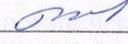


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

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
«05» июня 2017 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**ФОРМЫ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ
ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕРА ДОЛГИЙ СОР**

04.04.01 Химия

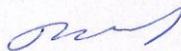
Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу
Студент 2 курса
очной формы обучения



Стихина
Елизавета
Алексеевна

Научный руководитель
канд. тех. наук,
доцент



Шигабаева
Гульнара
Нурчаллаевна

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



Гуров
Юрий
Петрович

Тюмень, 2017

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
1.1. Тяжелые металлы в природных водных объектах.....	6
1.1.1. Общая характеристика.....	6
1.1.2. Источники загрязнения	8
1.1.3. Процессы аккумуляции и выноса в водной среде	9
1.2. Донные отложения.....	10
1.2.1. Общая характеристика.....	10
1.2.2. Размер частиц	11
1.2.3. Донные отложения как индикаторы загрязнения ТМ.....	12
1.3. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях.....	15
1.3.1. Водорастворимая фракция.	18
1.3.2. Обменная фракция	18
1.3.3. Кислоторастворимая фракция.	19
1.3.4. Восстанавливаемая фракция.....	20
1.3.5. Окисляемая фракция.....	20
1.3.6. Остаточная фракция.....	21
1.4. Краткий обзор имеющихся методик последовательного экстрагирования	22
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	26
2.1. Методика последовательного пятистадийного экстрагирования	26
2.2. Аппаратура	27
2.3. Приготовление калибровочных растворов.....	27
2.4. Методики определения.....	28

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	29
3.1. Описание исследуемых образцов	Ошибка! Закладка не определена.
3.2. Распределение тяжелых металлов в донных отложениях	Ошибка! Закладка не определена.
3.2.1. Хром	Ошибка! Закладка не определена.
3.2.2. Медь.....	Ошибка! Закладка не определена.
3.2.3. Никель	Ошибка! Закладка не определена.
3.2.4. Свинец	Ошибка! Закладка не определена.
3.2.5. Цинк.....	Ошибка! Закладка не определена.
3.3. Оценка риска загрязнения	Ошибка! Закладка не определена.
ВЫВОДЫ.....	30
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	31
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	36

ВВЕДЕНИЕ

Аккумулятивная и биотоксичная способности тяжелых металлов широко изучены и в данное время вызывают непосредственный интерес экологических и химических наук в связи с нарастающим их накоплением природными объектами. Являясь материалами природного сырья, такие элементы неизбежно попадают в отходы производства и, следовательно, выбрасываются в окружающую среду, задерживаясь в почвах, водоемах и живых организмах.

Как самоочищающиеся и саморегулирующиеся системы, водоемы в таком случае представляют особенный интерес, поскольку аккумулятивное действие тяжелых металлов в них может быть скомпенсировано процессами саморегуляции и биопереработки. Установление концентраций и следовых количеств вредных элементов в озерах же кажется наиболее практически важным, так как в стоячей воде исключена возможность переноса вещества течениями. Немаловажно и четкое представление, в каких формах аккумулярованы загрязнения в биосистеме озера, являются ли эти формы подвижными или неустойчивыми, растворимыми или осажденными, какова вероятность перемещения металлов между такими формами и велика ли итоговая токсичность общего содержания загрязнителей в водоеме.

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, а также составом и свойствами депонирующей среды [1]. 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 накопления тяжелых металлов, а также форм их нахождения и возможности миграции в донных отложениях озера Долгий Сор.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Извлечь различные формы тяжелых металлов в донных отложениях методом пятистадийного последовательного экстрагирования;
- 2) определить методом ААС содержание тяжелых металлов во фракциях, выделенных из донных отложений последовательной экстракцией;
- 3) оценить загрязнение донных отложений тяжелыми металлами;
- 4) оценить вклад каждой фракции в общее содержание металлов в слоях донных отложений;
- 5) оценить возможность вторичного загрязнения водной толщи тяжелыми металлами из донных отложений.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Тяжелые металлы в природных водных объектах

1.1.1. Общая характеристика

Общеизвестно, что тяжелые металлы не выводятся из природных систем естественным путем и не подвергаются деструкции, а только меняют формы своего существования, являясь, следовательно, одними из основных загрязнителей экосистемы, чья токсичность во многом зависит от конкретной формы нахождения металла в среде. Основные биохимические свойства таких металлов представлены в таблице 1.1 ниже.

Таблица 1.1. Основные биогеохимические свойства некоторых металлов [2]

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

В – высокая, У – умеренная, Н – низкая.

Таблица показывает, что для тяжелых металлов в природных средах наиболее характерны биохимическая активность и тенденция к биоконцентрированию, одновременно с высокой растворимостью и эффективностью накопления оказывающая значительное влияние на состояние водоема в целом из-за их способности реагировать или иначе вступать во взаимоотношения с живой материей. Важно отметить, что степень биологической активности отлична для каждого отдельного металла, так как обусловлена конкурирующими реакциями между необходимыми и

токсичными металлами за места связывания в белковых молекулах, что так же видно из таблицы выше.

Немаловажное значение на степень токсичности каждого из элементов оказывает так же и форма его нахождения в природном объекте, во многом определяющая биодоступность и компонента и потенциал его перехода в инертное изолированное состояние. Очевидно, что наиболее токсичными являются подвижные формы. Характерной особенностью таких форм является их взаимная миграция с переносом вещества, легко или с трудом вызываемая природными процессами.

Линник и Набиванец [3] предложили следующую схему (рис. 1.1) форм миграции содержания природных металлов в природных объектах:



Рис. 1.1 Формы миграции металлов в природных водах

Известно, что в общем случае тяжелые металлы присутствуют в природных водных объектах в растворенной, коллоидной или твердой формах, первая из которых является наименее продолжительной из-за быстрых процессах сорбции. В литературе [4] выделяют следующие основные формы нахождения тяжелых металлов в водных системах, каждая из которых характеризуется различной биодоступностью и легкостью миграции:

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

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

Формы миграции тяжелых металлов в природных водах непостоянны и определяются геохимическим типом вод, а также их кислотно-щелочными характеристиками, причем в кислых и нейтральных водах металлы присутствуют в основном в виде аквакомплексов, в щелочных – в виде гидроксокомплексов, карбонатов, органических комплексов. Водорастворимые формы представлены, как правило, нитратами, хлоридами, сульфатами и органическими комплексами.

1.1.2. Источники загрязнения

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 [5]:

- предприятия цветной металлургии;
- нефтепереработки;
- химическая промышленность;

- автомобильный транспорт.

Меньшим антропогенным загрязняющим действием обладают:

- сельское и лесное хозяйства (минеральные удобрения и микроудобрения, химические вещества для борьбы с сорняками и вредителями);
- горнодобывающая промышленность (коллекторно-дренажные и шахтные воды);
- свалки бытовых отходов.

1.1.3. Процессы аккумуляции и выноса в водной среде

В зависимости от природы источника и свойств загрязненной местности тяжелые металлы проникают в природные среды в разных формах, в водных средах на первых этапах связываясь в комплексы с лигандами органической и неорганической природы в результате процессов самоочищения водоема. Процесс адсорбции же на твердых частицах в таком случае сопряжен с процессами осаждения и накопления тяжелых металлов именно в донных отложениях природного объекта. Помимо процессов седиментации, накоплению способствуют так же диффузия в толщу грунтов, отмирание высшей водной растительности и гидробионтов, процессы движения водных наносов и прочее [6].

Помимо аккумуляции загрязняющих тяжелых металлов на донных отложениях водного объекта существуют и процессы поступления металлов в водную среду. Переход между фазами осуществляется через ветровое перемешивание, способствующее коагуляции твердых донных частиц в толщу воды, диффузия (молекулярная и турбулентная), зависящая от условий проточности участка и ветровых, плотностных видов течений в придонном слое и другие процессы.

1.2. Донные отложения

1.2.1. Общая характеристика

Донные отложения – 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 [7].

Как отмечается в литературе [8], вещественный состав донных осадков и закономерности их распределения в различных зонах водоема связаны с глубиной океанов и рельефом дна, гидродинамической обстановкой (волнения, приливы и отливы, поверхностные и глубинные течения), характером поставляемого осадочного материала, биологической продуктивностью. В зависимости от типа происхождения осадки бывают:

- терригенные (литогенетические)
- биогенные
- полигенные
- хемогенные, образующиеся в воде в результате реакций между минеральными соединениями (частицы типа гидрооксидов Fe, Mn, Al или их сульфидов)

Терригенные осадки образуются из обломочного материала, приносимого с континентов при эрозии почв и выветривании основных пород (глинистые минералы, кварц и т. д),. Наибольшая их часть откладывается в пределах подводной окраины материков - в области шельфа, континентального склона и его подножья.

Органогенные (биогенные) осадки также широко распространены в Мировом океане и тесно связаны с природной зональностью, определяющей развитие той или иной биогенной продукции. Выделяются два основных типа биогенных отложений: карбонатные, (CaCO_3) и кремнистые (аморфный кремнезем).

Качественное и количественное территориальное распределение между этими типами зависит главным образом от географического положения отдельно взятого водоема.

Предполагается, что в обмене между водой и отложениями, участвует только верхний слой донных отложений, толщина которого строго не регламентируется. Так Хосоми и Судо [9] предполагают, что толщина этого слоя составляет 3 см, Кайак, Хапфер и Ульман [10] - 10-15 см, Зондергаард с сотр. [11] – 20 см.

1.2.2. Размер частиц

Кроме того, существует устойчивая классификация донных отложений [12] по величине составляющих частиц, рассмотрение которой обладает достаточной важностью для подбора методики химического анализа:

- гравийно-галечные фракции, образованные обломками пород;
- песчано-алевритовые, сформированные обломками устойчивых к разрушению минералов;
- илисто-глинистые отложения, образованные глинистыми минералами, органическим и аморфным веществом

На текущий момент общепризнана [7] следующая классификация ДО по размеру составляющих частиц, проведенная Х. Гуем в 1969 г.[13] и официально принятая Геологической службой США (U.S. Geological Survey) (табл. 1.2).

Таблица 1.2. Классификация ДО и ВВ по размеру составляющих их частиц [13]

Класс частиц	Размер частиц, мм
Валуны	>256
Большие булыжники	256-128
Маленькие булыжники	128-64
Очень грубозернистый гравий	64-32
Грубый гравий	32-16

Класс частиц	Размер частиц, мм
Гравий средней крупности	16-8,0
Мелкий гравий	8,0-4,0
Очень мелкий гравий	4,0-2,0
Очень грубый песок	2,0-1,0
Крупный (грубый) песок	1,0-0,5
Среднезернистый песок	0,5-0,25
Мелкий песок	0,25-0,125
Очень тонкий (мелкий) песок	0,125-0,062
Грубый ил	0,062-0,031
Средний ил	0,031-0,016
Дисперсный (мелкий) ил	0,016-0,008
Очень мелкий ил	0,008-0,004
Крупнозернистая (грубая) глина	0,004-0,002
Среднезернистая глина	0,002-0,001
Тонкая глина	0,001-0,0005
Очень тонкая глина	0,0005-0,00024

Содержание тяжелых металлов в донных отложениях в зависимости от гранулометрического состава этих донных отложений была изучена в большом количестве иностранных исследовательских работ [14-20].

А. Хоровитц [21] отмечает, что подавляющая часть донных отложений водоемов мира представлена частицами менее 2 мм, которые, согласно классификации Лэйна [22], включают песковые, иловые и глинистые фракции. Кроме того, по мнению А. Хоровитца [23] наибольший интерес для химического анализа представляют частицы размерами $<63\text{ мкм}$ и $<125\text{ мкм}$.

1.2.3. 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. Загрязнители, содержащиеся в воде или взвешенных частицах, находятся в данных фазах, зачастую, довольно

ограниченное время. Поэтому на практике довольно сложно зафиксировать и оценить их содержание в водном объекте, так как такое возможно лишь при его полном регулярном мониторинге. Изучение донных отложений является наиболее удобным способом решения проблемы мониторинга водных объектов [24], так как загрязняющие вещества трансформируясь либо осаждаются в водоемах, либо выносятся водотоками, благодаря процессам самоочищения водоемов. Донные отложения подходят для использования их как индикатора загрязнения при оценке и контроле состояния водных объектов, так как они находятся в постоянном обмене со средой водоема и накапливают информацию о его историческом развитии. Благодаря историческим профилям можно получить информацию о накоплении металлов антропогенного и природного происхождения. Фоновые значения сильно отличаются в зависимости от многих факторов, таких как источника, гранулометрического состава донных отложений и их минералогии [25].

Исследуя донные отложения озера можно определить источник загрязнения и оценить возможную опасность загрязнения водного объекта. Разрез донных отложений дает возможность оценить разницу природных и антропогенных поллютантов [6]. По мере роста индустриализации наиболее остро встала проблема загрязнения пресноводных озер, так как именно они стояли в центре культурного развития. При этом [26] в некоторых регионах возможно наложение друг на друга геохимических и антропогенных факторов.

За последние годы была выявлена значительная роль седиментологических факторов в формировании геоэкологического состояния крупных водных бассейнов. Это обуславливается такими их свойствами как [24]:

- Среда обитания бентоса;
- Накопления поллютантов;
- Возможные источники повторного загрязнения.

Пробы осадков предоставляют интегрированные во времени данные высокой локальной информативности. Их сравнительно легко отбирать, анализировать и интерпретировать по сравнению с другими. Изучая осадки, можно выявить источники и оценить воздействие загрязнителей на водный объект и принять обоснованные меры по сокращению поступления загрязнителей [27].

Существуют четкие связи между динамическими условиями на дне, физическими и химическими особенностями осадков и их загрязнением в озерах. Поллютанты более явно проявляются в рыхлых, тонких органических отложениях, характерных для областей накопления. Это закономерно, так как большинство поллютантов, распространяются в природных водах, присоединившись к различным частицам и агрегатам, взвешенным и перемещающимся другим способом, за счет адсорбции и катионного обмена. Такие агрегаты и частицы можно назвать «несущими». В больших озерах Северного полушария в той или иной степени несущей оказывается вся тонкодисперсная фракция независимо от ее состава [27].

При смене химических показателей воды в озерах, загрязненными металлами, может возрасти возможный вред для качества воды и живых организмов озера. Существуют три неблагоприятных механизма [26]:

1) *Увеличение натуральных и искусственных хелатирующих веществ*, благодаря которым в воду попадают соединения металлов. Хелатные соединения таких металлов как медь, никель, ртуть, кадмий в комплексе с нитрилотриуксусной кислотой очень устойчивы в воде, и поэтому, может существовать опасность для доступа воды на территории, которые используют воду из озер и рек как питьевую.

2) *Изменение рН*. Растворимость большинства тяжелых металлов увеличивается при снижении значения рН, при этом также уменьшается их сорбция на глинистых минералах, гуминовых веществах и гидроксидах.

3) *Последствия эвтрофикации*. Основными механизмами, которые контролируют распределение тяжелых металлов в системах с интенсивным

перемешиванием, является сорбция оксидами железа, марганца и алюминия металлов, а также их соосаждение. При недостатке кислорода существует влияние на ред-ок-чувствительные оксиды железа и марганца, что так же косвенно влияет на катионы, адсорбированные этими веществами. Железо, марганец и другие соединения тяжелых металлов растворяются в восстановительных фракциях донных отложений озера, мигрируют вверх через толщу осадка и после этого происходит осаждение на границе вода-донные отложения. При дальнейшем уменьшении кислорода может произойти растворение оксидов железа и марганца, что приведет к переходу в водную толщу металлов, аккумулярованных этими оксидами.

1.3. Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях

Определение общей концентрации тяжелых металлов не позволяет полностью оценить роль донных отложений как источника или накопителя загрязняющих веществ. Более целесообразным является определение различных форм содержания металлов в донных отложениях [28, 29], так как в зависимости от их химической формы определяется поведение и токсичность металлов. На поверхности частиц донных отложений легко адсорбируются тяжелые металлы антропогенного происхождения, которые попали в виде гидратированных ионов или неорганических комплексов в окружающую среду. Такие металлы относительно слабо связаны физически и химически с частицами отложений. Следовательно, в основном тяжелые металлы антропогенной природы находятся в донных отложениях в виде лабильной извлекаемой фракции [6].

Для проведения химического анализа зачастую требуется прохождение стадии пробоподготовки, в отношении донных отложений озер таковой является стадия выделения тяжелых металлов из исследуемого объекта, осуществляемая с помощью экстрагирования (извлечения веществ с помощью растворителей). Выделяют методики одно- и последовательного многостадийного экстрагирования (фракционирования), первое из которых

позволяет оценить общее содержание металлов в образце, в то время как второе является избирательным методом, позволяющим охарактеризовать физико-химическую подвижности и потенциальную биологическую доступность элементов в пробе. Как отмечалось выше, наиболее токсичными формами нахождения металлов являются подвижные, и содержание элементов в них таким образом можно расценивать как своего рода индикатор наличия или отсутствия действующего загрязнения водоема, что достигается последовательным экстрагированием с количественным анализом каждой фракции. Очевидно, что определение общей концентрации такой возможностью не обладает и не позволяет оценивать мобильность и биодоступность металлов в природном объекте. 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 [30].

В связи с этим, активно применяется метод выборочной последовательной экстракции (ВПЭ), основанный на различной ассоциации тяжелых металлов, аккумулялированных в почве (в виде оксидов, гидроксидов, карбонатов и т.д.), с возможностью их экстрагирования их 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 [31]. 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. Способы выделения для каждой фракции различны. Общая характеристика фракций представлена в таблице 1.3 ниже (по П. Федотову).

Таблица 1.3. Выделяемые фракции и соответствующие выщелачивающие реагенты, используемые для извлечения форм тяжелых металлов [32]

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.

1.3.1. 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 [33].

1.3.2. 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 (NaNO_3 , KNO_3 , NH_4NO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$, MgCl_2 , CaCl_2 , 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 [32]. Наибольшее распространение получили растворы 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.

Следует отметить, что методику извлечения обменной фракции с помощью NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaCl_2 или NaNO_3 можно использовать в качестве методики одноступенчатого экстрагирования для оценки содержания металлов, доступных для растений [31].

1.3.3. 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 извлечения существенно повышается. Отмечается [32], 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 перекрыванием фракционной информации.

1.3.4. 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 [34, 35], они нестабильны в восстановительных условиях, вследствие чего взаимодействие с некоторыми экстрагирующими веществами (гидрохлорид гидроксиламина) 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 гидроксиламина 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 гидроксиламина.

1.3.5. Окисляемая 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, углеводов, 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 пиродифосфата 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 комплексонона - 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 [32].

1.3.6. 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.

1.4. Краткий обзор имеющихся методик последовательного экстрагирования

Аналитической химии известно множество методик последовательного фракционирования почв, отличающихся между собой как выщелачивающими реагентами и порядком их применения (порядком фракционирования), так и метрологическими характеристиками. Наиболее распространенные методики приведены ниже в таблице 1.4.

Таблица 1.4. 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 ₂		Обменные ионы (А)
	2,5%-ный CH ₃ CO ₂ H		Специфически сорбированные ионы (В)
	0.1М K ₄ P ₂ O ₇ , рН 10		Металлы, связанные с органическим веществом (D)
	0,1 М Н ₂ С ₂ О ₄ + 0,175 М (NH ₄) ₂ С ₂ О ₄		рН 3.2
Тессье, Кэмпбелл, Биссон	1 М MgCl ₂		Обменные ионы (А)
	1М CH ₃ CO ₂ Na	рН 5	Металлы, связанные с карбонатами (В)
	0.04 М NH ₂ ОН·НСl + 25% CH ₃ CO ₂ H	рН 2, Т = 96 ⁰ С	Металлы, связанные с оксидами марганца и железа (С+Е)
	30%-ный Н ₂ О ₂ ; Затем 3 М CH ₃ CO ₂ NH ₄	рН 2, Т = 85 ⁰ С	Металлы, связанные с органическим веществом (D+F)
Керстен, Ферстнер	1М CH ₃ CO ₂ NH ₄	рН 7	Обменные ионы (А)
	1 М CH ₃ CO ₂ H	рН 5	Металлы, связанные с карбонатами (В)
	0.01 М NH ₂ ОН·НСl + 0.01 М HNO ₃	рН 2	Металлы, связанные с оксидами марганца (С)
	0.01 М оксалатный буфер	рН 3	Металлы, связанные с оксидами железа (Е)
	30%-ный Н ₂ О ₂ ; Затем 1 М CH ₃ CO ₂ NH ₄ в 6%-ном	рН 2, Т = 85 ⁰ С	«Сульфидная/органическая» фракция (D+F)

Авторы схемы	Выщелачивающие реагенты	Условия выщелачивания	Выделяемая форма (без учета остаточной фракции)
	HNO_3		
Цаен, Брюммер	1 М NH_4NO_3	pH 7	Обменные ионы (А)
	1 М $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$	pH 6	Специфически сорбированные ионы (В)
	0.1 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 1 М $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$	pH 6	Металлы, связанные с оксидами марганца (С)
	0.025 М $\text{NH}_4(\text{ЭДТА})$	pH 4.6	Металлы, связанные с органическим веществом (D)
	0.2 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	pH 3.2	Металлы, связанные с аморфными оксидами железа (Е)
	0.2 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.1 М аскорбиновой кислоты	Кипячение	Металлы, связанные с кристаллическими оксидами железа (G)
Кришнамурти, Хуанг, Ван Реес, Козак, Ростад	1 М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	pH 7	Обменные ионы (А)
	1 М $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$	pH 5	Карбонаты (В)
	0.1М $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	pH 10	Металлоорганические комплексы (D)
	0.1 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + 0.01 М HNO_3		Легко восстанавливаемая фракция (С)
	30%-ный H_2O_2 ; Затем 1 М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ +20% HNO_3	pH 2, T = 85°C	Окисляемое органическое вещество, сульфиды (F)
	0.2 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	pH 3	Аморфные оксигидриды железа и алюминия (Е)
	0.2 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.1 М аскорбиновой кислоты	pH 3, T = 95°C	Кристаллические оксигидроксиды железа и алюминия (G)
Уре, Кевовилле, Мунтау, Грипинк, оригинальная схема BCR	0.11 М $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	t = 16 ч	Кислоторастворимая (А+В)
	0.1 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + HNO_3 (до pH 2)	t = 16 ч	Восстанавливаемая (С+Е)
	8.8 М H_2O_2 ; Затем 1 М $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ + HNO_3 (до pH 2)	t = 2*1 ч, T = 85°C t = 16 ч	Окисляемая (D+F)
Рорэ, Лопес- Санчес, Сахукило,	0.11 М $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	t = 16 ч	Кислоторастворимая (А+В)
	0.5 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ + HNO_3 (до pH 1.5)	t = 16 ч	Восстанавливаемая (С+Е+частично G)

Авторы схемы	Выщелачивающие реагенты	Условия выщелачивания	Выделяемая форма (без учета остаточной фракции)
Рубио, Дэвидсон, Уре, Кевовилле, оптимизирован ная схема BCR	8.8 М H ₂ O ₂ ; Затем 1 М CH ₃ CO ₂ NH ₄ + HNO ₃ (до pH 2)	t = 2*1 ч, T = 85 ⁰ C t = 16 ч	Окисляемая (D+F)
МакГрат, Сэгарра	0.1 М CaCl ₂		Кислоторастворимая + обменная
	0.5 М NaOH		Связанная с органическим веществом
	0.05 М Na ₂ ЭДТА		Осажденная с карбонатами
Джимено- Гарсия и сотр.	1М MgCl ₂	pH 5	Кислоторастворимая + обменная
	0.5 М NaOH		Связанная с органическим веществом
	0.05 М Na ₂ ЭДТА		Осажденная с карбонатами
	щавелевая кислота + оксалат	pH 3	Связанная с оксидами Fe + Mn
	4 М HNO ₃		Осажденная с сульфидами
Лелейтер, Пробст	Ультрарачистая вода	20 ⁰ C, 30 мин, постоянное перемешивание	Водорастворимая
	0,1 М KCl	20 ⁰ C, 2 часа, перемешивание	Обменная
	0,1 М NH ₄ OH·HCl	pH=2 20 ⁰ C, 30мин, перемешивание	Связанная с оксидами марганца
	0,2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O H ₂ C ₂ O ₄ при pH=3	20 ⁰ C, 4 часа, перемешивание в темноте	Связанная с аморфными оксидами железа
	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O (78.4 г/л), затем добавить NaHCO ₃ (9.82 г/л), Na ₂ S ₂ O ₄ ,	80 ⁰ C, 15 мин в темноте, перемешивание	Связанная с кристаллическими оксидами железа
	1. 0,2 М HNO ₃ – 35% H ₂ O ₂ 2. 3,2 М NH ₄ COOCH ₃ (20% HNO ₃)	1. 85С в теч. 5 часов 2. 85 ⁰ C в теч. 30 мин	Связанная с органическим веществом
	Щелочная плавка для макроэлементов Кислотная атака для микроэлементов		Остаточная

Как видно из приведенных выше данных, на данный момент не существует однозначно единой методики фракционирования каждого класса почв и донных отложений, позволяющей установить факторы оценки не только суммарное содержание металлов в пробе, но их физико-химических и химических характеристик в отношении мобильности и биодоступности. Исключение составляет разве схема BCR (её разработка началась в 1993 г., претерпев к настоящему моменту модифицирование), рекомендованная Европейской комиссией по стандартам, согласно которой выделяют следующие три фракции: обменную/кислоторастворимую, восстанавливаемую, окисляемую и проводят извлечение в статическом и динамическом режимах [32]. В настоящее время в зарубежных исследованиях применяют схему BCR с какими-либо небольшими изменениями, в зависимости от авторов, для каждого отдельного исследования [36-44].

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика последовательного пятистадийного экстрагирования [45].

Фракция 1 (обменная). К 1 г донных отложений добавляют 10 см³ 1М раствора ацетата аммония, перемешивают в течение 1 часа при комнатной температуре. Затем центрифугируют в течение 20 мин при 10000 грм. Снимают пипеткой полученную вытяжку. Остаток промывают 10 см³ бидистиллированной воды и центрифугируют, вытяжку выливают.

Фракция 2 (карбонатная). Полученный остаток заливают 20 см³ 1 М ацетата натрия, доведенного до рН=5 уксусной кислотой. Перемешивают в течение 5 часов при комнатной температуре. Затем центрифугируют в течение 20 мин при 10000 грм. Снимают пипеткой полученную вытяжку. Остаток промывают 10 см³ бидистиллированной воды и центрифугируют, вытяжку выливают.

Фракция 3 (восстанавливаемая). Остаток заливают 20 см³ раствора 0,04 М гидроксиламина хлорида, приготовленного на 25% уксусной кислоте. Перемешивают в течение 5 часов при 95⁰С. Затем центрифугируют в течение 20 мин при 10000 грм. Снимают пипеткой полученную вытяжку. Остаток промывают 10 см³ бидистиллированной воды и центрифугируют, вытяжку выливают.

Фракция 4 (окисляемая). Добавляют 5 см³ 0,2 М азотной кислоты и 5 см³ 30% перекиси водорода, доводят рН до 2 азотной кислотой. Перемешивают в течение 2 часов при 85⁰С. Снова добавляют 5 см³ перекиси водорода (рН=2 азотной кислотой), перемешивают 3 часа при 85⁰С. Охлаждают. Добавляют 10 см³ 3,2М ацетата аммония в 20% азотной кислоте. Разбавляют все до 100 см³ и трясут 30 мин при 25⁰С. Затем центрифугируют в течение 20 мин при 10000 грм. Снимают пипеткой полученную вытяжку. Остаток промывают 10 см³ бидистиллированной воды и центрифугируют, вытяжку выливают.

Фракция 5 (остаточная). 0,5 г осадка обрабатывают 10 см³ плавиковой кислоты и 2 см³ хлорной кислоты, нагревают до выпаривания. Затем осадок обрабатывают 5 см³ хлорной кислоты и 5 см³ азотной кислоты и снова нагревают до выпаривания. Потом осадок растворяют в 1:1 соляной кислоте.

2.2. Аппаратура

Для определения содержания меди, свинца, цинка, железа, марганца, никеля и хрома в вытяжках донных отложений применялся атомно-абсорбционный спектрофотометр (пламенный и электротермический способы атомизации) ContrAA 700 Analytik Jena™ (рис.2.1).



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

2.3. Приготовление калибровочных растворов

Рабочий раствор металла с концентрацией 100 мг/дм³ готовят из ГСО (1 мг/см³). В мерную колбу вместимостью 50,00 см³ отбирают 5,00 см³ стандартного раствора и доводят объем до метки. Полученный раствор используют для приготовления калибровочных растворов в мерных колбах на 100,0 см³.

Таблица 2.1. Приготовление калибровочных растворов

Металл	Рабочий раствор, см ³			
	Калибровочный раствор, мг/дм ³			
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

2.4. Методики определения

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 экстракты, полученные при обработке пробы и измерить аналитический сигнал.

По градуировочному графику находят концентрацию металла, мг/л. После этого ведется перерасчет на содержание металла в образце донных отложений в мг/кг.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ВЫВОДЫ

1. Методом последовательной экстракции в каждом из 25 образцов донных отложений озера Долгий Сор были выделены обменная, кислоторастворимая, восстанавливаемая, окисляемая и остаточная фракции;
2. Методом ААС в выделенных фракциях было определено содержание хрома, меди, никеля, свинца и цинка. Средние содержания металлов в донных отложениях составили 11,7 мг/кг (Cr), 14,7 мг/кг (Cu), 30,9 мг/кг (Ni), 9,7 мг/кг (Pb), 40,0 мг/кг (Zn);
3. В исследованных образцах донных отложений не выявлено превышение значений кларков для тяжелых металлов;
4. Наибольший вклад в валовое содержание меди, свинца и цинка вносит органическая фракция (61,7%, 67,7%, 60,0% соответственно), для никеля и хрома преобладающей является остаточная (49,7%, 49,5% соответственно). Доля фракции, связанной с Fe-Mn оксидами, для большинства металлов невелика и не превышает 10%, за исключением цинка, для которого она составляет 13%. Доля обменной и карбонатной фракций сравнительно мала и для большинства металлов не превышает нескольких процентов;
5. Используя оценку риска загрязнения, было выявлено, что возможность вторичного загрязнения воды озера Долгий Сор незначительна, так как суммарно обменная и карбонатная фракции для каждого из исследованных металлов составляют от общего содержания металла не более 11%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. Мур Дж. Тяжелые металлы в природных водах./ Мур Дж., Рамаммути С. – М.: Мир, 1987. – 285 с.
3. 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.
4. Water Encyclopedia. Т. 1-5. John Wiley & Sons. 2005. – 4336 с.
5. Ларина Н. С. Техногенные загрязнения природных вод./ Ларина Н. С., Катанаева В. Г., Шелпакова Н. А. – Тюмень: Мандр-Ика, 2004.-224с.
6. Манихин В.И. Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем / А.М. Никаноров. – СПб.: Гидрометеоиздат, 2001. – 182 с.
7. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в речных экосистемах. Новосибирск, 2001. - 57 с.
8. Томилина И.И., Комов В.Т. Донные отложения как объект токсикологических исследований // Биол. внутренних вод. - 2002. - № 2. – С.20-26.
9. 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.
10. Hupfer M. Microbially mediated phosphorus exchange across the mud-water interface./ Hupfer M., Uhlman D.// Ver. Internat. Verein. Limnol. – 1991. - № 24. – С. 2999-3003.
11. 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.

12. ГОСТ 25100-95 Грунты. Классификация
13. Gyu H. Laboratory theory and methods for sediments analysis // U.S. Geological Survey Techniques of Water Resources Investigations. - 1969. - Book 5, chapter C1.
14. 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). - С. 17-28.
15. 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. –С.141-150.
16. 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. – С. 753-759.
17. Sakan S. Distribution and Fractionation of Heavy Metals in the Tisa (Tisza) River Sediments. -2007. -№ 14 (4). – С. 229–236.
18. 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. – С.77-102.
19. 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). – С.629-637.
20. Madrid F. Availability and Bioaccessibility of Metals in Fine Particles of Some Urban Soils/ Madrid F. et al. // Arch Environ Contam Toxicol. – 2008. - №55. – С.21–32.
21. Horowitz A.J. A primer on trace metal-sediment chemistry. / U.S. Geological Survey water-supply paper 2277. - 1985. – 67 с.
22. Lane, E. W. Report of the subcommittee on sediment terminology./ Amer. Geophys. Union Trans. – 1947. - T. 28. - № 6. - С. 936-938.

23. 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. - Т. 2. - С. 437-451.
24. Forstner, U. Heavy Metal Accumulation in River Sediments: A Response to Environmental Pollution/ Forstner, U. and Muller G.// Geoforum. – 1973. - № 14/73, С.53-61.
25. Kennish M.J. Practical handbook of Estuarine and Marine Pollution. CRC Press Inc. 1997. - С.253-255.
26. Forstner, U. Lake sediments as indicators of heavy-metal pollution./ Naturwissenschaften. – 1976. - № 63. – С.465-470.
27. Усенков С.М. Геоэкология и седиментология больших озер. Спб.2007.
28. 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.
29. Jain, S. K. Arsenic: Occurrence, toxicity and speciation techniques [Review] / Jain, S. K., Ali, I. // Water Research. - 2000. - № 34(17). - С. 4304–4312.
30. 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.
31. Водяницкий К.Н. Методы последовательной экстракции тяжелых металлов из почв – новые подходы и минералогический контроль/ К.Н. Водяницкий// Почвоведение. – 2006. - №10. – С. 190-199.
32. 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.
33. Schuman, L. M. Fractionation methods for soil microelements// Soil Sci. -1985. -№ 140. – С. 11–22.

34. Масленникова С.С. Определение содержания и изучения характера накопления и миграции различных форм элементов и тяжелых металлов в донных отложениях озер / С.С. Масленникова, С.Г. Беспоместных // тез. докл. 25-й Междунар. эколог. студ. конф. – Новосибирск, 2010. – С. 4.
35. Масленникова С.С. Определение содержания и изучения характера накопления и миграции различных форм элементов и тяжелых металлов в донных отложениях озер / С.С. Масленникова, С.Г. Беспоместных // тез. докл. Всерос. конкурса науч.-иссл. Работ. – Уфа, 2010. – С.66.
36. Dina L. López Geochemical Mobility and Bioavailability of Heavy Metals in a Lake Affected by Acid Mine Drainage: Lake Hope, Vinton County, Ohio / Dina L. López , Elizabeth Gierlowski-Kordesch , Carol Hollenkamp // Water, Air, & Soil Pollution. - 2010. - № 213. С. 27–45.
37. H. Fathollahzadeh Speciation of metals in contaminated sediments from Oskarshamn Harbor, Oskarshamn, Sweden / Homayoun Fathollahzadeh , Fabio Kaczala , Amit Bhatnagar , William Hogland // Environmental Science and Pollution Research. – 2014. - № 21. С. 2455–2464.
38. 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.
39. 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. С. 3-19.
40. Sijin L. Heavy metal pollution and ecological risk assessment of the paddy soils near a zinc-lead mining area in Hunan / Sijin Lu, Yeyao Wang, Yanguo Teng, Xuan Yu // Environmental Monitoring and Assessment. – 2015. – 187:627.
41. Mohamed A. O. Assessment of metal pollution in a former mining area in the NW Tunisia: spatial distribution and fraction of Cd, Pb and Zn in soil / Mohamed Ali Othmani, Fouad Souissi, Nuno Durães, Moussi Abdelkader,

- Eduardo Ferreira da Silva // Environmental Monitoring and Assessment. – 2015. – 187: 523.
42. Mu Y. Fractionation characterizations and environmental implications of heavy metal in soil from coal mine in Huainan, China / Mu You, Yuee Huang, Jun Lu, Chaopin Li // Environmental Earth Sciences. – 2016. – 75:78.
43. Bartłomiej G. Heavy metal contents in the sediments of astatic ponds: Influence of geomorphology, hydroperiod, water chemistry and vegetation / Bartłomiej Gołdyn, Maria Chudzińska, Danuta Barańkiewicz, Sofia Celewicz-Gołdyn // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2015. – №118. C. 103-111.
44. Baran A. Assessment of heavy metals mobility and toxicity in contaminated sediments by sequential extraction and a battery of bioassays / Agnieszka Baran, Marek Tarnawski // Ecotoxicology. – 2015. – C. 1279–1293.
45. Tessier, A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals./ Tessier, A., Campbell, P. G. C., & Bisson, M. // Analytical Chemistry. -1979. -№ 51. – C. 844–851.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Рис. 1. Сравнение общих содержаний металлов в донных отложениях озера Долгий Сор

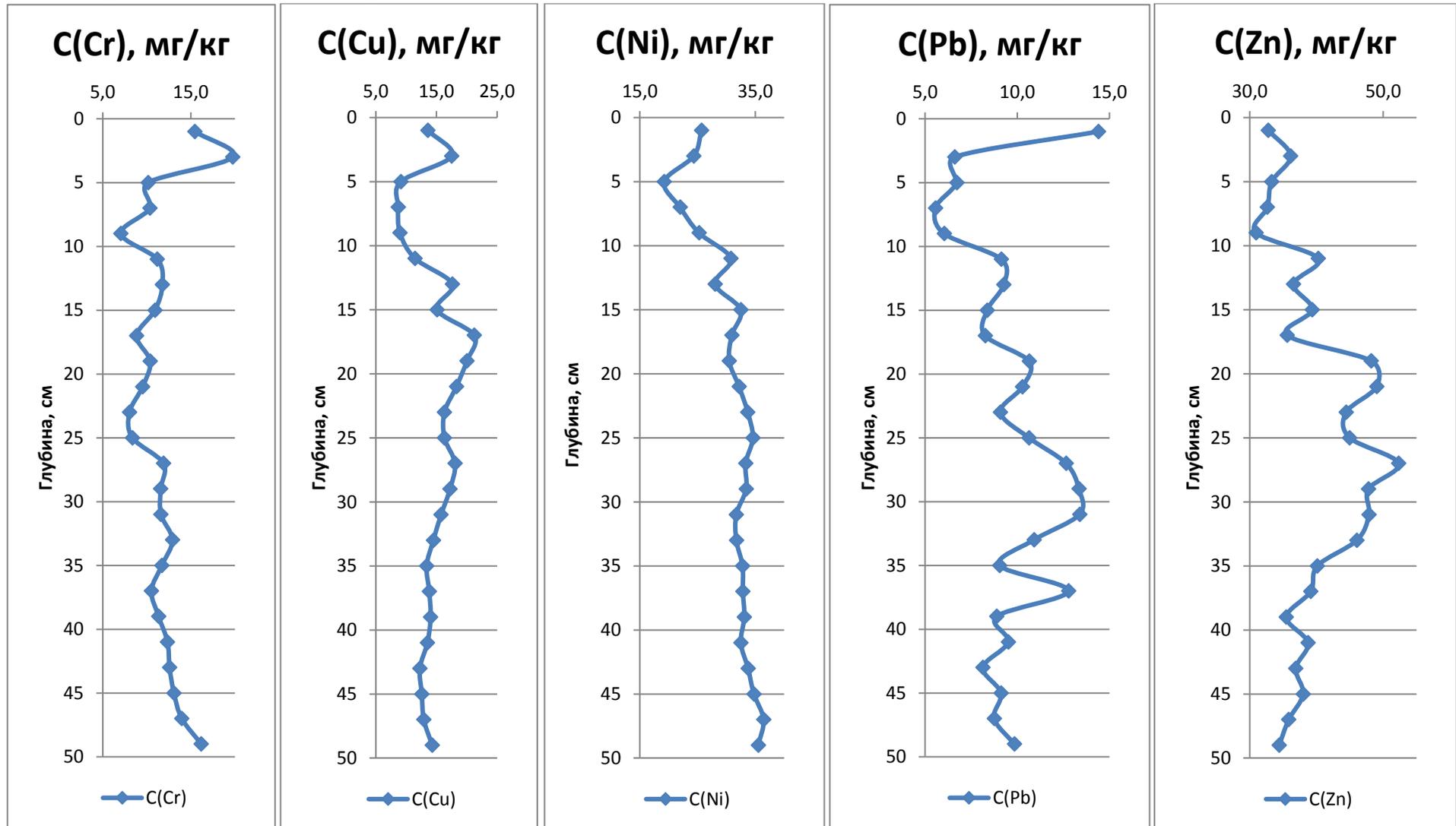


Рис. 2. Сравнение обменных фракций тяжелых металлов в донных отложениях озера Долгий Сор

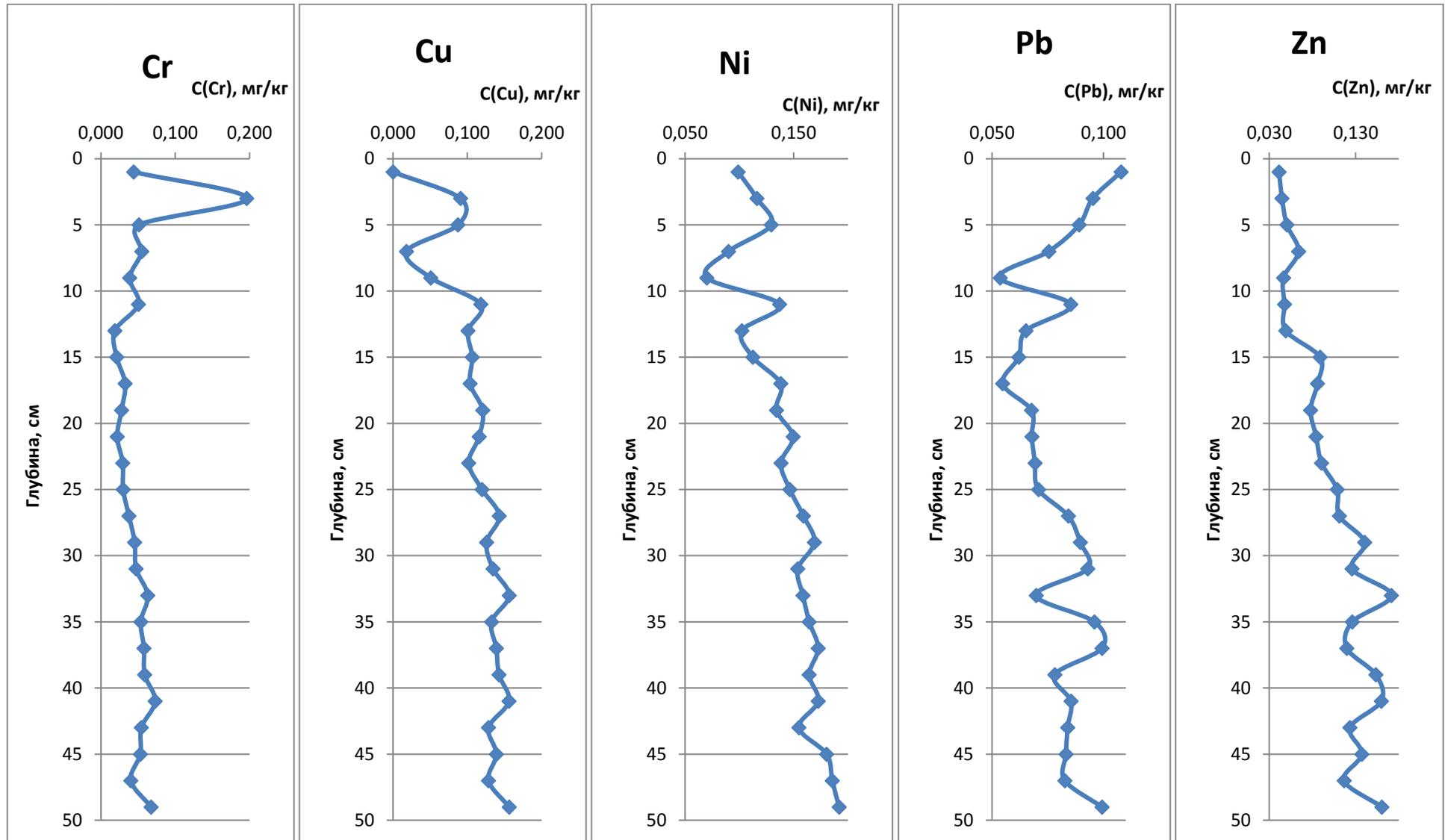


Рис. 3. Сравнение карбонатных фракций тяжелых металлов в донных отложениях озера Долгий Сор

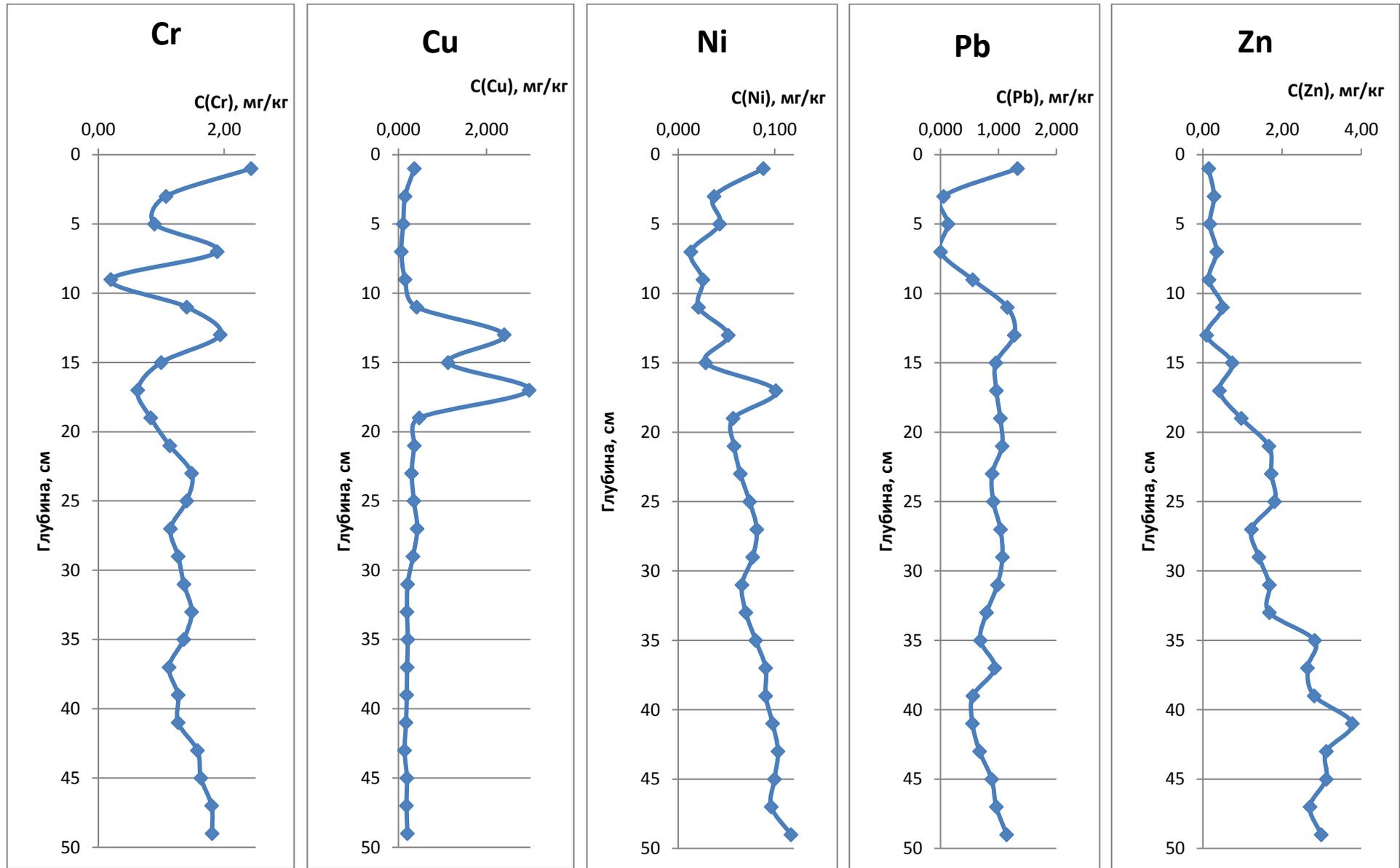


Рис. 4. Сравнение фракций Fe-Mn оксидов тяжелых металлов в донных отложениях озера Долгий Сор

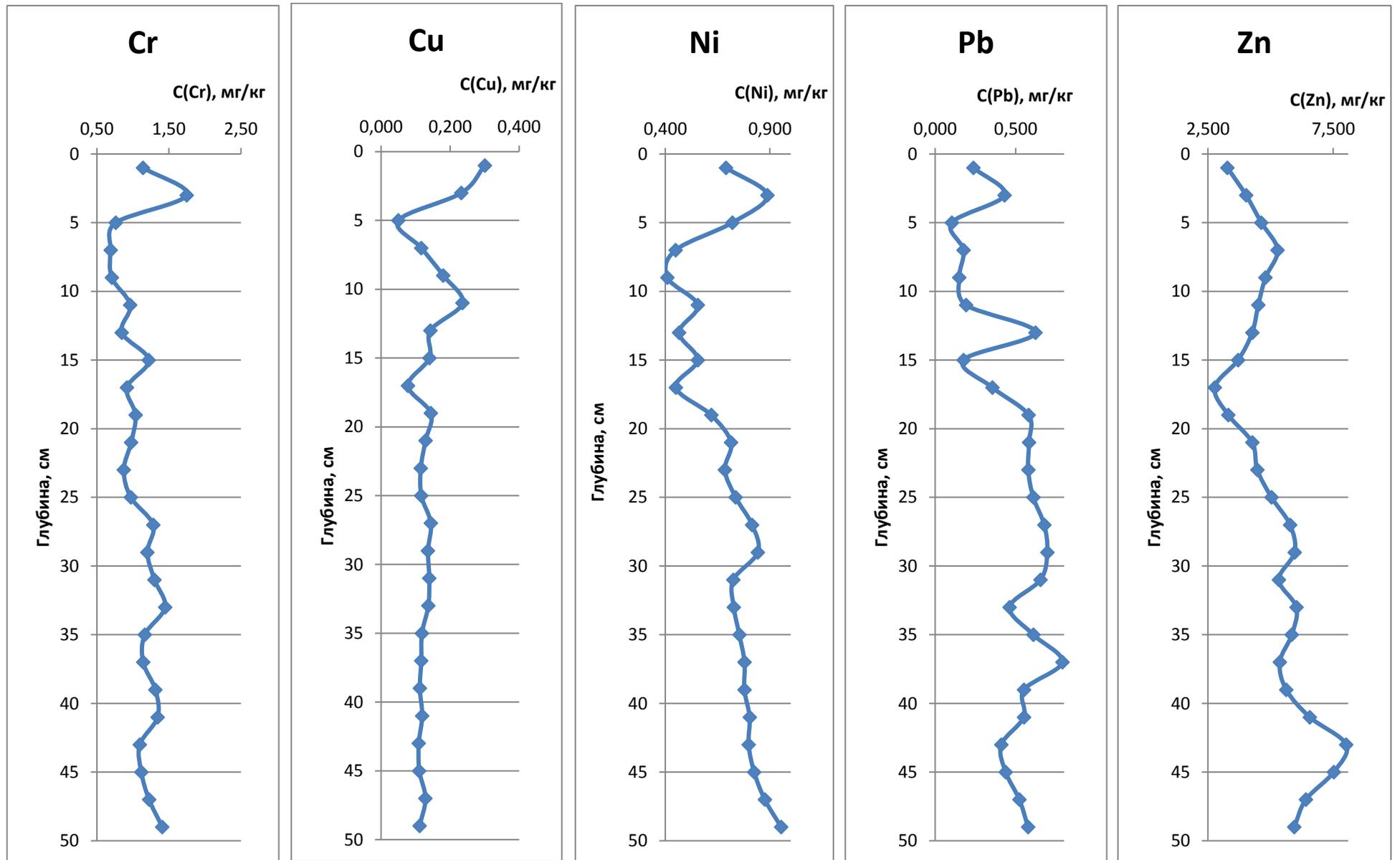


Рис. 5. Сравнение органических фракций тяжелых металлов в донных отложениях озера Долгий Сор

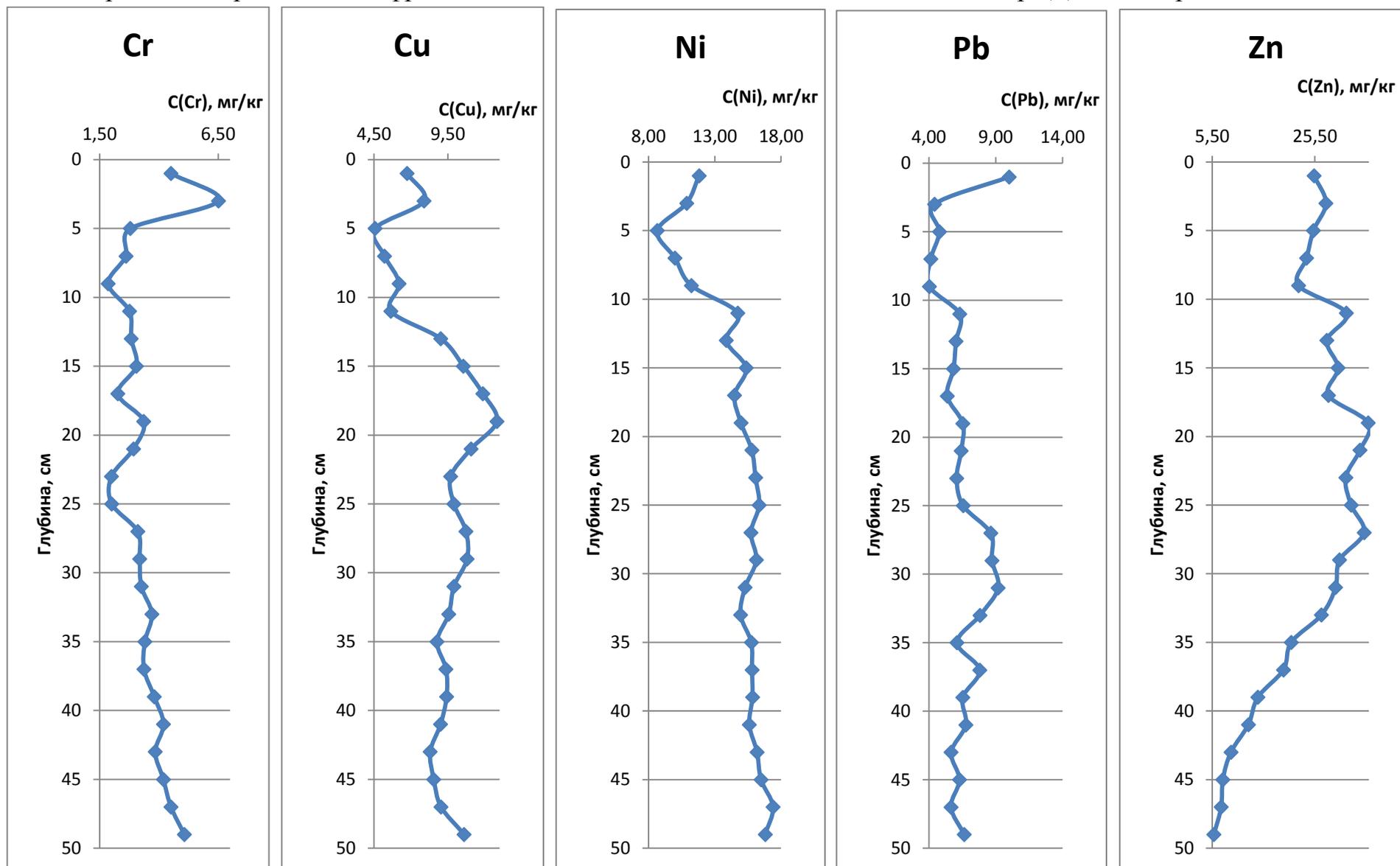


Рис. 6. Сравнение остаточных фракций тяжелых металлов в донных отложениях озера Долгий Сор

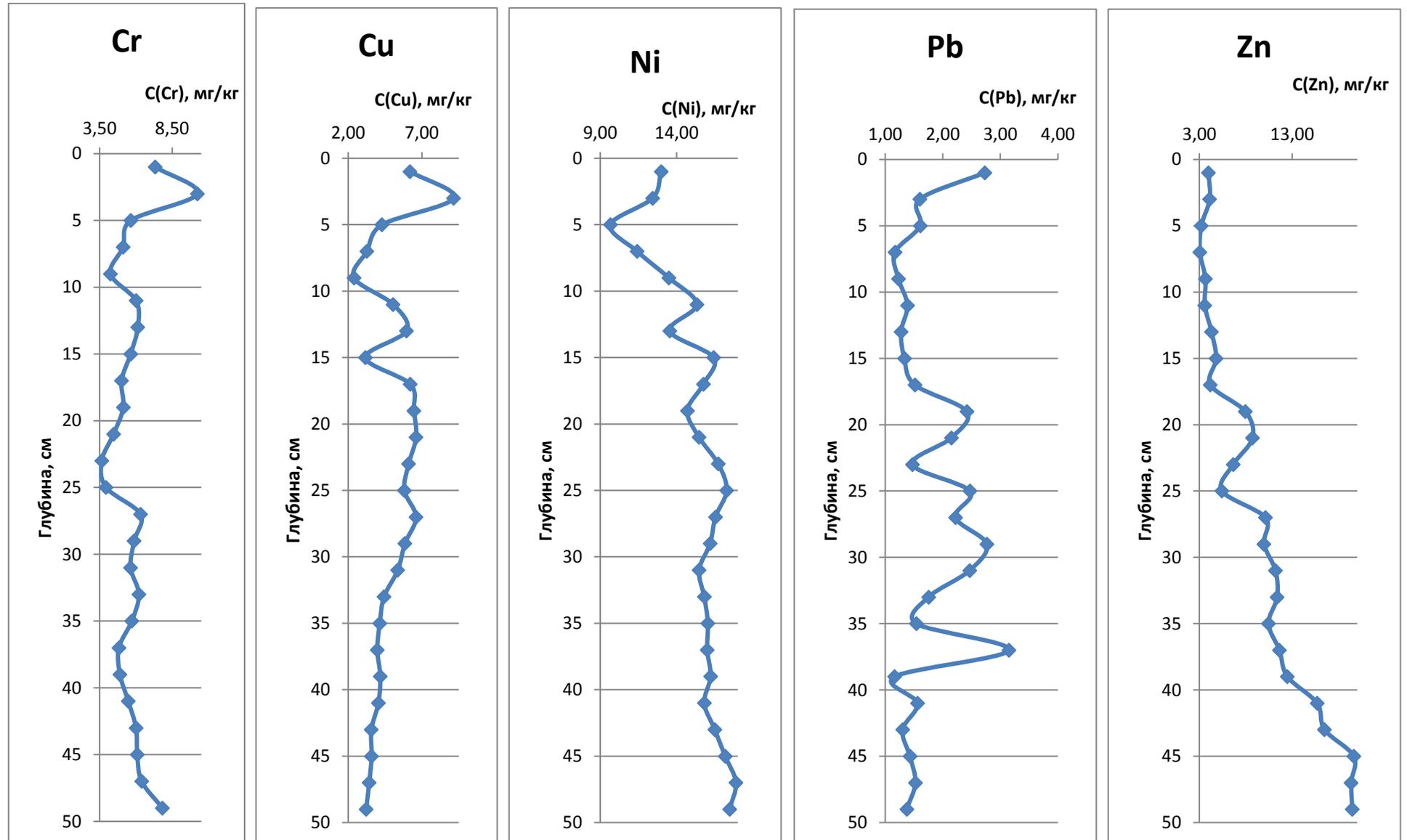


Рис. 7. Сравнение фракционного состава тяжелых металлов в донных отложениях озера Долгий Сор

