


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

Геохимическая оценка водных объектов Упоровского района

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу  
Студентка 2 курса  
очной формы обучения



Морозова  
Анастасия  
Сергеевна

Научный руководитель  
к.х.н., доцент, профессор



Ларина  
Наталья  
Сергеевна

Рецензент  
канд. хим. наук



Морозова  
Наталья  
Владимировна

Тюмень, 2017

## Содержание

<b>Введение.....</b>	<b>5</b>
<b>Глава 1. Литературный обзор.....</b>	<b>7</b>
1.1. Комплексный мониторинг водных объектов.....	7
1.2. Краткая характеристика озер, их классификация, источники загрязнения.....	8
1.3. Химический состав природных вод и условия его формирования.....	11
1.4. Тяжелые металлы в донных отложениях озер.....	14
1.5. Источники поступления тяжелых металлов в водные объекты.....	19
<b>Глава 2. Экспериментальная часть.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1. Аппаратура.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2. Приготовление растворов.....</b>	<b>23</b>
2.2.1. Приготовление растворов для атомно-абсорбционного определения металлов на атомно-абсорбционном спектрофотометре с пламенной и электротермической атомизацией пробы «ContrAA700».....	23
2.2.2. Приготовление растворов для фотометрического определения фосфора.....	25
2.2.3. Приготовление растворов для титриметрического определения кальция и магния.....	25
2.2.4. Приготовление растворов для турбидиметрического определения сульфатов.....	26
2.2.5. Приготовление растворов для титриметрического определения хлоридов.....	26
2.2.6. Приготовление растворов для потенциметрического определения гидрокарбонатов и карбонатов.....	26

2.2.7. Приготовление растворов для титриметрического определения перманганатной окисляемости .....	27
2.2.8. Приготовление растворов для метода жидкостной хроматографии.....	27
2.2.9. Приготовление растворов для метода капиллярного электрофореза.....	27
<b>2.3. Методика пробоподготовки донных отложений.....</b>	<b>28</b>
2.3.1. Приготовление водной и кислотной вытяжки ДО .....	28
2.3.2. Озольнение донных отложений.....	28
<b>2.4. Методики определения.....</b>	<b>29</b>
2.4.1. Методика определения металлов Cu, Pb, Ni, Zn, Co и Cd, в воде и золе донных отложений методом атомно-абсорбционной спектроскопии.....	29
2.4.2. Определение фосфора фотометрическим методом.....	30
2.4.3. Определение кальция и магния титриметрическим методом.....	30
2.4.4. Определение сульфатов турбидиметрическим методом.....	31
2.4.5. Определение хлоридов титриметрическим методом.....	32
2.4.6. Определение гидрокарбонатов и карбонатов потенциометрическим методом.....	33
2.4.7. Определение перманганатной окисляемости титриметрическим методом.....	33
2.4.8. Определение анионов методом жидкостной хроматографии.....	33
2.4.9. Определение катионов методом капиллярного электрофореза.....	34

2.4.10. Определение pH и УЭП в воде и водной вытяжке донных отложений.....	34
<b>2.5. Математическая обработка результатов.....</b>	<b>35</b>
<b>Глава 3. Результаты эксперимента и обсуждение.....</b>	<b>36</b>
<b>Выводы.....</b>	<b>52</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>53</b>

## Введение

Вода является основой жизни на нашей планете. Она находится как в гидросфере, так и в атмосфере и литосфере. Одна из важных проблем современности - рациональное использование и охрана водных ресурсов. Хозяйственная деятельность человека ведет к увеличению использования ресурсов поверхностных пресных вод. Изучению экологического состояния водных ресурсов, которое связано с антропогенным загрязнением уделяется важное значение в современных условиях [1].

В настоящее время для мониторинга водных объектов проводят анализ на содержание ТМ в воде и донных отложениях, используя стандартные методики извлечения различных форм тяжелых металлов. При организации экологического мониторинга необходимо изучать содержание ТМ, возможные пути и факторы их поступления в водные объекты.

Загрязнение представляет собой качественное истощение вод, основной причиной которого, является поступление неочищенных или недостаточно очищенных стоков. Промышленность и с/х, жилые кварталы крупных городов и населенных пунктов, которые расположены по берегам рек и озер являются главными потребителями воды. Поверхностные воды склонны к антропогенному вмешательству. Хозяйственная деятельность человека, которая проводится в большой степени в долинах и руслах рек, речных бассейнах, обозначает вмешательство в речную жизнь, вызываемое в их водном режиме существенные, а иногда и коренные изменения. Большинство водных объектов находят ограниченное применение из-за ухудшения качества воды. В связи с этим совершенно очевидна необходимость адекватной оценки состояния водной среды.

Население волнуют вопросы качественной оценки состояния водных объектов, так как от этого зависит их здоровье, комфортность существования, а в глобальном масштабе – возможность существования жизни на Земле [2-4].

Целью данной работы являлось провести комплексный химико-экологический мониторинг некоторых озер Уповского района.

Были поставлены следующие задачи для достижения данной цели:

- Изучить гидрохимический состав поверхностных вод некоторых озер Упоровского района и факторы, которые влияют на его формирование;
- Определить основные геохимические показатели (рН, электропроводность, ППП) и содержание некоторых тяжелых металлов в исследуемых объектах;
- Провести отбор и пробоподготовку проб воды, колонок донных отложений;
- Провести оценку качества поверхностных вод доступными методами по результатам исследований;
- Проанализировать результаты, полученные в ходе исследования водных объектов Упоровского района.

## **Глава 1. Литературный обзор**

### **1.1. Комплексный мониторинг водных объектов**

Главные проблемы водного хозяйства обусловлены большими антропогенными нагрузками на водные объекты, в первую очередь с

нарушением естественного режима при строительстве гидротехнических сооружений, с загрязнением различными химическими веществами, изъятиями воды навсегда. Человек обеспечивает и удовлетворяет свои потребности в качественном водном ресурсе, заботясь об устойчивости водной экосистемы.

Мониторинг водных ресурсов – это система комплексного отслеживания и непрерывного (текущего) состояния водных объектов, контроль и учет качественных и количественных характеристик во времени, изменения потребительских свойств и система прогноза развития и сохранения в различных режимах использования.

Оценка качества и уровня загрязнения как важного условия для принятия научно обоснованных выводов и решений об эффективности природоохранных мер является объектом мониторинга окружающей природной среды [5].

*Мониторинг водных ресурсов состоит из:*

- Мониторинга в области гидрометеорологии и смежных с ней областях;
- Мониторинга состояния дна и берегов водных объектов, и состояния водоохраных зон;
- Мониторинга подземных вод с учетом данных государственного мониторинга состояния недр;
- Наблюдений за водохозяйственными системами, не только за гидротехническими сооружениями, но и за объемом вод при водопотреблении и водоотведении.

Порядок размещения и количество пунктов наблюдения, а также перечень исследуемых показателей и загрязняющих веществ, сроки проведения наблюдений в основном определяются уровнем развития промышленности и с/х на контролируемой местности.

Система мониторинга является наукоемкой отраслью одного хозяйства. Мониторинг водных объектов содержит мониторинг ДО, подземных и

поверхностных вод (гидрофизический, гидрохимический, гидрологический, гидрометрический, гидрогеологический), а особенно мониторинг берегов, водоохранной зоны и гидробиоты, как динамически взаимосвязанных компонентов водного объекта, которые гидравлически связаны с контролируемыми поверхностными водами.

Необходимо определить научные принципы и методические подходы для информационного интегрирования мониторинга водных объектов.

## **1.2. Краткая характеристика озер, их классификация, источники загрязнения.**

Озеро - это замкнутое углубление суши, заполненное водой и не имеющее непосредственной связи с океаном. Озера характеризуются отсутствием связи с Мировым океаном. Они являются естественными хранилищами воды, рыболовными угодьями. Типы озер различаются по химическому составу вод, происхождению озерной котловины, минерализации, температурному и водному режиму, органическому миру и прочим признакам [6].

К настоящему времени существует много классификаций, основанных на разных принципах и многообразном практическом применении и значении.

*Озера разделяются по четырем признакам:*

- происхождение озерных котловин;
- происхождение водной массы;
- водный режим;
- соленость (количество растворенных веществ).

*По происхождению озерных котловин:*

- Тектонические озерные котловины (при разломах, трещинах и опускания земной коры).
- Вулканические (в кратерах вулканов или в низинах лавовых полей)



- Ледниковые (когда тает ледник)
- Карстовые (из-за провалов, просадок почвы и размыва горных пород (известняки, гипсы, доломиты)).
- Запрудные (завальные, или плотинные) возникают при преграждении русла (долины) реки глыбами пород, при обвалах в горах.

*По происхождению водной массы:*

- Атмосферные (не входят в состав Мирового океана)
- Реликтовые (остаточные) образовавшиеся на территории отступивших морей.

*По водному режиму:*

- Сточные – не имеющие поверхностного и подземного стока, теряющие воду практически только на испарение.
- Бессточные – теряющие воду, кроме испарения, путем поверхностного или подземного стока.

*По минерализации:*

- Пресные озера — соленость не превышает 1‰
- Солончатые — соленость до 24‰.
- Соленые — в пределах 24,7-47‰.
- Минеральные - (47‰).

### **Шесть основных источников загрязнения озер:**

1. *Почвенный сток.* Общая численность загрязняющих веществ, выносимых в водоем с почвенным стоком, в большой степени характеризуются их содержанием в почвах водосбора.

2. *Грунтовый сток.* Загрязнение подземных вод происходит из-за попадания в водоносные пласты сточных вод и жидких отходов промышленных производств, аварийных стоков, утечек из цехов и коммуникаций, стоков с сельскохозяйственных территорий, поступающих в почву и попадающих из нее в грунтовые воды.
3. *Шахтные воды.* Служат источниками больших концентраций металлов, способствующих окислению сульфидов в пиритах до сульфатов, повышая мобильность и растворимость металлов.
4. *Антропогенное поступление.* Антропогенные источники включают сжигание горючего, добычу полезного ископаемого, с/х производство, выбросы промышленных предприятий. Тяжелые металлы попадают в гидросферу путем прямого сброса, а также за счет атмосферных осадков.
5. *Атмосферные осадки и поверхностный сток.* Атмосферные осадки включаются в общую сумму загрязнений и определяются тремя факторами:
  - он тем выше, чем ближе водный объект к источникам выбросов;
  - чем выше средняя глубина водного объекта;
  - чем меньше отношение площади водосбора к поверхности водоема.
6. *Установление стабильного снежного покрова* останавливает поступление тяжелых металлов в реку с поверхностным и почвенным стоком. Когда тает снег, тяжелые металлы осаждаются в нем, переходя сначала в талые воды, а потом в поверхностные водостоки, перемешиваясь с тяжелыми металлами, которые находятся на поверхности почвы, дорожных покрытий и различных сооружений [7-13].

### **1.3. Химический состав природных вод и условия его формирования.**

Образование химического состава вод – это совокупность процессов обмена природных сред (атмосфера, породы, почвы, растительный и животный мир) с химическими веществами поверхностных вод в различных условиях, следовательно, из природных вод извлекаются различные вещества.

Формирование химического состава природных вод – сложный, многогранный процесс, который зависит от комплекса разнообразных факторов, связанных с окружающим водоем ландшафтом и функционированием водных экосистем.

Формирование состава вод делится на главные и второстепенные факторы, а также включающие в себя прямые и косвенные. *Главные* - определяют состав вод, т.е. образуют воды определенного гидрохимического типа (хлоридного, сульфатного и т.д.). *Второстепенные* факторы способствуют образованию в воде компонентов, добавляющие определенному типу воды некоторые особенности, однако, тип воды при этом не изменяется. *Прямыми* называются факторы, которые напрямую влияют на состав воды (почвы, горные породы). *Косвенные* – факторы, функционирующие под воздействием других (прямых) факторов [14,15].

**По характеру воздействия все факторы делятся на:**

- Физико-географические (выветривание, климат, почвенный покров, рельеф);
- Геологические (состав горных пород, тектоническое строение, гидрогеологические условия,);
- Физико-химические (химические свойства элементов, смешение вод и катионный обмен, кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные условия);
- Биологические (деятельность живых организмов и растений);
- Искусственные или антропогенные (деятельность человека).

Характер формирования природных вод напрямую зависит от комбинирования и порядка проявления данных факторов. Их роль неодинакова и для поверхностных, и для подземных вод.

Химический состав природных вод включает в себя многогранный количество растворенных газов, органических соединений и разных минеральных солей. Практически все известные химические элементы растворены в природных водах. Химический состав внутренних вод, на

которые больше всего воздействует человек, зависит не только от дождевых осадков, морфологии флоры и фауны, типа почвы и пород дна водоемов, температуры, но и от длительности воздействия перечисленных факторов [10].

*Химический состав природных вод условно делится на пять групп:*

1. *Главные ионы.* К ним относятся:  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Na^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  и  $K^+$ . Они формируют основу минерального состава.
2. *Растворенные газы.* Эти газы получили наибольшее распространение в поверхностных водах -  $O_2$  и  $CO_2$ , а в подземных –  $H_2S$  и  $CH_4$ . Кроме того, во всех природных водах постоянно присутствует  $N_2$ .
3. *Биогенные вещества.* К ним относятся соединения кремния, азота и фосфора. Азот и фосфор - составная часть тканей живых организмов, в связи с этим они занимают главную роль в развитии жизни в водоемах. Концентрация этих элементов и их режим зависят от интенсивности биохимических и биологических процессов, которые происходят в водоемах.

Азот находится в природных водах в разных неорганических и органических соединений. К неорганическим соединениям относятся  $NH_4^+$ ,  $NO_2^-$  и  $NO_3^-$  ионы. Эти ионы взаимосвязаны, могут переходить друг в друга и поэтому их нужно рассматривать совместно.

Растворенный фосфор в природных водах существует как в неорганических, так и органических соединениях (органический фосфор), в следствие чего последний находится как в коллоидном состоянии, так и в растворенном. Поэтому фосфор находится в воде в виде взвесей органического и неорганического происхождения [10,13-19].

4. *Органическое вещество.* Химический состав органических веществ непрост и отличается от их происхождения. Общее количество органического вещества, содержащегося в воде, определяют по разности между сухим остатком и ППП (с учетом изменения ионного состава воды) или по окисляемости воды.

5. *Микроэлементы (микрокомпоненты)*. Микрокомпоненты – это элементы, среднее содержание которых в водах обычно составляет менее 10 мг/дм<sup>3</sup>. Но такое отнесение компонентов природных вод - абсолютно условно. В некоторых случаях содержание микроэлементов в водах может превышать указанную цифру. Наибольший интерес, с экологической точки зрения, представляют тяжелые металлы. К их числу относят те металлы, плотность которых больше 5 г/см<sup>3</sup>. В основном на количество водных объектов и обитающих в них организмов влияют такие металлы, как никель, кобальт, медь, свинец, цинк и др.

Содержание их в земной коре невелико, следовательно, в водах они содержатся в малых количествах. Но, ряд регионов, в которых залегают руды этих металлов, могут иметь повышенное фоновое содержание. В связи с активной добычей и переработкой этих металлов промышленностью, число их в сточных водах, водоемах и водотоках существенно возрастает в последнее время.

Формы нахождения микроэлементов в растворе многообразны. Они могут находиться в природных водах в виде коллоидов (гидроксиды металлов), взвесей, в форме комплексов, образуемых с гумусовыми и другими органическими кислотами, в виде недиссоциированных молекул, продуктов гидролиза, ионов, свободного иона и т.д. [8,9,13, 20].

#### **1.4. Тяжелые металлы в донных отложениях озер.**

Большой акцент уделен тяжелые металлы (ТМ), поступающим в биосферу в результате человеческой деятельности. К ним относятся свинец, кадмий, ртуть, никель, кобальт, хром, медь, цинк, олово, а также мышьяк и селен (формально селен и мышьяк - неметаллы). Некоторые из этих элементов нужны живым организмам, т. к. присутствуют в составе важных биомолекул.

Большое количество комплексов металлов схожи по характеристикам с органическими лигандами (распределению зарядов в молекуле, геометрическому размеру и др.) к обычным субстратам (гормонам, аминокислотам, нейромедиаторам), в следствии чего происходит связь с соответствующими рецепторами.

Некоторые ТМ могут проявлять высокую токсичность даже в следовых количествах (ртуть, кадмий, свинец).

ТМ поступают в окружающую среду, как в виде естественных процессов (образование аномально обогащенного элементами морского и вулканического аэрозоля, выветривание почв и горных пород и т.п.), так и в виде антропогенных выбросов.

Количество экологического воздействия ТМ можно определить формами их нахождения. После того, как ТМ поступили в окружающую среду они подвергаются разным превращениям с изменением растворимости и валентности [21].

*Основными антропогенными источниками тяжелых металлов являются:*

- топливные установки
- горно-добывающие предприятия
- предприятия черной и цветной металлургии
- гальванические производства
- автотранспорт

В настоящее время антропогенные источники ТМ преобладают над естественными источниками, составляющими более 90% от суммарного количества ТМ в атмосферу [14].

**Железо.** Количество растворенного железа в поверхностной воде – невелико, значительно выше его содержание в водах озер.

Его концентрация подвержена сезонным колебаниям из-за воздействия физико-химических, биохимических и гидрологических факторов (рН, потенциал воды,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , содержание растворенного  $\text{O}_2$ , органических (гумусовых веществ), микрофлора озера, интенсивность грунтового питания,

замедление стока и др.). Поэтому активное накопление железа в донных отложениях происходит летом и осенью.

Можно предположить, что в процессе перехода железа в фульватные и гуматные комплексы осуществляется в процессе взаимодействия в ДО и иловых водах, при образовании структуры гумусовых веществ и их укрупнения [22].

**Марганец.** Марганец является важным питательным элементом для животных и растений. Mn (II) задерживается в водной среде за счет снижения потенциала и pH. Окисление Mn (II) и процессы адсорбции благоприятствуют его накоплению в ДО.

*Его основные источники поступления в поверхностные воды - железомарганцевые руды и минералы, которые содержат марганец, металлургические заводы, шахтные воды, предприятий химической промышленности, сточные воды марганцевых обогатительных фабрик и т.п. В процессе отмирания и разложения гидробионтов, а именно сине-зеленых и диатомовых водорослей, и высших водных растений, в водные объекты поступают большие количества марганца.*

*Главная причина появления Mn в придонных слоях воды - снижение растворенного кислорода. Также не мало важна кислотность водной среды (снижение pH благоприятно влияет на высвобождение Mn из ДО).*

Интенсивность процессов адсорбции на взвешенных частицах, pH среды, окислительно-восстановительная обстановка в водоеме, наличие комплексообразующих веществ, – все это определяет состояние Mn в поверхностных пресных водах [23].

**Медь.** Содержание Cu в земной коре невелико. Устойчивость растворимых медьгуминовых комплексов выше в нейтральной и щелочной области pH. В настоящее время большое внимание уделяется формам существования металлов в поровых водах ДО [24].

Это очень важно в связи с механизмом и путями круговорота микрокомпонентов в экосистемах водоемов. Главный фактор самоочищения

водных объектов от соединений тяжелых металлов - высокая поглотительная способность ДО по отношению к микроэлементам. Но в данных условиях они выступают, как источник вторичного загрязнения, что маловероятно .

*Характерная особенность поведения Си в природных водах -* Возможность сорбироваться взвешенными веществами в качестве ионного обмена с глинистыми минералами, адсорбции на поверхности гидроксидов металлов (Fe, Al, Mn), а также при контакте с гумусовыми и другими высокомолекулярными соединениями на поверхности взвешенных частиц.

**Цинк.** Широко распространен в природе элементов. Zn транспортируется речными водами во взвешенном состоянии, аналогично другим металлам.

Zn чаще всего встречается в виде сульфидов и является халькофильным элементом. В условиях ДО, металл существует только в степени окисления +2. Zn реагирует с ионами  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  и характеризуется высокой миграционной способностью, а также образует прочные комплексы с органическими веществами. Ионы Zn с органическими веществами формируют прочные комплексы.

Насчет форм образования Zn в иловых водах ДО, то одни думают, что он весь закомплексован, а другие, что доминируют свободные ионы.

**Свинец.** Принадлежит к числу малораспространенных элементов. *Источники поступления Pb в поверхностные воды -* растворенный свинец, содержащий минералы, а также сжигание углей, металлургические предприятия, вынос в водоем со сточными водами рудообогатительных фабрик, химические производства и шахты [25-27].

В последние годы большое внимание уделяется на исследование процессов образования минеральных форм металлов в органические (алкилирование). Неорганические соединения Pb, походи на соединения Hg, в ДО водоемов подвергались метилированию с участием микроорганизмов. Мобилизация Pb из ДО, в следствии процессов метилирования является большой опасностью для водной биоты. Большой вклад в адсорбционные



процессы превносит органическое вещество (ОВ), входящее в состав взвешенных частиц.

Они легко поглощаются не только гидроксидами металлов, но и глинистыми частицами. В природных системах Pb может существовать, не только в свободной ионной форме, но и в виде закомплексованных или гидролизированных форм.

pH, концентрация и тип, комплексообразующего лиганда, основная катионная составляющая, величина констант стабильности водных комплексов Pb-лиганд - важные факторы, контролирующие распределение форм Pb.

**Никель.** *Наиболее серьезные источники загрязнения Ni* - сточные воды цехов никелирования, никелевых обогатительных фабрик и заводов синтетического каучука. Ni - канцерогенный элемент. Большие концентрации никеля содержатся там, где залегают никельсодержащие горные породы и где находятся сульфидные месторождения. Наиболее характерная степень окисления никеля - +2.

При распаде растительных и животных организмов попадает в воду. Большие выбросы никеля появляются по средствам сжигания ископаемого топлива. Соединения никеля образуются в растворенном, взвешенном и коллоидном состоянии в поверхностных водах, его соотношение меняется в зависимости от состава воды, значений pH и температуры [26,28-30].

**Кадмий.** Cd - типичный рассеянный элемент. *Один из источников его поступления в воду* - процесс выщелачивания из полиметаллических и медных руд, из-за разложения водных организмов, которые способны его накапливать и из почв. Соединения кадмия вносятся в водоемы со сточными водами свинцово-цинковых заводов, гальванического производства, ряда химических предприятий (производство серной кислоты), рудо-обогатительных фабрик, но и с шахтными водами. В результате хозяйственной деятельности в поверхностные воды вносятся большие количества Cd. Растворенные формы кадмия образуют минеральные и органо-минеральные комплексы в природных водах.

Характерная степень окисления Cd - +2. В основном доминируют свободные (незакомплексованные) ионы. Незакомплексованная форма Cd<sup>+2</sup> является доминантным в данных условиях является. Cd может создавать прочные комплексы с ионами органических кислот, а именно фульвинного и гуминового ряда [31].

Сорбированные соединения - главная взвешенная форма кадмия. Большое количество кадмия мигрирует в составе клеток гидробионтов.

**Кобальт.** Концентрации Co характеризуются невысокими показателями в природных водах. Кобальт - биологически активный металл, который содержится в организме животных и растений. Он играет активную роль в физиологических процессах жизнедеятельности (дыхание интенсивность фотосинтеза, водный обмен) в небольших количествах. Связывание кобальта с ДО водоемов обуславливается максимальной прочностью, что характеризует их низкую подвижность. *Опасный источник их поступления* - сточные воды металлургических, нефтеперерабатывающих, металлообрабатывающих, химических производств и др [32-34].

Основные формы соединений кобальта содержатся в растворенном и взвешенном состоянии. Разновидности между этими двумя состояниями могут быть, из-за изменений температуры, pH и состава раствора. В растворенном состоянии, кобальт содержится в виде органических комплексов [35].

### **1.5. Источники поступления тяжелых металлов в водные объекты**

Системный подход к изучению качества воды водных объектов предусматривает рассмотрение их как открытые системы, в которых происходит обмен энергией и веществом с окружающей средой [41]. Степень чистоты поверхностных вод - важный показатель качества среды обитания [42]. Одна из наиболее актуальных проблем - загрязнение водной среды ТМ,

обусловленное возрастающей техногенной нагрузкой на природные системы [37]. Металл-токсикант, попадая в водоем или реку, распределяется между компонентами этой водной экосистемы [42].

*Две группы факторов, определяющих качество поверхностных вод:*

- аллохтонные (поступают извне водного объекта) источники загрязнения и внутриводоемные процессы, включающие в себя процессы самоочищения.
- автохтонные (порожденные в самом водном объекте) источники загрязнения [41].

Породы (магматические и осадные) и породообразующие минералы - *основной природный источник тяжелых металлов (ТМ)*. Минералы ТМ включены в массу горных пород, в виде вкраплений высокодисперсных частиц. Множество элементов поступают в биосферу с космической и метеоритной пылью, горячими источниками, газовыми струями, с вулканическими газами, вулканическими извержениями, кислотными дождями [44].

Аллохтонные источники антропогенного происхождения вносят большой вклад в загрязнение водных объектов. Особо важные из них - выпуски сточных вод промышленных предприятий, транспортные источники загрязнения, городских сточных вод и поверхностный сток с загрязненной местности [36].

*Основной источник поступления ТМ в донные отложения* - взвешенные вещества, на котором сорбируются тяжелые металлы, попавшие в водный объект через различные источники загрязнения. Различные водоемы - это коллекторы ТМ, поступающие с водосбора вместе с эрозийным смывом почв, поверхностным, почвенным и грунтовым стоком, возвратных оросительных вод и сточных вод промышленных, коммунальных и с/х предприятий [43].

*К числу промышленных источников загрязнения биосферы ТМ* относится машиностроение (никелирования, гальванические ванны меднения и т.д.), заводы по переработке аккумуляторных батарей, автомобильный транспорт, предприятия черной и цветной металлургии (промышленные стоки,

загрязняющие поверхностные воды, аэрозольные выбросы, загрязняющие атмосферу) [45].

Очень важное значение имеют сведения о распространении ТМ между отдельными компонентами экосистемы. Надежные данные могут быть получены при использовании современных методов аналитической химии, позволяющие определить содержание ТМ на уровне фоновых концентраций [46]. Значительное количество природных и техногенных факторов создает немногочисленные трудности при изучении круговорота ТМ, существующих в природных водах (ПВ) и ДО в разных химических формах.

## **Глава 2. Экспериментальная часть**

### ***2.1. Аппаратура***

Определение рН воды, карбонат- и гидрокарбонат-ионов, водных вытяжек ДО, использовался «Анион 4100» (рис.2.1.а). А удельную электропроводность воды и водных вытяжек ДО измеряли с помощью кондуктометра «Анион 4120» (рис.2.1. б).



Рис. 2.1. рН-метр Анион 4100 (а) и кондуктометр Анион 4120 (б)

Для определения содержания цинка, меди, свинца, кадмия, кобальта, никеля в воде, водной и кислотной вытяжек ДО использовался атомно-абсорбционный спектрофотометр с пламенной и электротермической атомизацией пробы «ContrAA700» (рис. 2.2.)



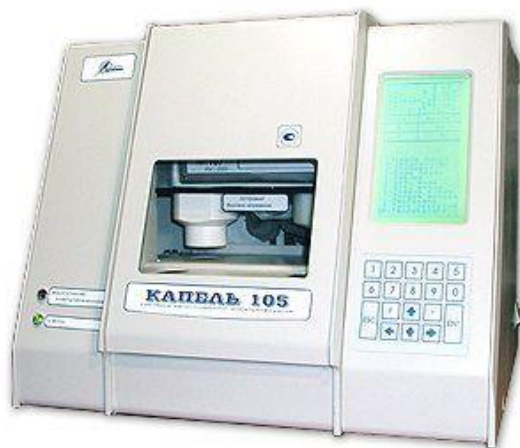
Рис. 2.2. Атомно-абсорбционный спектрофотометр с пламенной и электротермической атомизацией пробы «ContrAA700»

Для фотометрического определения фосфора в воде и кислотных вытяжках, турбидиметрического определения сульфат-ионов был использован фотоэлектрический фотометр «ЗОМЗ» (рис. 2.3.)



Рис. 2.3. Фотоэлектрический фотометр «ЗОМЗ»

Для определения анионного и катионного состава вод применялись ионный хроматограф «Dionex ICS 2100» и «Капель 105» - прибор высокоэффективного капиллярного электрофореза с УФ фотометрическим детектором соответственно (рис. 2.4.).



а



б

Рис. 2.4. «Капель 105» (а) и ионный хроматограф «Dionex ICS 2100» (б)

## ***2.2. Приготовление растворов***

### **2.2.1. Приготовление растворов для атомно-абсорбционного определения металлов на атомно-абсорбционном спектрофотометре с пламенной и электротермической атомизацией пробы «ContrAA700»**

- 1. Приготовление рабочего раствора свинца.** Рабочий раствор свинца с концентрацией  $100 \text{ мг/дм}^3$  готовят из основного стандартного раствора ГСО. Две ампулы основного раствора ГСО с концентрацией свинца  $0,5 \text{ мг/см}^3$  вскрывают и выливают в сухую пробирку вместимостью  $20 \text{ см}^3$ . В мерную колбу вместимостью  $50 \text{ см}^3$  отбирают  $10 \text{ см}^3$  основного раствора, добавляют  $1 \text{ М}$  азотную кислоту и доводят объем раствора до  $50 \text{ см}^3$ . Полученный раствор с концентрацией свинца  $100 \text{ мг/дм}^3$  используют для приготовления калибровочных растворов.
- 2. Приготовление рабочего раствора меди для атомно-абсорбционного определения металлов.**  $5 \text{ см}^3$  ГСО 6071-91 помещают в мерную колбу вместимостью  $50 \text{ см}^3$ , доводят до метки подкисленным дистиллятом.  $1 \text{ см}^3$  полученного раствора содержит  $0,1 \text{ мг}$  меди. Раствор хранят в полиэтиленовый контейнер не более одного года.
- 3. Приготовление рабочего раствора никеля.** Рабочий раствор никеля с концентрацией  $100 \text{ мг/дм}^3$  готовят из основного стандартного раствора ГСО. Две ампулы основного раствора ГСО с концентрацией никеля  $0,5 \text{ мг/см}^3$  вскрывают и выливают в сухую пробирку вместимостью  $20 \text{ см}^3$ . В мерную колбу вместимостью  $50 \text{ см}^3$  отбирают  $10 \text{ см}^3$  основного раствора, добавляют  $1 \text{ М}$  азотную кислоту и доводят объем раствора до  $50 \text{ см}^3$ . Полученный раствор с концентрацией никеля  $100 \text{ мг/дм}^3$  используют для приготовления калибровочных растворов.
- 4. Приготовление рабочего раствора кадмия.**  $1 \text{ см}^3$  ГСО 6071-91 помещают в мерную колбу вместимостью  $100 \text{ см}^3$ , доводят до метки подкисленным дистиллятом.  $1 \text{ см}^3$  полученного раствора содержит  $0,1 \text{ мг}$  кадмия. Раствор хранят в полиэтиленовом контейнере.
- 5. Приготовление рабочего раствора кобальта.** Рабочий раствор кобальта с концентрацией  $100 \text{ мг/дм}^3$  готовят из основного стандартного раствора ГСО.

Две ампулы основного раствора ГСО с концентрацией кобальта 0,5 мг/см<sup>3</sup> вскрывают и выливают в сухую пробирку вместимостью 20 см<sup>3</sup>. В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> отбирают 10 см<sup>3</sup> основного раствора, добавляют 1М азотную кислоту и доводят объем раствора до 100 см<sup>3</sup>. Полученный раствор с концентрацией кобальта 100 мг/дм<sup>3</sup> используют для приготовления калибровочных растворов.

6. **Приготовление рабочего раствора цинка.** Рабочий раствор цинка с концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup> готовят из основного стандартного раствора. Одну ампулу раствора ГСО с концентрацией цинка 2,5 мг/см<sup>3</sup> вскрывают и выливают в сухую пробирку вместимостью 10 см<sup>3</sup>. В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> отбирают 2 см<sup>3</sup> основного раствора, добавляют 1М азотную кислоту и доводят объем раствора до 50 см<sup>3</sup>. Полученный раствор с концентрацией цинка 100 мг/дм<sup>3</sup> используют для приготовления калибровочных растворов (табл. 2.1.).

**Таблица 2.1. Приготовление калибровочных растворов.**

Металл	Рабочий раствор, см <sup>3</sup>				
		Калибровочный раствор, мг/дм <sup>3</sup>			
Медь	од	0,4	1,0	5,0	10,0
	0,1	0,4	1,0	5,0	10,0
Кадмий	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0
	0,1	0,2	0,5	1,0	2,0
Свинец	од	1,0	2,0	5,0	10,0
	0,1	1,0	2,0	5,0	10,0
Никель	од	1,0	2,0	5,0	10,0
	0,1	1,0	2,0	5,0	10,0
Цинк	0,1	1,0	2,0	4,0	5,0
	0,1	1,0	2,0	4,0	5,0
Кобальт	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0
	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0

**Приготовление калибровочных растворов цинка, меди, кобальта, никеля, свинца, кадмия.** Калибровочные растворы цинка, меди, кобальта, никеля, свинца и кадмия готовят с добавлением к указанным в таблице



количеством рабочего раствора 1М азотной кислоты, дополнив объем раствора до 100 см<sup>3</sup>. Готовят в день проведения анализа.

Градуировочные графики строят в координатах зависимости оптической плотности (абсорбции) (А) от концентрации калибровочного раствора (С).

### **2.2.2. Приготовление растворов для фотометрического определения фосфора (в соответствии с ГОСТ Р 54650-2011)**

### **2.2.3. Приготовление растворов для титриметрического определения кальция и магния.**

1. *Приготовление раствора трилона Б с концентрацией 0,02 моль/дм<sup>3</sup> эквивалента.* 3,72 г трилона Б растворяют в 1дм<sup>3</sup> дистиллированной воды. Точную концентрацию раствора устанавливают по стандартному раствору хлорида цинка. Раствор хранят в полиэтиленовой посуде, проверяют его концентрацию не реже 1 раза в месяц.
2. *Буферный раствор NH<sub>4</sub>Cl+NH<sub>4</sub>OH.* 7,0 г хлорида аммония растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup> в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и добавляют 75 см<sup>3</sup> концентрированного раствора аммиака. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Буферный раствор хранят в стеклянной или полиэтиленовой посуде не более 2 месяцев.
3. *Гидроксид натрия с концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup>.* 40 г гидроксида натрия растворяют в мерной колбе вместимостью 500 см<sup>3</sup> и раствор до метки доводят дистиллированной водой.
4. *Раствор сульфида натрия.* 2 г сульфида натрия растворяют в 50см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Хранят в плотно закрытой полиэтиленовой посуде не более недели.
5. *Раствор гидрохлорида гидроксиламина.* 5 г гидрохлорида гидроксиламина растворяют в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Хранят не более 2 месяцев.

6. *Индикатор эриохром черный Т*. Растереть в ступке 0,25 г эриохрома черного Т с 50 г хлорида натрия. Хранят в склянке из темного стекла.
7. *Индикатор мурексид*. 0,5 г мурексида растереть с 100 г хлорида натрия. Хранят в склянке из темного стекла [43].

#### **2.2.4. Приготовление растворов для турбидиметрического определения сульфатов (в соответствии с ГОСТ 4389-72)**

#### **2.2.5. Приготовление растворов для титриметрического определения хлоридов (в соответствии с ГОСТ 4245-72).**

1. *Приготовление 10% раствора нитрата серебра*. 10 г  $\text{AgNO}_3$  растворяют в 90  $\text{см}^3$  дистиллированной воды и добавляют 1-2 капли концентрированной азотной кислоты.
2. *Приготовление титрованного раствора хлорида натрия*. 0,8245 г химически чистого  $\text{NaCl}$ , высушенного при 105  $^\circ\text{C}$ , растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1  $\text{дм}^3$ . 1  $\text{см}^3$  раствора содержит 0,5 мг  $\text{Cl}^-$ .
3. *Приготовление титрованного раствора нитрата серебра*. 2,40 г химически чистого  $\text{AgNO}_3$  растворяют в дистиллированной воде и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1  $\text{дм}^3$ . 1  $\text{см}^3$  раствора эквивалентен 0,5 мг  $\text{Cl}^-$ . Раствор хранят в склянке из темного стекла.
4. *Приготовление 5% раствора хромата калия*. 50 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  растворяют в небольшом объеме дистиллированной воды и доводят объем раствора дистиллированной водой до 1  $\text{дм}^3$ .

#### **2.2.6. Приготовление растворов для потенциметрического определения гидрокарбонатов и карбонатов (на основе РД.52.24.493-95)**

#### **2.2.7. Приготовление растворов для титриметрического определения перманганатной окисляемости (на основе НДП 10.1;2.27-96).**

## **2.2.8. Приготовление растворов для метода жидкостной хроматографии.**

*1. Приготовление калибровочных растворов (бромидов, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов) для определения анионов методом жидкостной хроматографии.*

Готовились в соответствии с ISO 10304-1:2007. Качество воды. Определение содержания растворенных анионов методом жидкостной ионообменной хроматографии. Часть 1. Определение содержания бромидом, хлоридов, фторидов, нитратов, нитритов, фосфатов и сульфатов.

## **2.2.9. Приготовление растворов для метода капиллярного электрофореза.**

*1. Раствор гидроксида натрия, малярная концентрация 0,5 моль/дм<sup>3</sup>.*

В 50-60 см<sup>3</sup> дистиллированной воды растворяют 2 г гидроксида натрия. По окончании растворения растворяют дистиллированной водой до объема 100 см<sup>3</sup>. Срок хранения в сосуде из полиэтилена с плотно-завинчивающейся крышкой – 2 месяца. Раствор используют для промывки капилляров.

*2. Раствор соляной кислоты, молярная концентрация 1 моль/дм<sup>3</sup>.*

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают 8,3 см<sup>3</sup> соляной кислоты, а затем разбавляют дистиллированной водой до 100 см<sup>3</sup> и перемешивают. Срок хранения не ограничен. Раствор используют для промывки капилляра.

*3. Раствор бензимидазола, молярная концентрация 40 ммоль/дм<sup>3</sup>.*

В мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> помещают навеску 0,4726 г бензимидазола и приблизительно 50 см<sup>3</sup> воды, выдерживают на кипящей водяной бане до полного растворения, затем доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Срок хранения раствора при комнатной температуре – 3 месяца. При пониженной температуре бензимидазол может выпадать в осадок. В этом случае перед использованием раствор рекомендуется слегка подогреть, пометить на водяную баню.

*4. Раствор винной кислоты, молярная концентрация 20 ммоль/дм<sup>3</sup>.*

В мерную колбу вместимостью 25 см<sup>3</sup> помещают навеску 0,0752 г безводной винной кислоты, растворяют в дистиллированной воде и доводят до метки дистиллированной водой, срок хранения раствора – 1 день.

5. *Раствор 18-Крауна-6, молярная концентрация 10 ммоль/дм<sup>3</sup>.*

В мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают 0,132 г 18-Крауна-6, растворяют в дистиллированной воде и разбавляют дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора в сосуде из полиэтилена в холодильнике при 4-6 °С – 3 месяца.

6. *Рабочий буферный раствор (ведущий электролит).*

В сухом сосуде смешивают 5 см<sup>3</sup> раствора бензимидазола (пункт 3), 2 см<sup>3</sup> винной кислоты (пункт 4), 2 см<sup>3</sup> раствора 18-Крауна-6 (пункт 5) и 1 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Сразу после смешивания раствор фильтруют через целлюлозно-ацетатный фильтр в сухой сосуд с завинчивающейся крышкой. Приготовленный раствор содержит 20 ммоль/дм<sup>3</sup> бензимидазола, 4 ммоль на дм<sup>3</sup> винной кислоты и 2,0 ммоль/дм<sup>3</sup> 18-Крауна-6. Срок хранения раствора – 1 день.

### **2.3. Методика пробоподготовки донных отложений.**

#### **2.3.1. Приготовление водных и кислотных вытяжек ДО.**

Приготовление водных и кислотных вытяжек донных отложений проводят согласно ГОСТу 26423-85.

#### **2.3.2. Озоление водных вытяжек.**

Образцы ДО помещают в тигли, доводят до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105 °С. По результатам определяют массу сухого вещества. После этого пробу озоляют в муфельной печи до постоянной массы при температуре 550 °С.

Потери при прокаливании (ППП) вычисляют после взвешивания тиглей с золой, предварительно охлажденных в эксикаторе:

$$\text{ППП} = 100\% - \frac{m_{\text{зола}} \cdot 100\%}{m_{\text{а.с.}}}$$

Где:  $m_{\text{зола}}$  – масса золы после муфеля,

$m_{\text{а.с.}}$  – абсолютно сухая масса, после сушильного шкафа.

К золе добавляют 10 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора азотной кислоты и выдерживают на водяной бане в течении 1 часа (либо оставляют на сутки), охлаждают и отфильтровывают в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>.

Доводят полученный раствор дистиллированной водой до метки.

## 2.4. Методики определения

### 2.4.1. Методика определения металлов Cu, Pb, Ni, Zn, Co и Cd, в воде и золе донных отложений методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Атомно-абсорбционный анализ, который основан на свойстве атомов металлов поглощать в основном состоянии свет, определенных длин волн, который они испускают в возбужденном состоянии. Резонансную линию получают от лампы с полым катодом, который изготовлен из определяемого элемента.

В атомно-абсорбционной спектроскопии, так же, как и в молекулярной, действует закон Ламберта-Бугера-Бера:

$$A = k \cdot c$$

где:  $A$  – величина, которая характеризует поглощение света (оптическая плотность, абсорбция);  $k$  – коэффициент поглощения;  $c$  – концентрация определяемого элемента, мг/дм<sup>3</sup>.

Величина поглощения пропорциональна содержанию определяемых элементов, на чем и основано их количественное определение.

*Проведение измерений.* Для построения градуировочного графика нужно поместить в атомизатор калибровочные растворы в порядке возрастания концентрации анализируемого элемента, затем регистрируют соответствующие им показания прибора. После этого проанализировать

кислотные экстракты полученные при обработке пробы образца минеральной кислотой, и измеряют аналитический сигнал.

По градуировочному графику находят концентрацию металла, мг/дм<sup>3</sup>.  
Процентное содержание металла находят по формуле:

$$\omega, (\%) = (C_{\text{Me}} \cdot V_{\text{м.к.}}) / 10^4$$

где:  $C_{\text{Me}}$  – концентрация металла, мг/дм<sup>3</sup>,

$V_{\text{м.к.}}$  – объем мерной колбы, см<sup>3</sup>.

#### **2.4.2. Определение фосфора фотометрическим методом (в соответствии с ГОСТ Р 54650-2011).**

#### **2.4.3. Определение кальция и магния титриметрическим методом.**

*Сущность метода.* Определение основано на использовании титрованных растворов комплексонов, образующиеся с ионами металлов прочные внутрикомплексные соединения.

Для определения использовался эриохром черный Т и мурексид. Для устранения влияния мешающих ионов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) испытуемый раствор разбавляют дистиллированной водой, которая не содержит этих ионов, и добавляют растворы гидрохлорида гидроксиламина и сульфида натрия.

*Выполнение измерений.*

- 1. Определение суммы кальция и магния.* К пробе, объемом 50-100 см<sup>3</sup>, добавляют 5 см<sup>3</sup> буфера, индикатор эриохром черный Т на шпателе. Сразу титруют трилоном Б при перемешивании до перехода окраски от винно-красной к синей.
- 2. Определение кальция.* К пробе объемом 50-100 см<sup>3</sup> добавляют 2 см<sup>3</sup> NaOH (2н) и индикатора мурексид на шпателе. Титруют трилоном Б до перехода окраски из красной в фиолетовую. Окраску раствора сравнивают с цветом перетитрованного раствора

**Содержание кальция рассчитывают по формуле:**

$$C_{Ca^{2+}} = \frac{C_{Тр} \cdot V'_{Тр} \cdot 20,04 \cdot 1000}{V_{пробы}}$$

где:  $C_{Ca^{2+}}$  – концентрация ионов кальция, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{Тр}$  – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль/дм<sup>3</sup>;  $V'_{Тр}$  – объем трилона Б, пошедший на титрование с мурексидом (определение 2), см<sup>3</sup>; 20,04 – масса эквивалента иона кальция;  $V_{пробы}$  – объем пробы, взятый для анализа, см<sup>3</sup>.

**Содержание магния рассчитывают по формуле:**

$$C_{Mg^{2+}} = \frac{C_{Тр} \cdot (V_{Тр} - V'_{Тр}) \cdot 12,15 \cdot 1000}{V_{пробы}}$$

где:  $C_{Mg^{2+}}$  – концентрация ионов кальция, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{Тр}$  – молярная концентрация эквивалента трилона Б, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_{Тр}$  – объем трилона Б, пошедший на титрование с эриохромом четным Т (определение 1), см<sup>3</sup>;  $V'_{Тр}$  – объем трилона Б, пошедший на титрование с мурексидом (определение 2), см<sup>3</sup>; 12,15 – масса эквивалента иона магния;  $V_{пробы}$  – объем пробы, взятый для анализа, см<sup>3</sup> [43].

**2.4.4. Определение сульфатов турбидиметрическим методом (в соответствии с ГОСТ 4389-72).**

**2.4.5. Определение хлоридов титриметрическим методом (в соответствии с ГОСТ 4245-72).**

*Метод основан на осаждении хлорид-иона в нейтральной или слабощелочной среде  $AgNO_3$  в присутствии  $K_2CrO_4$  в качестве индикатора. После того, как  $AgNO_3$  осаждается, то в точке эквивалентности образуется  $Ag_2CrO_4$ , при этом желтая окраска переходит в оранжево-желтую. Точность метода 1-3 мг/дм<sup>3</sup>.*

*Качественное определение.* В колориметрическую пробирку наливают 5 см<sup>3</sup> воды и добавляют 3 капли 10 % раствора AgNO<sub>3</sub>. Примерное содержание хлорид иона определяют по осадку или мути в соответствии с требованиями таблицы:

Характеристика осадка или мути	Ориентировочное содержание Cl <sup>-</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	Рекомендуемый объем пробы, см <sup>3</sup>
Слабая муть	1 – 10	100
Сильная муть	10 – 50	100
Плавающие хлопья	50 – 100	100
Оседающие хлопья	100 – 250	100
Белые объемистый осадок	250 – 800 или более 800	50

Если объем пробы меньше 100 см<sup>3</sup>, то ее разбавляют до 100 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. Проба должна иметь величину рН 6-10, в противном случае доводят рН до этих значений с помощью раствора HNO<sub>3</sub> 0,1 моль/дм<sup>3</sup> или 0,4% раствора NaOH по универсальной индикаторной бумаге. Добавляют 1 см<sup>3</sup> раствора K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и при непрерывном перемешивании медленно титруют из бюретки рабочим раствором AgNO<sub>3</sub>. При содержании хлоридов 50 мг/дм<sup>3</sup> и менее для титрования используют нитрата серебра с концентрацией 0,02 моль /дм<sup>3</sup>, более 50 мг/дм<sup>3</sup> – 0,05 моль/дм<sup>3</sup> эквивалента.

При титровании, в начале, появляется белый осадок AgCl. При приближении к концу титрования возникает оранжевая окраска, скорость исчезновения которой замедляется по мере титрования. Конец титрования определяют, по не исчезающей при перемешивании оранжевой окраски, появляющейся от одной капли раствора AgNO<sub>3</sub>. Для установления конечной точки титрования целесообразно использовать “свидетель”, в качестве которого используют недотитрованную пробу приблизительно с таким же содержанием хлоридов, как и в анализируемой пробе.

Повторяют титрование, если расхождение между параллельными титрованиями не более 0,05 см<sup>3</sup> при объеме AgNO<sub>3</sub> до 5 см<sup>3</sup> и не более 0.1 см<sup>3</sup> при объеме нитрата серебра более 5 см<sup>3</sup>, за результат принимают среднее



значение объема раствора  $\text{AgNO}_3$ . В противном случае повторяют титрование до получения допустимого расхождения результатов.

Одновременно с титрованием анализируемых проб для учета индикаторной ошибки выполняют титрование холостой пробы – 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды.

Массовую концентрацию хлоридов в анализируемой пробе воды находят по формуле:

$$C_{Cl} = \frac{C \cdot V \cdot 1000 \cdot 35,45}{V_{\text{пробы}}}$$

где:  $C_{Cl}$  – концентрация хлоридов в анализируемой пробе, мг/дм<sup>3</sup>;  $C$  – концентрация раствора нитрата серебра, моль/дм<sup>3</sup> эквивалента;  $V$  – объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование, см<sup>3</sup>; 35,45 – масса эквивалента хлорид-иона, г/моль;  $V_{\text{пробы}}$  – объем пробы, взятый на титрование, см<sup>3</sup> [47].

#### **2.4.6. Определение гидрокарбонатов и карбонатов потенциометрическим методом (на основе РД.52.24.493-95).**

#### **2.4.7. Определение перманганатной окисляемости титриметрическим методом (на основе НДП 10.1;2.27-96).**

#### **2.4.8. Определение анионов методом жидкостной хроматографии.**

Проводится в соответствии с ISO 10304-1:2007 [47].

#### **2.4.9. Определение катионов методом капиллярного электрофореза (в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4. 157-99)**

Метод применяется для определения массовой концентрации катионов, основан на их миграции и разделении под действием электрического поля вследствие их различной электрофоретической подвижности. Идентификацию и количественное определение анализируемых катионов

проводят косвенным методом, регистрируя ультрафиолетовое поглощение при длине волны 267 нм [48].

#### **2.4.10. Определение рН и УЭП в воде и водной вытяжке донных отложений**

Измерение рН воды осуществляется потенциометрическим, а электропроводности – кондуктометрическим методом с помощью соответствующих приборов – рН-метров (иономеров) и кондуктометров. Проводится в соответствии с ГОСТ 26423–11 [49].

### **2.5. Математическая обработка результатов.**

Чтобы оценить величину случайной погрешности при обработке полученных данных нужно определить значение относительного стандартного отклонения и доверительного интервала измеряемой величины при доверительной вероятности 0,95.

Относительное стандартное отклонение  $S_r$  используется для характеристики рассеяния результатов в выборочной совокупности:

$$S_r = \frac{S_x}{\bar{x}}$$

где:  $S_x$  – стандартное отклонение и рассчитывается по формуле:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

где:  $n$  – число измерений.

Доверительный интервал  $\varepsilon$  - это интервал значений измеряемой величины, в который, при имеющейся выборке в  $n$  результатов с заданной вероятностью, попадают результаты химического анализа.

Доверительный интервал  $\varepsilon_{\alpha, K}$  рассчитывают по формуле:

$$\varepsilon_{\alpha, K} = \frac{t_{\alpha, K} \cdot S_x}{\sqrt{n}}$$

где:  $t_{\alpha, K}$  - коэффициент нормальных отклонений ( коэффициент Стьюдента),  
где  $\alpha$  – доверительная вероятность,  $K$  – число степеней свободы.

В общем случае граница доверительного интервала при выбранной доверительной вероятности выражается неравенством:  $x \pm \varepsilon_{\alpha}$ .

### Глава 3. Результаты эксперимента и обсуждение

## **Выводы**

Анализ основных геохимических показателей (рН, электропроводность, ППП) выявил, что озера значительно различаются по химическому составу, минерализации и степени биогенной и антропогенной нагрузки. Это можно объяснить сезонными внутриводоемными процессами и геохимическими особенностями водосборной площади.

В водах исследуемых озер концентрация меди, никеля и цинка в несколько раз превышает ПДК для этих элементов в период половодья (май), что свидетельствует о загрязнении озер. Только содержание свинца не превышает ПДК в этих озерах.

Проведение послойного геохимического анализа донных отложений показало, что до глубины 20 см в оз. Б.Коклягино содержание органического вещества изменялось равномерно. В верхних 20 см донных отложений произошел резкий рост содержания ОВ к поверхности. Столь резкое возрастание ОВ в донных отложениях свидетельствует о быстрой эвтрофикации озер, что может быть связано с изменением климатических условий (сухо и тепло) или возросшей антропогенной нагрузкой.

## Список литературы

1. 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, с.51-59.
2. Липунов И.Н. Основы химии и микробиологии природных и сточных вод. - Изд-во Урал.гос.лесотехн.акад.- Екатеринбург, 1995 - 212 с.
3. О.П. Оксийук, В.Н. Жукинский, Л.П. Брагинский и др. Комплексная экологическая классификация качества вод суши // Гидробиол. журн. 1993, том 29, №4, с. 62-76.
4. Экологическое состояние территории России. Под ред. Ушакова С.А., Каца Я.Г. - М.: Академия, 2004 - 128 с.
5. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия. М.: Логос, 2000 – 627с.
6. Никаноров А.М. Гидрохимия. Л.: Гидрометеиздат, 1989 - 351 с.
7. Богословский Б.Е. Озероведение. Изд-во Московского ун-та, 1960.
8. Справочник по гидрохимии. Под ред. А.М. Никанорова. Л.: Гидрометеиздат, 1989 - 391 с.
9. В.И.Манихин, А.М. Никаноров. Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем. – Спб.: Гидрометеиздат, 2001.
- 10.Кирпичникова Н.В. Исследование неконтролируемых источников загрязнения водных объектов: Автореф. дис. к.т.н. – М., 1992, с.22-26.
- 11.Давыдова С.Л., Тагасов В.И. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века. – М.: РУДН, 2002 – 140 с.
- 12.В.И.Сметанин. Восстановление и очистка водных объектов.– М.: КолосС, 2003 – 157 с.
- 13.Кочарян А.Г., Веницианов Е.В., Сафронова Н.С., Серенькая Е.П. Сезонные изменения форм нахождения металлов в водах и донных отложениях Куйбышевского водохранилища. // Водные ресурсы, 2003, том 30, №4, с. 443-451.

14. М.Я. Прыткова. Научные основы и методы восстановления озерных экосистем при разных видах антропогенного воздействия.— Спб.: Наука, 2002 – 148 с.
15. Никаноров А.М., Посохов Е.В. Гидрохимия./Учебное пособие.- Л.: Гидрометеиздат, 1985 - 232 с.
16. Никаноров А. М. Гидрохимия. - Спб.: Гидрометеиздат, 2001.
17. Моисеенко Т.И. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. – М.: Наука, 2006 – 261 с.
18. Бокрис Дж.О.М. Химия окружающей среды. М.: Химиздат, 1982 - 672с.
19. Линник П.Н., Набиванец Б.И., Калабина Л.В. Физико-химические основы биотестирования металлов в природных водах //Методы биоиндикации и биотестирования природных вод: Сб. ст. /Под ред. В.А.Брызгалю, Т.А.Хоружей. Вып.2. Л.: Гидрометеиздат, 1987. с 84-105.
20. Ладожское озеро: прошлое, настоящее, будущее. /Под ред. В.А.Румянцевы, В.Г.Драбковой. Спб.: Наука, 2002 -65 с.
21. Assessment of Heavy Metals in Sediments of the River Ravi, Pakistan/ A.Rauf , M. Javed, M. Ubaidullah et al.// International Journal of Agriculture & Biology, 2009 г., №11, 197-200 p.
22. Effect of Cassava Processing Mill Effluent on Physical and Chemical Properties of soils in Abraka and Environs, Delta State, Nigeria/ Osakwe S.A. Department of Chemistry, Delta State of University, Abraka. Delta, State, NIGERIA, 2012
23. Impact of Sediment Resuspension Events on the Availability of Heavy Metals in Freshwater Sediments/Michael R. Eggleston, Albion College, 2012
24. Role of Sediment Resuspension in the Remobilization of Particulate-Phase Metals from Coastal Sediments /LINDA H. KALNEJAIS, WILLIAM R. MARTIN, RICHARD P. SIGNELL, AND MICHAEL H. BOTHNER, 2007
25. Карнаухова Г.А. Геохимический состав воды и донных отложений Братского водохранилища. // Геохимия, 1999, №1, с. 51-56.

26. Веницианов Е.В., Лепихин А.П. Физико-химические основы моделирования миграции и трансформации тяжелых металлов в природных водах. Екатеринбург: Изд-во РосНИИВХ, 2002 - 236 с.
27. Моисеенко Т.И. Методологические подходы к нормированию антропогенных нагрузок на водоемы Субарктики (на примере Кольского севера) // Проблемы химического и биологического мониторинга экологического состояния водных объектов Кольского севера: Сб. ст. / Под ред. Т.И. Моисеенко, Ф.Д. Яковлева. Апатиты, 1995. с. 7-23.
28. Бурдин К.С. Основы биологического мониторинга. М.: Изд-во МГУ, 1985 – 158 с.
29. Никаноров А.М., Жулидов А.В., Покаржевский А.Д. Биомониторинг тяжелых металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеиздат, 1985. 144 с.
30. Алекин О.А. Основы гидрохимии: учеб. пособие. Л.: Гидрометеиздат, 1970. - 44 с.
31. Никаноров А.М., Жулидов А.В. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеиздат, 1991. 311 с.
32. Нахшина Е.П., Белоконь В.Н. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях водохранилищ Днепра. I. Марганец. // Гидробиол. журн. 1990. Т 26. №1. С. 76-81.
33. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высшая школа 1988. 328 с.
34. Гапеева М.В., Законов В.В., Гапеев А.А. Локализация и распределение тяжелых металлов в донных отложениях водохранилищ верхней Волги. // Водные ресурсы, 1997, том 24, №2, с. 174-180.
35. Комплексная экологическая классификация качества вод суши/ О.П. Окснюк, В.Н. Жукинский, Л.П. Брагинский и др. // Гидробиол. журн. 1993. Т.29. №4. С.62-76.
36. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПД) и ориентировочных безопасных уровней воздействия

- (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. М.: Изд-во ВНИРО, 1999.- 304 с.
37. Гидрохимия Ангары и водохранилищ ангарского каскада/ Карнаухова Г.А. // Водные ресурсы, 2008. Том 35, №1. с. 72-80.
38. Денисова А.И., Нахшина Е.П., Новиков Б.П., Рябок А.К. Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды. Киев: Наукова думка, 1987. 164 с.
39. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в речных экосистемах. Новосибирск, 2001. 27 с.
40. Бреховский В.Ф., Волкова З.В., Катунин Д.Н. и др. Тяжелые металлы в донных отложениях верхней и нижней Волги. // Водные ресурсы, 2002, том 29, №5, с. 587-595.
41. Зенин А.А., Белоусова Н.В. Гидрохимический словарь. Л.: Гидрометеиздат, 1988. 240 с.
42. Попов А.Н., Гневащев М.Г., Браяловская В.Л., Пермяков В.В. Оценка влияния донных отложений на качество воды водоемов (на примере черноисточинского и верх-исетского водохранилищ) // Водное хозяйство России, 2003, том 5, №2. С. 103-107.
43. Казмирук В.Д., Казмирук Т.Н., Бреховских В.Ф. Зарастающие водотоки и водоемы. М.: Наука, 2004.
44. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М: Высшая школа, 1975. с. 402-403.
45. Катанаева В.Г., Алешина О.А., Ларина Н.С. Диагностика экологического состояния некоторых озер Викуловского района Тюменской области // Вестник Тюменского госуниверситета, 2004, № 3. С.32-38.
46. ПНД Ф 14.1;2.96-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации хлоридов в пробах природных и очищенных сточных вод
47. ISO 10304-1:2007. Качество воды. Определение содержания хлорид-ионов, бромид-ионов, нитрит-ионов, нитрат-ионов, сульфат-ионов, ортофосфат-



ионов в пробах питьевых, грунтовых, поверхностных и сточных водах, фильтрата и морской воде методом жидкостной хроматографии.

48. ПНД Ф 14.1:2:4. 157-99. Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах природных, питьевых и очищенных сточных вод с применением системы капиллярного электрофореза "Капель".
49. ГОСТ 26423–11. Почвы. Методики определения удельной электропроводности, рН и плотного остатка водной вытяжки, М.: Стандартинформ, 2011 г.
50. Зингер В.В. Геоэкологическая оценка водных объектов Упоровского района. Дипломная работа, ИнЗем, 2014 г., - 86с.