг соответственно. По результатам количественной оценки загрязнения донных отложений установлено, что озеро Томтальхтур не является загрязненным, т.к. значения содержания металлов в донных отложениях соответствуют нормам ПДК.

Ключевые слова: тяжелые металлы, метод атомно-абсорбционной спектроскопии, донные отложения, последовательное пятистадийное экстрагирование, озеро Томтальхтур, органическое вещество, оценка риска загрязнения

## СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ .....	2
ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	6
1.1.Общая характеристика тяжелых металлов.....	6
1.2.Тяжелые металлы в водных объектах.....	7
1.3. Источники загрязнения водных объектов тяжелыми металлами .....	8
1.4. Общая характеристика и классификация донных отложений .....	12
1.5. Донные отложения как индикаторы загрязнения ТМ.....	15
1.6. Факторы, определяющие миграцию и аккумуляцию тяжелых металлов в ДО .....	19
1.7. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях .....	20
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	31
2.1. Аппаратура .....	31
2.2. Приготовление растворов .....	32
2.3. Озоление донных отложений .....	32
2.4. Методики определения.....	33
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА.....	35
3.1. Описание исследуемых образцов <b>Ошибка! Закладка не определена.</b>	
3.2. Содержание органического вещества..... <b>Ошибка! Закладка не определена.</b>	
3.3.Распределение тяжелых металлов в донных отложениях .....	<b>Ошибка!</b>
3.4. Обсуждение результатов..... <b>Ошибка! Закладка не определена.</b>	
ВЫВОДЫ.....	35
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	37
ПРИЛОЖЕНИЕ .....	44

## ВВЕДЕНИЕ

Для оценки экологического состояния водоемов используется анализ вод, а в последнее время, все чаще, и донных отложений. Донные отложения находятся в постоянном обмене с водной средой, они являются системой, накапливающей информацию об истории развития водоема и процессах на водосборных территориях. Донные отложения перемещаются с гораздо меньшей скоростью, чем водные массы, поэтому они сохраняют «память» о внешнем воздействии и с большей достоверностью могут выявить источники загрязнения в конкретном районе. Кроме того, коэффициенты накопления загрязняющих веществ в ДО значительны ( $10^3$ - $10^4$ ), что связано с высокой адсорбционной способностью грунтов и более низкой (по сравнению с водой) скоростью деградации органических соединений. Этим обусловлено использование ДО в качестве индикатора при оценке состояния водных систем и контроле загрязнения [1].

Соединения тяжелых металлов относятся к наиболее массовым и опасным ингредиентам, загрязняющим поверхностные воды. Донные отложения водоемов являются хранилищем основных их запасов. Специфика поведения тяжелых металлов в водных объектах заключается в том, что в отличие от других соединений (органических и минеральных) они не подвергаются деструкции в природных водах, а лишь изменяют формы существования.

До настоящего времени при экологических исследованиях загрязненность почв или донных осадков тяжелыми металлами оценивают в большинстве случаев по превышению нормируемых показателей валовых содержаний элементов без учета форм их нахождения. Однако валовое содержание характеризует общую загрязненность донных осадков. Истинная же степень токсичности элемента определяется многими причинами, в том числе, формой нахождения элемента [2]. Таким образом,

предсказание поведения тяжелых металлов в водных экосистемах, их подвижность и биодоступность для живых организмов, процессов их захоронения или эмиссии из донных отложений, посредством изучения существующих форм тяжелых металлов, представляет актуальную задачу.

Целью данной работы являлось изучение характера послойного накопления тяжелых металлов, а также форм их нахождения в донных отложениях озера Томтальхтур.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Извлечь различные формы тяжелых металлов в донных отложениях методом пятистадийного последовательного экстрагирования и определить содержание тяжелых металлов в выделенных фракциях методом ААС;
- 2) Определить вклад каждой фракции в общее содержание металла;
- 3) Выявить корреляции между содержанием тяжелых металлов и количеством органического вещества;
- 4) Оценить загрязнение донных отложений озера Томтальхтур тяжелыми металлами.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1. Общая характеристика тяжелых металлов

Термин тяжелые металлы, характеризующий широкую группу загрязняющих веществ, получил в последнее время значительное распространение. В различных научных и прикладных работах авторы по-разному трактуют значение этого понятия. В связи с этим количество элементов, относимых к группе тяжелых металлов, изменяется в широких пределах. В качестве критериев принадлежности используются многочисленные характеристики: атомная масса, плотность, токсичность, распространенность в природной среде, степень вовлеченности в природные и техногенные циклы. В некоторых случаях под определение тяжелых металлов попадают элементы, относящиеся к хрупким (например, висмут) или металлоидам (например, мышьяк).

В работах, посвященных проблемам загрязнения окружающей природной среды и экологического мониторинга, на сегодняшний день к тяжелым металлам относят более 40 металлов периодической системы Д.И. Менделеева с атомной массой свыше 40 атомных единиц: V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi и др. По классификации Н. Реймса тяжелыми следует считать металлы с плотностью более 8 г/см<sup>3</sup>. При этом немаловажную роль в категорировании тяжелых металлов играют следующие условия: их высокая токсичность для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также способность к биоаккумуляции и биомагнификации. Практически все металлы, попадающие под это определение (за исключением свинца, ртути, кадмия и висмута, биологическая роль которых на настоящий момент не ясна), активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов [3].

## 1.2. Тяжелые металлы в водных объектах

Тяжелые металлы (ТМ) занимают одно из первых мест в списках важнейших групп загрязняющих веществ. Их соединения не подвергаются деструкции в природных водах, а лишь изменяют формы существования. Это приводит к изменению миграционной способности ТМ, их токсических свойств и доступности для гидробионтов, а, следовательно, их экологической роли в водных объектах.

Все тяжелые металлы обладают одним общим свойством: они могут быть биологически активными, т. е. способными реагировать с живым веществом. Биологическая активность элементов проявляется в способности живых организмов аккумулировать, умножать и концентрировать эти вещества. ТМ различаются по степени биологической активности. В таблице 1.1 представлены основные биогеохимические свойства некоторых металлов [4]. По параметрам этой таблицы можно судить о степени опасности тяжелых металлов.

Таблица 1.1. Основные биогеохимические свойства некоторых металлов

Свойства	Cd	Cu	Zn	Ni	Pb
Биохимическая активность	В	В	В	В	В
Токсичность	В	У	У	У	В
Канцерогенность	-	-	-	В	-
Минеральная форма распространения	В	Н	Н	Н	В
Подвижность	В	В	В	В	В
Тенденция к биоконцентрированию	В	У	У	В	В
Эффективность накопления	В	В	В	У	В
Комплексообразующая способность	У	В	В	Н	Н
Склонность к гидролизу	У	В	В	У	У
Растворимость	В	В	В	Н	В
Время жизни	Н	В	В	В	Н

\*Примечание: В – высокая, У – умеренная, Н – низкая.

В водных системах тяжелые металлы могут существовать в следующих формах [5]:

- 1) в истинно растворенном ионном виде или в виде неорганических и органических комплексов;

- 2) адсорбированные на поверхности;
- 3) в виде твердых органических частиц;
- 4) в виде покрытий на частицах после соосаждения и сорбции на оксидах железа и марганца;
- 5) в кристаллической решетке твердых частиц;
- 6) осажденные в виде чистой фазы, возможно, на твердых частицах.

Основные формы миграции ТМ представлены на рис. 1.1.



Рис. 1.1. Формы миграции металлов в природных водах (Линник и Набиванец, 1986) [6]

Тяжелые металлы могут присутствовать в гидросистемах в растворенной, коллоидной и твердой формах. Однако, концентрация растворенной формы обычно низка, при этом частицы металлов быстро сорбируются на взвешенных твердых веществах [5].

### 1.3. Источники загрязнения водных объектов тяжелыми металлами

Поступление тяжелых металлов в окружающую среду может иметь как естественное, так и техногенное происхождение. Среди естественных процессов выделяют связанные с выпадением атмосферных осадков, в том

числе кислотных дождей, вымыванием из почв, вулканическими извержениями.

Поскольку тяжелые металлы являются важной составляющей промышленного сырья и в результате производственного процесса могут выбрасываться в окружающую среду вместе с другими отходами со сточными водами предприятий и ливневой канализации, а так же в результате аэрозольных выбросов и гальванических ванн. Зачастую главными и основными антропогенными источниками поступления тяжелых металлов в атмосферу являются предприятия цветной металлургии, нефтепереработки, химическая промышленность и автомобильный транспорт. Меньшим антропогенным загрязняющим действием обладают сельское и лесное хозяйства (минеральные удобрения и микроудобрения, химические вещества для борьбы с сорняками и вредителями), горно-добывающая промышленность (коллекторно-дренажные и шахтные воды) и свалки бытовых отходов [7].

После попадания в водный объект ТМ происходит изменение форм их нахождения в зависимости от особенностей объекта и токсиканта, а также условий, в которые они попадают. В результате процессов самоочищения водоемов происходит связывание ионов металлов в комплексы с органическими и неорганическими лигандами или адсорбция их на твердых частицах, которые со временем оседают и накапливаются в донных отложениях. При этом концентрация ТМ в водной фазе уменьшается (особенно свободных ионов), а донные отложения их депонируют.

*К числу основных процессов, способствующих накоплению тяжелых металлов в донных отложениях можно отнести [8]:*

- седиментация взвешенных частиц, сорбирующих растворенную форму тяжелых металлов из водной массы, а также частицы различных фракций, которые содержат соединения микроэлементов, поступающих в водоем со сточными водами и стоком с бассейна;

- сорбция тяжелых металлов поверхностью донных отложений;
- диффузия из водной массы в толщу грунтов;
- поступление при движении донных наносов;
- при отмирании высшей водной растительности и гидробионтов;
- в результате физико-химических процессов круговорота элементов между водной средой и донными отложениями (в частности, редокс-цикл).

Однако, наряду с процессом самоочищения водоема, ведущем к захоронению токсикантов в донных отложениях, возможен и обратный процесс – их мобилизация из ДО и переход в водную фазу.

*К основным процессам выноса тяжелых металлов из донных отложений в воду относят [8]:*

- ветровое перемешивание, способствующее вовлечению верхнего слоя донных отложений в водную массу;
- диффузия (молекулярная и турбулентная), зависящая от условий проточности участка и ветровых, плотностных видов течений в придонном слое;
- физико-химические, биологические и микробиологические процессы на границе вода - донные отложения.

**Биодоступность ТМ** является определяющим фактором их токсикологического воздействия на водные организмы. Токсикологический эффект проявляется лишь в том случае, если ТМ доступны для организмов независимо от уровня содержания этих металлов в водных экосистемах. В частности, для бентосных организмов наиболее доступны растворенные формы металлов, присутствующие в поровых водах донных отложений. Согласно мнению исследователей [9], биодоступность ТМ в водоеме напрямую связана с их подвижностью и контролируется процессами, происходящими в системе "донные отложения - поровый раствор". Поэтому факторы, влияющие на

распределение металлов в этой системе, одновременно являются контролируемыми факторами их биодоступности.

Интенсивность обменного процесса металлов между ДО и поровым раствором в наиболее активном поверхностном слое определяется сульфат-сульфидным равновесием [10]. В *анаэробных (восстановительных) условиях* регулятором подвижности металлов в ДО выступает сульфидная фракция, так как произведение растворимости (ПР)  $MeS$  значительно ниже, чем ПР других форм нахождения металлов, таких как гидроксиды, карбонаты, фосфаты или гуматы. В *аэробных (окислительных) условиях* регулятором подвижности металлов в системе «донные отложения - поровый раствор» в зависимости от ПР образующихся соединений могут выступать гумат-, карбонат-, фосфат-, сульфат- или гидроксид-ионы. В аэробных условиях речных экосистем в подавляющем большинстве случаев поступление металлов в поровую воду донных отложений контролируется прочностью удерживания их оксидов (гидроксидов) на оксидах (гидроксидах) марганца и железа, входящих в состав ДО. Оксиды и гидроксиды железа и марганца по своей природе являются хорошими природными сорбентами тяжелых металлов, а их способность тонким слоем покрывать поверхность других частиц твердого осадка дополнительно увеличивает их относительный вклад в сорбционную способность ДО. Иногда это может приводить к нарушению обычно наблюдаемой обратной корреляции между размером фракции ДО и содержанием в ней подвижных форм ТМ [11].

Таким образом, донные отложения играют важную роль, как в процессах самоочищения водоема, так и в процессах их вторичного загрязнения, а также как важный компонент состояния окружающей среды водных обитателей.

#### 1.4. Общая характеристика и классификация донных отложений

Под понятием «донные отложения» в гидрохимии понимают «то, что образуется из оседающих частиц, в результате отмирания водной растительности, илообразования или подмыва и обрушения берегов». Согласно современным нормативным документам, *донные отложения* – это донные наносы и твердые частицы, образовавшиеся и осевшие на дно водного объекта в результате внутриводоемных физико-химических и биохимических процессов, происходящих с веществами как естественного, так и техногенного происхождения [10].

Состав и свойства донных отложений являются отражением всей совокупности биологических, химических и физических процессов, происходящих в водоеме. Накопление веществ на дне водоемов и удаление их из донных отложений – один из важных механизмов регулирования содержания этих веществ в водной толще, влияющий на продуктивность водных экосистем и качество воды в них. Как водная толща, так и донные отложения стратифицированы по физико-химическим свойствам и представляют собой чрезвычайно сложную динамическую систему [12]. Они играют важную роль в круговороте химических элементов [13], в формировании гидрохимического режима и качества вод в водоеме. В зависимости от условий, сложившихся в водоеме, они являются либо источником поступления химических соединений в толщу воды, либо их аккумулятором [8].

В единой биогеохимической системе вода – взвесь – гидробионты – донные отложения, последним принадлежит особая роль. Они в значительной мере определяют направленность внутриводоемных процессов и влияют на круговорот веществ в водных объектах. Это особенно характерно для донных отложений пресноводных водоемов, формирование химического состава которых определяется разнообразием их генезиса,

физическими свойствами, особенностями седиментогенеза, многообразием и интенсивностью протекающих в них биохимических и биологических процессов, сезонными колебаниями концентраций органических и минеральных веществ и т.д.

В настоящее время, когда в условиях интенсивного антропогенного воздействия нарушаются природные равновесные условия и круговорот химических веществ, эта проблема приобретает особую актуальность [14]. Предполагается, что только поверхностный слой ДО участвует в обмене между осадками и водой, однако, толщина этого слоя до сих пор не согласована среди ученых. Например, Хосоми и Судо [15] считают, что этот слой составляет 3 см, Кайак, Хапфер и Ульман [16] - 10-15 см, Зондергаард с сотр. [17] – 20 см.

В зависимости от происхождения природные ДО делятся [10]:

- на литогенетические (глинистые минералы, кварц и т. д), образованные при эрозии почв и выветривании основных пород;
- образующиеся в воде в результате реакций между минеральными соединениями (частицы типа гидрооксидов Fe, Mn, Al или их сульфидов);
- биотические, состоящие из минеральных частиц биологического происхождения (типа  $\text{CaCO}_3$ ) и органических веществ, включая остатки биоты.

Для целей экологического мониторинга (например, при изучении транспорта и сорбции загрязняющих веществ) очень важна классификация донных отложений и взвешенных веществ по размеру составляющих их частиц [11], так как химический состав донных отложений существенно зависит от крупности материала. При этом выделяют [18]:

- гравийно-галечные фракции, образованные обломками пород;
- песчано-алевритовые – обломками устойчивых к разрушению минералов;

- илисто-глинистые отложения – глинистыми минералами, органическим и аморфным веществом.

Таблица 1.2. Рекомендуемая шкала размеров частиц, составляющих донные отложения и взвешенные вещества (Лэйн и др. 1947 г.) [19]

Класс частиц	Размер частиц, мм
Валуны	>256
Большие булыжники	256-128
Небольшие булыжники	128-64
Очень грубозернистый гравий	64-32
Галечник	32-16
Гравий средней крупности	16-8,0
Мелкий гравий	8,0-4,0
Очень мелкий гравий	4,0-2,0
Гравелит	2,0-1,0
Крупный песок	1,0-0,5
Среднезернистый песок	0,5-0,25
Мелкий песок	0,25-0,125
Очень тонкий песок	0,125-0,062
Грубый ил	0,062-0,031
Средний ил	0,031-0,016
Дисперсный ил	0,016-0,008
Очень мелкий ил	0,008-0,004
Крупнозернистая глина	0,004-0,002
Среднезернистая глина	0,002-0,001
Тонкая глина	0,001-0,0005
Очень тонкая глина	0,0005-0,00024

Классификация ДО по размеру составляющих их частиц, разработанная Лэйном и сотр. и официально принятая Геологической службой США (U.S. Geological Survey), в настоящее время является общепризнанной в мире (табл. 1.2).

Согласно А. Хоровитцу [20] подавляющая часть ДО озер, рек, океанов и эстуариев мира представлена частицами менее 2 мм, которые, согласно классификации Лэйна [19], включают песковые, иловые и глинистые фракции.

Зависимость содержания тяжелых металлов от *гранулометрического состава* донных отложений была изучена в большом количестве исследовательских работ [21-27]. Существует множество мнений о том, какие размеры частиц являются наиболее

важными при рассмотрении их взаимосвязи с содержанием металлов. Например, согласно Хоровитцу [20], наиболее важными размерами частиц являются <63 мкм и <125 мкм.

### **1.5. Донные отложения как индикаторы загрязнения ТМ**

В настоящее время при мониторинге водных объектов оценивается содержание загрязняющих веществ в воде, взвешенных веществах или донных отложениях, полученные данные сравниваются с ПДК для водоемов или с их естественным фоном. Время нахождения загрязнителей в водной и взвешенной фазе часто бывает довольно ограниченным, и зафиксировать их содержание и распространение в водном объекте можно лишь при регулярном полном мониторинге водного объекта, что на практике осуществить довольно сложно. Благодаря процессам самоочищения водоемов и, особенно, водотоков, их концентрация в течение конечного времени уменьшается, загрязняющие вещества трансформируются и чаще всего осаждаются (особенно в водоемах) или выносятся и разбавляются (в водотоках). Поэтому лучшим решением проблемы мониторинга водных экосистем [28] является изучение донных отложений. Донные отложения находятся в постоянном обмене с водной средой, они являются системой, накапливающей информацию об истории развития водоема и процессах на водосборных территориях. Это свойство определяет их использование в качестве индикатора при оценке состояния водных систем и контроле загрязнения. Исторические профили содержания металлов дают информацию и об их природном и антропогенном накоплении. При этом фоновые значения значительно варьируются в зависимости от источника, гранулометрического состава ДО и их минералогии [29].

Анализ донных отложений озер позволяет определить источник загрязнения, его распределение, объем, а также потенциальную опасность загрязнения водной экосистемы поллютантами. ДО в разрезе, в частности, позволяют оценить разницу между естественными и антропогенными источниками загрязнения [8], так как они представляют собой историческую «запись» накопления металлов в течение периода существования водного объекта. Например, оценить изменение антропогенной нагрузки на водную экосистему за последние десятилетия и столетия в результате роста населения и развития промышленности.

Наиболее полную информацию в этом плане можно получить при исследовании донных отложений озерных экосистем. Пресноводные озера с ранних времен цивилизации были центром культурного развития. В результате роста населения и индустриализации, угроза загрязнения стала наиболее острой именно для таких объектов. При этом [30] в некоторых регионах геохимические и антропогенные аномалии, в частности по содержанию тяжелых металлов, могут накладываться друг на друга. Более подробное определение источников промышленного или хозяйственно-бытового типа может быть проведено с помощью дополнительных индикаторов: содержание азота, фосфора, органического вещества.

Исследования последних лет выявили значительную роль седиментологических факторов в формировании геоэкологического состояния крупных водных бассейнов, что обусловлено, прежде всего, следующими их свойствами: 1) среда обитания бентосных форм организмов, 2) в них происходит аккумуляция загрязняющих веществ, 3) они являются потенциальными источниками вторичного загрязнения [28].

Донные отложения рек состоят из многочисленных отдельных слоев, каждый из которых соответствует особым условиям потока воды: грубые слои представляют донные наносы, накопленные при сильных течениях;

тонкие слои состоят в основном из наносов во взвешенном состоянии, накопленных при слабых течениях или их отсутствии. Мелкофракционные ДО, состоящие из большого количества отдельных слоев, должны представлять среднее значение для определенных загрязнителей в течение большого временного периода. Это особенно актуально для тяжелых металлов, которые хорошо адсорбируются глинистыми минералами и органической фракцией ДО [28].

Пробы осадков предоставляют интегрированные во времени данные высокой локальной информативности. Химические и биологические параметры обычно не обладают высокой представительностью в точках наблюдения в силу значительной временной и пространственной изменчивости водных масс, а также низкой концентрации загрязнителей, что может вызвать аналитические проблемы. Пробы осадков сравнительно легко отбирать, анализировать и интерпретировать по сравнению с альтернативными. Изучая количество, качество и характеристики осадков, можно выявить источники и оценить воздействие поллютантов на водную среду, в итоге – принять обоснованные меры по сокращению поступления загрязнителей [31].

Существуют четкие связи между динамическими условиями на дне, физическими и химическими особенностями осадков и их загрязнением в озерах. Загрязнители гораздо более заметно проявляются в рыхлых, тонких и богатых органикой отложениях, характерных для областей аккумуляции. Это закономерно, так как большинство загрязняющих веществ, в том числе и токсичные, распространяются в природных водах не в свободной форме, а присоединившись за счет адсорбции и катионного обмена к различным частицам и агрегатам, взвешенным и перемещающимся другим способом, которые могут быть названы «несущими». В некоторых случаях они камуфлируют токсичные свойства загрязнителей, вместе с тем они определяют распространение

контаминантов и до какой-то степени регулируют их потенциальное экологическое действие. В больших озерах Северного полушария в той или иной степени несущей оказывается вся тонкодисперсная фракция независимо от ее состава [31].

Потенциальный вред, как для качества питьевой воды, так и для водных организмов, может возрасти при смене химии воды в озерах, загрязненных металлами. Существуют три неблагоприятных механизма [30]:

- 1) *Увеличение натуральных и искусственных хелатирующих веществ*, с помощью которых соединения металлов попадают в воду. Некоторые из хелатов металлов (медь, никель, ртуть, кадмий) в комплексе с нитрилотриуксусной кислотой являются очень устойчивыми в воде, и, следовательно, могут подвергать опасности доступ питьевой воды на территориях, использующих речную и озерную воду в питьевых целях.
- 2) *Изменение pH*. Низкие значения pH увеличивают растворимость большинства тяжелых металлов и уменьшают сорбцию металлов на глинистых минералах, гуминовых веществах и гидроксидах (например,  $\text{Hg}^{2+}$  на гидроксиде марганца и Pb на оксиде железа).
- 3) *Последствия эвтрофикации*. Соосаждение и сорбция металлов на оксидах железа, марганца и алюминия представляют основные механизмы, контролирующие распределение тяжелых металлов в хорошо перемешиваемых системах. Недостаток кислорода влияет на ред-ок-чувствительные оксиды Fe и Mn, и, косвенно, на катионы, адсорбированные на этих веществах. Железо, марганец и другие соединения тяжелых металлов растворяются в восстановительных зонах озерных ДО, мигрируют вверх через толщу осадка и осаждаются на границе вода-ДО. Дальнейшее уменьшение кислорода может привести к растворению оксидов железа и марганца, тем самым способствуя переходу тяжелых металлов в водную толщу.

## 1.6. Факторы, определяющие миграцию и аккумуляцию тяжелых металлов в ДО

Загрязнение водных экосистем тяжелыми металлами достигло значительных масштабов за счет их токсичности и аккумулятивного характера. Тяжелые металлы, попавшие в водную систему естественным или антропогенным путем, распределяются между различными составляющими водной экосистемы: водой, осадками и биотой. Затем тяжелые металлы подвергаются химическим превращениям [32]. Нерастворимые в воде металлы адсорбируются и накапливаются в донных отложениях, выступающих в роли «отстойника». На распределение ТМ в ДО влияют минералогический и химический состав взвешенных веществ, антропогенный фактор, а также *in situ* процессы, такие как осаждение, сорбция, накопление организмами и т.д. Таким образом, в естественных условиях водной системы взвеси и ДО играют важную роль в буферизации высоких концентраций металлов в воде [33].

Способность донных отложений концентрировать и аккумулировать тяжелые металлы имеет несколько причин, которые можно разделить на две категории: *физические* (размер частиц, площадь поверхности, поверхностный заряд) и *химические* (состав, катионообменная способность и т.д.); однако, эти категории неотчетливы и расплывчаты. Например, с уменьшением размера частиц увеличивается площадь поверхности, металлы концентрируются на геохимических фазах, таких как оксиды и гидроксиды железа и марганца, органический углерод, и глинистые минералы [34].

*Размер частиц* – наиболее часто цитируемая и исследуемая причина пространственной и временной изменчивости в концентрациях металлов. Это может объясняться тем, что гранулометрические измерения (распределение и разделение) довольно просты в исполнении и

недвусмысленны. При уменьшении размера гранул, увеличивается массовая концентрация тяжелых металлов, отражая изменения в физических и химических факторах, влияющих на металлы. Если уменьшается зернистость, то все эти факторы имеют тенденцию к увеличению [35, 36].

Другим важным фактором химии ДО-металлы является *состав геохимических фаз*. Изучение состава является более двусмысленным фактором, нежели гранулометрический состав, так как они в основном основаны на химическом экстрагировании.

*Площадь поверхности* донных отложений также играет важную роль в контроле концентраций и разнообразии ТМ в ДО, так как многие из этих процессов вовлечены в ДО-ТМ взаимодействия. Как таковые, материалы с большой площадью поверхности могут быть основными центрами для концентрирования и транспорта металлов [23]. Кроме того, было доказано [37], что материалы с большей площадью поверхности могут быть представлены лишь как механические субстраты, на которых могут концентрироваться неорганические вещества без химического взаимодействия между материалом и металлами. Таким образом, такие соединения, как оксиды и гидроксиды железа и марганца, а также органическое вещество, могут осаждаться в виде тонкого поверхностного покрытия, затем эти материалы, а также нижележащие субстраты, действуют как коллекторы. При увеличении площади поверхности концентрация этих геохимических фаз также увеличивается.

### **1.7. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях**

В настоящее время широко известен факт, что роль донных отложений как накопителя или источника загрязняющих веществ не может быть полностью оценена определением общей концентрации тяжелых

металлов. Токсичность и поведение металлов в воде зависит от их химической формы и, следовательно, определение различных форм металлов является более целесообразным [38, 39]. Тяжелые металлы антропогенной природы в основном попадают в окружающую среду в виде неорганических комплексов или гидратированных ионов, которые легко адсорбируются на поверхности частиц осадков, связываясь с последними относительно слабыми физическими и химическими связями. Соответственно, в ДО тяжелые металлы антропогенного происхождения в основном находятся в виде лабильной извлекаемой фракции [8].

Для выделения различных форм элементов используют методики последовательного экстрагирования (фракционирования), позволяющие получить информацию о физико-химической подвижности и потенциальной биологической доступности элементов. Исходя из информации по содержанию наиболее подвижных форм, можно судить о наличии или отсутствии действующего источника загрязнения [40].

Определение общей концентрации тяжелых металлов в почвах и ДО является недостаточным для оценки их потенциальной мобильности и биодоступности для живых организмов. Использование последовательного фракционирования предоставляет значительную долю информации о биодоступности токсичных металлов для живых организмов, так как этот метод позволяет провести деление этих элементов на различные формы и ассоциации в почве [41].

Существует большое количество методик последовательного фракционирования форм тяжелых металлов из донных отложений, а также илов и почв, различающихся как в экстрагирующих агентах, так и в порядке их применения. Данные схемы в основном предполагают извлечение форм металлов при последовательном действии выщелачивающих реагентов, в качестве которых используют растворы солей, кислот и комплексообразующих веществ.

Наиболее распространенными являются следующие методики, предложенные различными исследователями [42-47], обобщенные в приложении 1 (табл.1).

Согласно [41, 42], сравнение методик последовательного фракционирования показало необходимость устанавливать подходящие критерии для оценки загрязнения почв в соответствии с их физико-химическими и химическими характеристиками в отношении мобильности и биодоступности металлов. К сожалению, на данный момент, не существует общепринятой процедуры проведения последовательного фракционирования для каждого класса почв с определенными физико-химическими и химическими характеристиками.

Также известна схема BCR, рекомендованная Европейской комиссией по стандартам, согласно которой выделяют следующие фракции: обменную/кислоторастворимую, восстанавливаемую, окисляемую. Фракционирование проводят в статическом и динамическом режимах [43]. Так, была предложена новая пятистадийная схема для извлечения различных форм тяжелых металлов в почвах, илах и донных отложениях с применением вращающихся спиральных колонок [40, 43, 48].

В настоящее время активно применяется метод выборочной последовательной экстракции (ВПЭ), основанный на различной ассоциации тяжелых металлов, аккумулярованных в почве (в виде оксидов, гидроксидов, карбонатов и т.д.), с возможностью их экстрагирования из твердой фазы селективно с использованием соответствующих растворителей, используемых для разрушения связывающей фазы. Ассоциации металлов выборочно трансформируются на формы, впоследствии исследуемые методами аналитической химии.

Основные используемые растворители представляют собой:

- концентрированные инертные электролиты;
- слабые кислоты;
- восстановители;
- комплексоны;
- окислители;
- сильные кислоты.

Наибольший экологический и химический интерес представляет анализ наиболее подвижных и биологически доступных форм тяжелых металлов, а именно: водорастворимых, обменных и кислоторастворимых форм. Определенное значение имеют так же легко восстанавливаемая и легко окисляемая фракции, поскольку находящиеся в них тяжелые металлы могут быть растворены (мобилизованы) при потенциальном изменении условий окружающей среды [39]. Способы выделения для каждой фракции различны. Общая характеристика фракций представлена в таблице ниже (по П. Федотову).

Таблица 1.3. Выделяемые фракции и соответствующие выщелачивающие реагенты, используемые для извлечения форм тяжелых металлов [43].

Фракция	Экстрагируемые компоненты (возможные формы связывания)	Физико-химическая подвижность	Биологическая доступность
Водорастворимая	Свободные ионы	Подвижная	Легкодоступная
Обменная	Обменные ионы (металлы, удерживаемые слабыми электростатическими взаимодействиями)	Подвижная	Легкодоступная
Кислоторастворимая	Карбонаты (для некарбонатных почв – другие специфически сорбированные формы металлов)	Легко мобилизуемая	Легкодоступная
Легко восстанавливаемая	Оксиды марганца	Умеренно мобилизуемая	Среднедоступная
Легко окисляемая	Соли гуминовых и фульвокислот и другие «органические» комплексы	Умеренно мобилизуемая	Среднедоступная
Умеренно восстанавливаемая	Аморфные оксиды железа и алюминия	Трудно мобилизуемая	Труднодоступная
Умеренно и трудно восстанавливаемая	Устойчивые органические соединения и сульфиды	Трудно мобилизуемая	Труднодоступная
Трудно восстанавливаемая	Кристаллические оксиды железа и алюминия	Трудно мобилизуемая	Труднодоступная
Остаточная	Металлы, включенные в кристаллическую решетку минералов	Неподвижная	Недоступная

Имеет смысл привести более подробную характеристику каждой из фракций с указанием основных используемых реагентов.

**Обменная фракция.** В обменной фракции слабо адсорбированные катионы удерживаются в образце за счет слабых электростатических взаимодействий и могут быть замещены конкурирующими катионами; их поведение определяют процессы ионного обмена. Металлы сорбируются на глинистые и органические минералы, а так же аморфные материалы.

Высвобождение обменных ионов может быть вызвано изменением ионного состава среды и понижением pH раствора. В качестве ион-замещающих реагентов для улучшения выхода тяжелых металлов чаще всего используют природные соли ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ). Из-за сходства катионов одинаковой валентности наиболее эффективно замещение определяемых веществ в избытке обменных катионов в растворе реагента, радиус которого так же должен быть максимально схожим с радиусом анализируемого металла. Кроме того, к реагенту предъявляется требование химической инертности по отношению к компонентам пробы и к образованию комплексных соединений или осадков. Наибольшее распространение получили растворы  $\text{MgCl}_2$  и  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ , несмотря на некоторое завышение содержания металлах в обменных формах из-за образования устойчивых комплексных соединений и смещения равновесия твердая фаза-жидкость. Однако наиболее предпочтительным является катион кальция, характеризующийся высокой вытеснительной способностью и селективностью (выше, чем у катиона бария). Среди анионов наиболее оптимальным считают нитрат-ион, участвующий только в ионообменном процессе. На практике широко используются концентрации 0,05-1 М, хотя при имитации естественных условий выщелачивания иногда предпочтительны более разбавленные растворы [43].

Следует отметить, что методику извлечения обменной фракции с помощью  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  или  $\text{NaNO}_3$  можно использовать в качестве методики одноступенчатого экстрагирования для оценки содержания металлов, доступных для растений [41].

***Водорастворимая фракция.*** Водорастворимые формы содержат свободные ионы или комплексные соединения металлов, в том числе с растворимым органическим веществом; это наиболее подвижная форма нахождения тяжелых металлов в отложениях. Тем не менее, дистиллированную воду в качестве растворителя использовать не рекомендуется, так как большое количество органического материала в пробе и отсутствие буферной емкости у воды существенно снижает

экстрагирующие свойства воды. Во избежание погрешностей, природа которых описывается выше, чаще всего используются растворы солей в качестве экстрагирующего материала, а водорастворимая фракция, таким образом, извлекается одновременно с обменной [47].

**Кислоторастворимая фракция.** Получение кислоторастворимой фракции достигается при обработке донных отложений растворами, чаще всего 1М ацетатного буфера, со значением рН, близком к 5. Получившийся раствор содержит соосажденные с металлами карбонаты, специфически адсорбированные на поверхности глинистых минералов, органического вещества и гидроксидов железа и марганца; а так же слабо адсорбированные катионы, перешедшие в раствор из обменной фракции при резком понижении кислотности среды с 7 единиц рН до 5. Так же в качестве экстрагирующего компонента применяют 0,1-1 М растворы уксусной кислоты, причем при повышении концентрации растворителя степень извлечение существенно повышается. Отмечается, что такое увеличение может достигать одного порядка величины при использовании 0,1 и 1 М растворов соответственно.

Следует упомянуть, что повышенное содержание карбонатов в донных отложениях и почвах может приводить к их неполному растворению в ацетатном буфере, сопровождаемому их последующим доизвлечением с другими фракциями и результативным перекрытием фракционной информации [43].

**Легко восстанавливаемая фракция.** Под восстанавливаемой фракцией понимают трехстадийное экстрагирование: выделение легко восстанавливаемой (оксиды марганца), умеренно восстанавливаемой (аморфные оксиды железа и алюминия) и трудно восстанавливаемой (кристаллические оксиды железа и алюминия) фракций.

Наиболее доступна и, следовательно, экологически значима легко восстанавливаемая фракция.

Легко восстанавливаемая фракция характеризуется содержанием металлов, адсорбированных на аморфных или слабо кристаллизованных оксидах железа, марганца, алюминия. Молекулы оксигидроксидов марганца и железа являются одними из основных центров связывания тяжелых металлов в почвах, илах и донных отложениях, они нестабильны в восстановительных условиях, вследствие чего взаимодействие с некоторыми экстрагирующими веществами (гидрохлорид гидроксилamina) может сопровождаться их растворением. Кроме того, растворитель не должен взаимодействовать с органическим веществом почвы и ее кремниевыми минералами. Честером и Хьюс в 1967 г. предложили использование смеси 1 М хлорида гидроксилamina в качестве кислоторедуцирующего агента с 25% уксусной кислотой. В связи с нежелательным выщелачиванием оксидов железа и алюминия, а так же с экстрагированием металлов, связанных с органическим веществом, используют неподкисленные растворы при более высоком рН, используя 0,1 М раствор гидрохлорида гидроксилamina [43].

*Легкоокисляемая фракция.* Легкоокисляемой фракцией называют вытяжку металлов, связанных в пробе с органическим веществом, разрушаемым под действием окислителей, которое в почвах и донных отложениях в основном состоит из макромолекулярных соединений, а именно: гуминовых веществ, смол, карбогидратов, протеинов, пептидов, аминокислот, жиров и проч. Впрочем, применение реагентов, не обладающих окислительной способностью так же получило широкое применение. Из-за большей склонности металлов образовывать комплексные соединения именно с органическим веществом почвы, легкоокисляемая фракция имеет большой потенциал содержания больших количеств исследуемого материала.

Наиболее распространённым растворителем на этом этапе фракционирования является 0,1 М (рН 10,0) раствор пиррофосфата калия

или натрия, селективный по отношению к легко окисляемой фракции гуматов и фульватов металлов и выделяющий органические комплексы железа и алюминия. Тем не менее, существуют методики, предусматривающие использование смеси 0,1 М растворов  $K_4P_2O_7$  и КОН (рН 11-12) для достижения большей эффективности экстрагирования при использовании такого выщелачивающего агента после выделения легко восстанавливаемой фракции из-за возможности растворения оксидов марганца.

Кроме того, встречается использование наиболее распространенного комплексогена - этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) для растворения закомплексованных металлов, осложненное растворением и металлов, связанных с оксидами железа.

Однако применение экстрагентов в присутствии окислителей и при нагревании обладает меньшим экологическим значением из-за разрушения устойчивых органических соединений и сульфидов, помимо искомым гуматных и фульватных комплексов металлов [43].

***Остаточная фракция.*** Последняя фракция представлена в основном металлами, закрепленными на кристаллических решетках силикатной основы почвы, и является наиболее инертной химически, её выделение достигается при использовании сильных кислот при повышенных температурах.

Многообразие используемых реагентов, недостаточная унификация схем последовательного экстрагирования и низкая воспроизводимость результатов фракционирования долгое время препятствовали корректному сопоставлению данных, полученных в различных лабораториях. В 1993 г. в рамках Программы BCR 15 европейских институтов приступили к выполнению совместного проекта. Были поставлены следующие задачи:

- разработать упрощенную трехстадийную схему последовательного экстрагирования форм элементов;

- опробовать ее в ходе межлабораторных исследований;
- аттестовать содержание трех экстрагируемых форм тяжелых металлов в стандартном образце донного отложения.

Изначально были подробно описаны методики приготовления растворов выщелачивающих реагентов и условия проведения экстрагирования на каждой из трех стадий. Таким образом, казалось бы, были устранены основные факторы, которые могли отрицательно сказаться на воспроизводимости результатов. Однако, при опробовании оригинальной схемы BCR на примере фракционирования форм Cd, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn, содержащихся в образце озерного донного отложения CRM 601 не были аттестованы. Это произошло вследствие низкой воспроизводимости полученных результатов содержания меди и хрома, экстрагируемых на второй стадии (восстанавливаемая фракция), и содержания меди, хрома и цинка, экстрагируемых на третьей стадии (окисляемая фракция). С целью выяснения причин расхождения результатов было исследовано влияние ряда параметров (рН среды, концентрации реагентов, времени и температуры экстрагирования) на извлечение форм элементов. Обнаружено, что данные не воспроизводятся в основном на второй стадии (выделение восстанавливаемых форм элементов под действием гидрохлорида гидроксилamina). В модифицированной (оптимизированной) схеме BCR для выщелачивания восстанавливаемых форм предусмотрено использование более высокой концентрации гидрохлорида гидроксилamina ( $0,5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  вместо  $0,1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) и более кислой среды (рН 1,5 вместо 2,0). С использованием оптимизированной схемы были аттестованы содержания всех экстрагируемых форм Cd, Cr, Cu, Ni, Pb и Zn в стандартном образце озерного донного отложения BCR 701. Эта схема также была опробована на стандартных образцах почв, илов и отложений дорожной пыли.

Следует отметить, что модифицирование схемы BCR сопровождалось снижением ее селективности: увеличение концентрации гидрохлорида гидроксиламина и особенно понижение рН среды до 1,5 приводят не только к выщелачиванию восстанавливаемых форм элементов, но и к частичному растворению органического вещества почвы и высвобождению связанных с ним металлов. Таким образом, данные о содержании металлов в восстанавливаемых формах могут быть завышены, а это, соответственно, влечет занижение содержаний металлов в окисляемых формах. Тем не менее, в настоящее время оптимизированная схема BCR — единственная, по которой проведена аттестация стандартных образцов и которая позволила достаточно корректно сравнивать полученные в различных лабораториях данные по фракционированию форм элементов.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Аппаратура

Для определения содержания меди, свинца, цинка, железа, марганца, никеля и хрома в вытяжках донных отложений применялся *атомно-абсорбционный спектрофотометр* (пламенный способ атомизации) ContrAA 700 Analytik Jena™ (рис.2.1). Определение мышьяка проводилось с использованием Hg/гидридной приставки **HS60**.



Рис. 2.1. Атомно-абсорбционный спектрофотометр ContrAA 700 Analytik Jena™ (изображены блоки с пламенны и электротермической атомизацией)

## 2.2. Приготовление растворов

### Атомно-абсорбционный анализ тяжелых металлов

Приготовление рабочего раствора меди, свинца, цинка, кадмия, никеля, железа, марганца и хрома. Рабочий раствор металла с концентрацией 100 мг/л готовят из ГСО (1 мг/мл). В мерную колбу вместимостью 50 мл отбирают 5 мл стандартного раствора и доводят объем до метки 1М азотной кислотой. Полученный раствор используют для приготовления калибровочных растворов.

Таблица 2.1. Приготовление калибровочных растворов

Металл	Рабочий раствор, мл			
	Калибровочный раствор, мг/л			
Cu	0,25	0,5	2,5	5,0
	0,5	1,0	5,0	10,0
Pb	0,25	0,5	2,5	5,0
	0,5	1,0	5,0	10,0
Zn	0,1	0,25	0,5	1,0
	0,2	0,5	1,0	2,0
Ni	0,25	0,5	2,5	5,0
	0,5	1,0	5,0	10,0
Cr	0,25	0,5	2,5	5,0
	0,5	1,0	5,0	10,0

## 2.3. Озоление донных отложений

Образцы донных отложений помещали в тигли, довели до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105<sup>0</sup>С. По результатам определялась масса сухого вещества. Затем пробу озоляли в муфельной печи до постоянной массы при температуре 550 <sup>0</sup>С [49].

После взвешивания тиглей с золой, предварительно охлажденных в эксикаторе, вычисляли потери при прокаливании (ПП):

$$\text{ПП} = 100\% - \left( \frac{m_{\text{зола}}}{m_{\text{сух. вещ-ва}}} \right) \cdot 100\% .$$

## 2.4. Методики определения

### *Методика определения металлов Cu, Zn, Pb, Ni, Cd, Mn, Fe, Cr в золе донных отложений методом атомно-абсорбционной спектроскопии*

Для построения градуировочного графика необходимо ввести в пламя горелки калибровочные растворы в порядке возрастания в них концентрации анализируемого элемента и регистрировать соответствующие им показания прибора. Затем ввести в пламя горелки кислотные экстракты, полученные при обработке пробы образца минеральной кислотой, и измерить аналитический сигнал.

По градуировочному графику находят концентрацию металла, мг/л [50].

### *Методика последовательного пятистадийного экстрагирования* [42].

**Фракция 1.** К 1 г ДО (фракция 100 мкм) добавляют 10 мл 1М раствора ацетата аммония (хлорида магния) перемешивают в течение 1 часа при комнатной температуре. Затем центрифугируют в течение 20 мин при 10000 rpm. Снимают пипеткой полученную вытяжку. Остаток промывают 10 мл бидистиллированной воды и центрифугируют, вытяжку выливают.

**Фракция 2.** Полученный остаток заливают 20 мл ацетата натрия, доведенного до pH=5 уксусной кислотой. Перемешивают в течение 5 часов при комнатной температуре. Затем центрифугируют в течение 20 мин при 10000 rpm. Снимают пипеткой полученную вытяжку. Остаток промывают 10 мл бидистиллированной воды и центрифугируют, вытяжку выливают.

**Фракция 3.** Остаток заливают 20 мл раствора 0,04 М гидроксиламина хлорида, приготовленного на 25% уксусной кислоте. Перемешивают в течение 5 часов при 95°C. Затем центрифугируют в течение 20 мин при

10000 грт. Снимают пипеткой полученную вытяжку. Остаток промывают 10 мл бидистиллированной воды и центрифугируют, вытяжку выливают.

**Фракция 4.** Добавляют 5 мл 0,02М азотной кислоты и 5 мл 30% перекиси водорода, доводят рН до 2 азотной кислотой. Перемешивают в течение 2 часов при 85<sup>0</sup>С. Снова добавляют 5 мл перекиси водорода (рН=2 азотной кислотой), перемешивают 3 часа при 85<sup>0</sup>С. Охлаждают. Добавляют 10 мл 3,2М ацетата аммония в 20% азотной кислоте. Разбавляют все до 100 мл и трясут 30 мин при 25<sup>0</sup>С. Затем центрифугируют в течение 20 мин при 10000 грт. Снимают пипеткой полученную вытяжку. Остаток промывают 10 мл бидистиллированной воды и центрифугируют, вытяжку выливают.

**Фракция 5.** 0,5 г осадка обрабатывают 10 мл плавиковой кислоты и 2 мл хлорной кислоты, нагревают до выпаривания. Затем осадок обрабатывают 5 мл хлорной кислоты и 5 мл азотной кислоты и снова нагревают до выпаривания. Потом осадок растворяют в 1:1 соляной кислоте.

Содержание тяжелых металлов в каждой фракции определяют с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (пламенный способ атомизации).

## **ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА**

## ВЫВОДЫ

1. Выделены 5 фракций тяжелых металлов из образцов донных отложений методом последовательного пятистадийного экстрагирования: обменная, кислоторастворимая, восстанавливаемая, окисляемая и остаточная. Методом ААС было определено содержание хрома, меди, никеля, цинка и свинца. Средние содержания составили  $18,2 \pm 3,6$ ;  $16,1 \pm 3,2$ ;  $20,8 \pm 4,2$ ;  $45,1 \pm 9,0$ ;  $22,7 \pm 4,5$  мг/кг соответственно.
2. Выявлено, что большая часть металлов находится в остаточной и органической фракциях. Превалирующей для свинца, хрома и меди является остаточная фракция. Ее доля составляет соответственно 50,0%, 70,0%, 60,0%. Большая часть цинка (52,8%) и никеля (60,1%) находится в органической фракции.
3. Обнаружены положительные корреляции между содержанием органического вещества и Cu, Cr, Ni и Zn.
4. По результатам количественной оценки загрязнения донных отложений установлено, что озеро Томтальхтур не является загрязненным, т.к. значения содержания металлов в донных отложениях соответствуют нормам ПДК.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Современная характеристика донных отложений Азовского моря по степени загрязненности комплексом наиболее опасных токсикантов / А.А. Кленкин, Л.Ф. Паленко, И.Г. Корпакова и др. // Водные ресурсы. – 2008. – Т. 35. - № 1. – С. 88-92.
2. Курилов П.И. Фракционирование и определение форм тяжелых металлов в донных отложениях Азовского моря/ Р.П. Круглякова, Н.И. Савицкая// Журн. аналит. Химии. – 2009. – Т.64. - № 7. – С. 757-765.
3. Джувеликян Х.А., Щеглов Д.И., Горбунова Н.С. Загрязнение почв тяжелыми металлами. Способы контроля и нормирования загрязненных почв. Учебно-методическое пособие для вузов. – Воронеж. Воронежский государственный университет, 2009. – 22 с.
4. Мур Дж. Тяжелые металлы в природных водах./ Мур Дж., Рамаммути С. – М.: Мир, 1987. – 285 с.
5. Water Encyclopedia. Т. 1-5. John Wiley & Sons. 2005. – 4336 с.
6. Архипова Н. А. Экспериментальное изучение и математическое моделирование трансформации Hg и Cu в системе вода – донные отложения./ Архипова Н. А., Венецианов Е. В., Кочарян А. Г., Дмитриева И. Л.// Водные ресурсы. – 2001. – Т. 28. - №1. – С. 67 – 71.
7. Ларина Н. С. Техногенные загрязнения природных вод./ Ларина Н. С., Катанаева В. Г., Шелпакова Н. А. – Тюмень: Мандр-Ика, 2004.- 224с.
8. Манихин В.И. Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем / А.М. Никаноров. – СПб.: Гидрометеоиздат, 2001. – 182 с.
9. Ankley G.T. Assessing the potential bioavailability of metals in sediments: A proposed approach/ Ankley G.T., Di Toro D.M., Hansen D.J. et al. // Environ. Manage. - 1994. -Т. 18. - С. 331 - 337.

10. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в речных экосистемах. Новосибирск, 2001. - 57 с.
11. Томилина И.И., Комов В.Т. Донные отложения как объект токсикологических исследований // Биол. внутренних вод. - 2002. - № 2. – С.20-26.
12. Хотинский Н.А. Голоцен Северной Евразии.- М.: Наука, 1977.- 200 с. Пульсирующее озеро Чаны. – Л.: Наука, 1982.- 304 с. История озер Севера Азии (Серия: История озер).- СПб.: Наука, 1995.
13. Косов В.И., Косова И.В., Левинский В.В., Иванов Г.Н., Хильченко А.И. Исследование распределения тяжелых металлов в донных отложениях оз. Селигер. // Водные ресурсы, 2004, том 31, №1.
14. Никаноров А. М., Страдомская А.Г. Химический состав органических и минеральных веществ иловых донных отложений незагрязненных водных объектов. // Водные ресурсы, том 33, № 1: 2006.
15. Hosomi M. Development of the phosphorus dynamic model in sediment – watersystem and assessment of eutrophication control programs./ Hosomi M., Sudo R.// Water Sci. Technol. – 1992. - №26, С. 79-87.
16. Hupfer M. Microbially mediated phosphorus exchange across the mud-water interface./ Hupfer M., Uhlman D.// Ver. Internat. Verein. Limnol. – 1991. - № 24. – С. 2999-3003.
17. Søndergaard M. Role of sediment and internal loading of phosphorus in shallow lakes./ Søndergaard M., Jensen J., Jeppsen E.// Hydrobiologia. – 2003. - №506-509, С.135-145.
18. Опекунов А. Ю. Аквальный техноседиментогенез. СПб: Наука, 2005. 278 с.
19. Lane, E. W. Report of the subcommittee on sediment terminology./ Amer. Geophys. Union Trans. – 1947. - Т. 28. - № 6. - С. 936-938.

20. Horowitz A.J. The relation of stream sediment surface area, grain size and composition to trace element chemistry/ Horowitz A.J., Elrick K.A. // *Applied Geochemistry*. – 1987. - T. 2. - C. 437-451.
21. Mohiuddin, K.M. Geochemical distribution of trace metal pollutants in water and sediments of downstream of an urban river/ Mohiuddin, K.M., et al. // *Int. J. Environ. Sci. Tech.* - 2010. - T.7(1). - C. 17-28.
22. Shen, J. Distribution and chemical fractional of heavy metals in recent sediments from Lake Taihu, China./ Shen J., Liu E., Zhu Y., Hu S. and Qu W. // *Hydrobiologia*. - 2007. - № 581. – C.141-150.
23. Zhu, Y. The effect of grain size on the Cu, Pb, Ni, Cd speciation and distribution in sediments: a case study of Dongping Lake, China / Zhu, Y., et al. // *Environ Geol.* - 2006. - №50. – C. 753-759.
24. Sakan S. Distribution and Fractionation of Heavy Metals in the Tisa (Tisza) River Sediments. -2007. -№ 14 (4). – C. 229–236.
25. Prasad M.B.K. Metal fractionation studies in surficial and core sediments in the Achankovil river basin in India/ Prasad M.B.K., Ramanathan A.L., Shrivastav S.Kr., Saxena R. // *Environ Monit Assess.* - 2006. - №121. – C.77-102.
26. Carbonell G. Distribution, fractionation and mobility assessment of heavy metals in a spiked soil using a multi-species soil system/ Carbonell G. // *Spanish Journal of Agricultural Research*. – 2009. - №7 (3). – C.629-637.
27. Madrid F. Availability and Bioaccessibility of Metals in Fine Particles of Some Urban Soils/ Madrid F. et al. // *Arch Environ Contam Toxicol.* – 2008. - №55. – C.21–32.
28. Forstner, U. Heavy Metal Accumulation in River Sediments: A Response to Environmental Pollution/ Forstner, U. and Muller G. // *Geoforum*. – 1973. - № 14/73, C.53-61.
29. Kennish M.J. Practical handbook of Estuarine and Marine Pollution. CRC Press Inc. 1997. - C.253-255.

30. Forstner, U. Lake sediments as indicators of heavy-metal pollution./ *Naturwissenschaften*. – 1976. - № 63. – С.465-470.
31. Усенков С.М. Геоэкология и седиментология больших озер. Спб.2007.
32. Moore, J. W. Heavy metals in natural waters - Applied monitoring and impact assessment/ Moore, J. W., Ramamoorthy, S. // Springer. - 1984. – 268 с.
33. Singh, K.P. Multi-way data modeling of heavy metal fractionation in sediments from Gomti River (India) / Singh, K.P. et al.// *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*. – 2007. - №87. – С.185-193.
34. Jain, C. K. Metal fractionation study on bed sediments of River Yamuna, India // *Water Research*. - 2004. - № 38(3). - С. 569–578.
35. Horowitz A.J. A primer on trace metal-sediment chemistry. / U.S. Geological Survey water-supply paper 2277. - 1985. – 67 с.
36. Хрипунов И.А. Многолетние изменения гранулометрического состава и пространственного распределения донных отложений Северного Каспия/ Д.Н. Катунин, А.В. Азаренко// *Водные ресурсы*. – 2010. – Т.37. - № 6. – С.709-716.
37. Jenne E. (1976) Trace element sorption by sediments and soils - sites and processes. // In *Syrup. on Molybdenum*. – 1976. - Т. 2. - С. 425-453.
38. Jain, C. K. Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques [Review] / Jain, C. K., Ali, I. // *Water Research*. - 2000. - № 34(17). - С. 4304–4312.
39. Курилов П.И. Фракционирование и определение форм тяжелых металлов в донных отложениях Азовского моря/ Р.П. Круглякова, Н.И. Савицкая// *Журн. аналит. Химии*. – 2009. – Т.64. - № 7. – С. 757-765.

40. Савонина Е.Ю. Пятистадийное динамическое фракционирование форм меди, цинка и свинца в почвах, илах и донных отложениях с применением вращающихся спиральных колонок/ Савонина Е.Ю., Федотов П.С., Веннрих Р. // Журнал аналит. химии. - 2006. - Т. 61. - № 7. - С. 759-766.
41. Водяницкий К.Н. Методы последовательной экстракции тяжелых металлов из почв – новые подходы и минералогический контроль/ К.Н. Водяницкий// Почвоведение. – 2006. - №10. – С. 190-199.
42. Tessier, A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals./ Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. // Analytical Chemistry. -1979. -№ 51. – С. 844–851.
43. Федотов П.С. Статические и динамические методы фракционирования форм элементов в почвах, илах и донных отложениях/ Федотов П.С., Спиваков Б.Я. // Успехи химии. - 2008. - №77(7). - С.690-703.
44. McGrath, S. P. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil./ McGrath, S. P., Cegarra, J. // Journal of Soil Science. -1992. -№ 43. – С. 313–321.
45. Gimeno-García, E. Distribution of heavy metals in rice farming soils./ Gimeno-García, E., Andreu, V., Boluda, R.// Archives of Environmental Contamination and Toxicology. -1995. -№ 29. –С. 476–483.
46. Leleyter, L. A new sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace elements in the river sediments/ Leleyter, L. and Probst, J. L// J. Environ. Anal. Chem. – 1999. - № 73. – С. 109–128.
47. Schuman, L. M. Fractionation methods for soil microelements// Soil Sci. -1985. -№ 140. – С. 11–22.

48. Федотов П.С. Изучение массопереноса элементов при их динамическом выщелачивании их почв и донных отложений./ Федотов П.С., Статкус М.А., Цизин Г.И. // Журнал аналит. химии. - 2007. - Т. 62. - № 8. - С. 807-810.
49. ГОСТ 26213 – 91. Методы определения органического вещества. Гравиметрический метод определения органического вещества в торфяных и оторфованных горизонтах почв. – Введ. 01.07.1993. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1993. – 8 с.
50. ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36–2002 (издание 2011 г). Методика измерений валового содержания кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома и цинка в почвах, донных отложениях, осадках сточных вод и отходах методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. Москва. 2002 г. – 18 с.
51. Темерев С.В. Эколого – химическая оценка состояния водных систем бассейна Оби // Дисс... докт. хим. наук. Москва. 2008. 326 с.
52. Гуминовые кислоты - эффективные сорбенты тяжелых металлов [Текст] / В. В. Платонов [и др.] // Наука и экологическое образование. Практика и перспективы: I Международная конференция по проблемам экологии и безопасности жизнедеятельности : тезисы докладов / общ. ред. Н. М. Качурина. - 1997. - С. 467-470
53. L. F. Cáceres Choque Fractionation of heavy metals and assessment of contamination of the sediments of Lake Titicaca/ L. F. Cáceres Choque, et al. // Environmental Monitoring and Assessment - 2013. -№185. – С. 9979-9994.

54. Magdalena Jabłońska-Czapla, Sebastian Szopa, Czesława Rosik-Dulewska Impact Of Mining Dump On The Accumulation And Mobility Of Metals In The Bytomka River Sediments / Magdalena Jabłońska-Czapla, Et Al. // Archives Of Environmental Protection - 2014. –Vo. 40 №2. – C. 3-19.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1. Методики фракционного разделения форм тяжелых металлов в донных отложениях и почвах

Авторы схемы	Выщелачивающие реагенты	Условия выщелачивания	Выделяемая форма (без учета остаточной фракции)
Мак-Ларен, Крауфорд	0,05 М CaCl <sub>2</sub>	pH 3.2	Обменные ионы (А)
	2,5%-ный CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H		Специфически сорбированные ионы (В)
	0.1М K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , pH 10		Металлы, связанные с органическим веществом (D)
	0,1 М H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0,175 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		Металлы, связанные с оксидами (С+Е)
Тессье, Кэмпбелл, Биссон	1 М MgCl <sub>2</sub>	pH 5	Обменные ионы (А)
	1М CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> Na		Металлы, связанные с карбонатами (В)
	0.04 М NH <sub>2</sub> OH·HCl + 25% CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	pH 2, T = 96 <sup>0</sup> С	Металлы, связанные с оксидами марганца и железа (С+Е)
	30%-ный H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Затем 3 М CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>	pH 2, T = 85 <sup>0</sup> С	Металлы, связанные с органическим веществом (D+F)
Керстен, Ферстнер	1М CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub>	pH 7	Обменные ионы (А)
	1 М CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	pH 5	Металлы, связанные с карбонатами (В)
	0.01 М NH <sub>2</sub> OH·HCl + 0.01 М HNO <sub>3</sub>	pH 2	Металлы, связанные с оксидами марганца (С)
	0.01 М оксалатный буфер	pH 3	Металлы, связанные с оксидами железа (Е)
	30%-ный H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Затем 1 М CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> в 6%-ном HNO <sub>3</sub>	pH 2, T = 85 <sup>0</sup> С	«Сульфидная/органическая» фракция (D+F)

Цаен, Брюммер	1 M $\text{NH}_4\text{NO}_3$	pH 7	Обменные ионы (A)
	1 M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$	pH 6	Специфически сорбированные ионы (B)
	0.1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 1 M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$	pH 6	Металлы, связанные с оксидами марганца (C)
	0.025 M $\text{NH}_4$ (ЭДТА)	pH 4.6	Металлы, связанные с органическим веществом (D)
	0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	pH 3.2	Металлы, связанные с аморфными оксидами железа (E)
	0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.1 M аскорбиновой кислоты	Кипячение	Металлы, связанные с кристаллическими оксидами железа (G)
Кришнамурти, Хуанг, Ван Реес, Козак, Ростад	1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	pH 7	Обменные ионы (A)
	1 M $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$	pH 5	Карбонаты (B)
	0.1M $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	pH 10	Металлоорганические комплексы (D)
	0.1 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 0.01 M $\text{HNO}_3$		Легко восстанавливаемая фракция (C)
	30%-ный $\text{H}_2\text{O}_2$ ; Затем 1 M $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ +20% $\text{HNO}_3$	pH 2, T = 85°C	Окисляемое органическое вещество, сульфиды (F)
	0.2 M $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	pH 3	Аморфные оксигидриды железа и алюминия (E)

	0.2 М (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 0.1 М аскорбиновой кислоты	pH 3, T = 95 <sup>0</sup> C	Кристаллические оксигидроксиды железа и алюминия (G)
Уре, Кевовилле, Мунтау, Грипинк, оригинальная схема BCR	0.11 М CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	t = 16 ч	Кислоторастворимая (A+B)
	0.1 М NH <sub>2</sub> OH·HCl + HNO <sub>3</sub> (до pH 2)	t = 16 ч	Восстанавливаемая (C+E)
	8.8 М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Затем 1 М CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> (до pH 2)	t = 2*1 ч, T = 85 <sup>0</sup> C t = 16 ч	Окисляемая (D+F)
Рорэ, Лопес-Санчес, Сахукило, Рубио, Дэвидсон, Уре, Кевовилле, оптимизированная схема BCR	0.11 М CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	t = 16 ч	Кислоторастворимая (A+B)
	0.5 М NH <sub>2</sub> OH·HCl + HNO <sub>3</sub> (до pH 1.5)	t = 16 ч	Восстанавливаемая (C+E+частично G)
	8.8 М H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ; Затем 1 М CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> (до pH 2)	t = 2*1 ч, T = 85 <sup>0</sup> C t = 16 ч	Окисляемая (D+F)
МакГрат, Сэгарра[47]	0.1 М CaCl <sub>2</sub>		Кислоторастворимая + обменная
	0.5 М NaOH		Связанная с органическим веществом

	0.05 М Na <sub>2</sub> ЭДТА		Осажденная с карбонатами
Джимено-Гарсия и сотр. [48]	1М MgCl <sub>2</sub>	pH 5	Кислоторастворимая + обменная
	0.5 М NaOH		Связанная с органическим веществом
	0.05 М Na <sub>2</sub> ЭДТА		Осажденная с карбонатами
	щавелевая кислота + оксалат	pH 3	Связанная с оксидами Fe + Mn
	4 М HNO <sub>3</sub>		Осажденная с сульфидами
Лелейтер, Пробст [45, 49, 50]	Ультрочистая вода	20 <sup>0</sup> С, 30 мин, постоянное перемешивание	Водорастворимая
	0,1 М KCl	20 <sup>0</sup> С, 2 часа, перемешивание	Обменная
	0,1 М NH <sub>4</sub> OH·HCl	pH=2 20 <sup>0</sup> С, 30мин, перемешивание	Связанная с оксидами марганца
	0,2 М (NH) <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> при pH=3	20 <sup>0</sup> С, 4 часа, перемешивание в темноте	Связанная с аморфными оксидами железа
	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O (78.4 г/л), затем добавить NaHCO <sub>3</sub> (9.82 г/л), Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ,	80 <sup>0</sup> С, 15 мин в темноте, перемешивание	Связанная с кристаллическими оксидами железа
	1. 0,2 М HNO <sub>3</sub> – 35% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 2. 3,2 М NH <sub>4</sub> COOCH <sub>3</sub> (20% HNO <sub>3</sub> )	1. 85С в теч. 5 часов 2. 85 <sup>0</sup> С в теч. 30 мин	Связанная с органическим веществом
	1. Щелочная плавка для макро-элементов 2. Кислотная атака для микро-элементов		Остаточная

Таблица 1. Коэффициенты корреляции между органическим веществом и ТМ

	<i>Cr</i>	<i>Cu</i>	<i>Ni</i>	<i>Pb</i>	<i>Zn</i>	<i>Органическое вещество</i>
<b>Cr</b>	1					
<b>Cu</b>	0,89	1				
<b>Ni</b>	0,90	0,90	1			
<b>Pb</b>	0,58	0,42	0,43	1		
<b>Zn</b>	0,79	0,70	0,70	0,86	1	
<b>Органическое вещество</b>	<b>0,86</b>	<b>0,99</b>	<b>0,89</b>	0,44	<b>0,73</b>	1