

2) по модели Фрейндлиха — коэффициент, характеризующий степень сродства ионов меди к донным отложениям.

3. Для количественного определения сорбционных характеристик предпочтение отдано модели Ленгмюра, которая кроме константы равновесия сорбции позволяет определить значение предельной сорбции  $G_{\infty}$  с высоким значением коэффициента корреляции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мизандронцев И.Б. Химические процессы в донных отложениях водоемов. М.: Химия, 1985. 150 с.
2. Нахшина Е.П. Тяжелые металлы в системе «вода — донные отложения» водоемов (обзор) // Гидробиологический журнал. 1985. Т. 21. № 2. С. 80-90.
3. Зорина М.Л., Суворов А.В. Сорбция тяжелых металлов донными осадками в присутствии нефтепродуктов (по данным модельных экспериментов) // Вопросы экологии и охраны природы. 1994. Вып. 4. С. 81-88.
4. Солдатов В.С., Перышкина Н. Г., Хорошко Р. П. Ионитные почвы / М.: Наука и техника. 1978. 272 с.
5. Дерффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.

**Роман Марсирович ФАХРУТДИНОВ** —  
аспирант кафедры органической  
и экологической химии  
rom.87@mail.ru

**Аркадий Александрович КАЮГИН** —  
ст. преподаватель кафедры органической  
и экологической химии,  
кандидат химических наук  
akaugin@utmn.ru

**Тюменский государственный университет**  
**Любовь Васильевна ЧЕРКАШИНА** —  
инженер ОАО «ЮграФарм»  
belka-letyaga.87@mail.ru

УДК 544.723, 631.417, 631.416.8

#### **СВЯЗЫВАНИЕ СВИНЦА, КАДМИЯ И МЕДИ**

#### **ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ОЗЕРНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ**

#### **BINDING OF LEAD, CADMIUM AND COPPER BY HUMIC ACIDS FROM LAKE BOTTOM SEDIMENTS**

**АННОТАЦИЯ.** Изучены сорбционные свойства гуминовых кислот (ГК) по отношению к ионам свинца, кадмия и меди отдельно и при совместном присутствии. Построены ряды селективности для трех металлов. Показано влияние pH на ряды селективности.

**SUMMARY.** Sorption properties of humic acids (HA) in relation to ions of lead, cadmium and copper separately and with the joint presence were studied. The rows of selectivity for three metals were constructed. Effects of pH on the rows of selectivity were shown.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА.** Кадмий, свинец, медь, гуминовые кислоты, комплексообразование, сорбция.

**KEY WORDS.** Cadmium, lead, copper, humic acids, complex formation, sorption.

**Введение.** Содержание тяжелых металлов (ТМ) в природных водах невелико, однако в связи с активной добычей и переработкой этих металлов промышленностью их количество в сточных водах, а следовательно, и в водоемах и водотоках в последнее время существенно возрастает по сравнению с естественным, так называемым фоновым уровнем [1].

Для понимания факторов, которые регулируют концентрацию металла в природных водах, их химическую реакционную способность, биологическую доступность и токсичность, необходимо знать не только валовое содержание, но и долю свободных и связанных форм металла. В свою очередь токсичность и биодоступность металла зависят от реакционной способности и растворимости, то есть химической формы элемента. Форма каждого элемента связана с его степенью окисления и физическим состоянием (находится металл в свободном состоянии или включается в состав комплексов, неорганических или органических частиц, минералов, конкреций и т.п.).

Зная особенности связывания металлов с природным органическим веществом, и прежде всего — с наиболее важной его частью — гуминовыми кислотами (ГК) и минеральными компонентами почв и донных осадков и их особенности взаимодействия, можно понять механизмы миграции и накопления загрязняющих веществ в биосфере и повысить достоверность определения концентрации токсикантов в объектах окружающей среды [2]. Однако в реальных условиях из-за огромной сложности природных систем и одновременного содержания нескольких металлов в воде очень трудно получать достоверную количественную информацию. Целью данной работы является изучение сорбционных свойств ГК по отношению к ТМ в двойных и многокомпонентных системах на примере Cd, Pb, Cu.

**Методика.** В сорбционных экспериментах использовался препарат ГК, выделенный методом щелочной экстракции из образца озерного донного отложения (Ямало-Ненецкий автономный округ, Россия) [3].

Исследовали зависимость распределения свинца, кадмия и меди между существующими в системе формами в зависимости от pH системы. Готовили системы, содержащие гуминовые кислоты и ионы металлов отдельно и в совместном присутствии в области pH 3–10. Исследование проводили в режиме зависимости связывания от pH при постоянных начальных концентрациях металлов. Все растворы готовили на фоне 0,1 М раствора нитрата натрия для поддержания постоянной ионной силы. Значение pH регулировали добавлением 0,1 М HNO<sub>3</sub>. Растворы встряхивали в течение 24 ч при комнатной температуре, после чего центрифугировали в течение 30 мин при 3000 об./мин.

Разделение гуматных комплексов кадмия и свободных форм металла проводили на колонке с катионитом КУ-2-8 [3]. Концентрацию кадмия до и после пропускания через колонки измеряли на атомно-адсорбционном спектрометре марки contrAA® 700 с источником сплошного спектра. Концентрацию ГК измеряли фотометрически на приборе Agilent 8453.

**Результаты и их обсуждение.** На первом этапе исследовали распределение металлов в системе в зависимости от pH при общей концентрации металла 50 мкмоль/л.

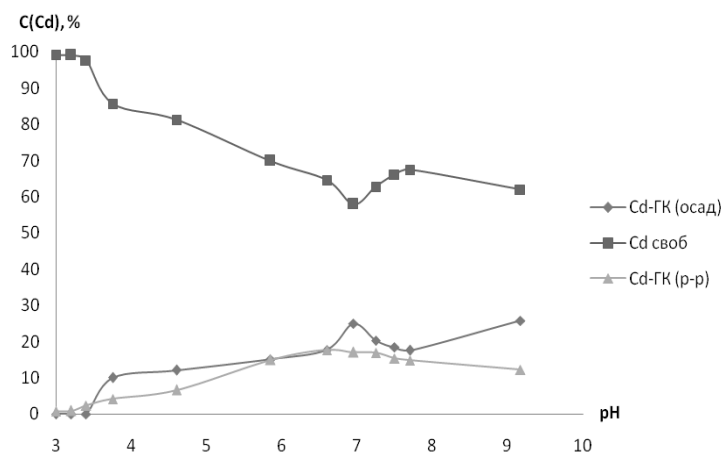


Рис. 1. Диаграмма распределения кадмия в двойной системе с начальной концентрацией  $C(\text{Cd})=50$  мкмоль/л

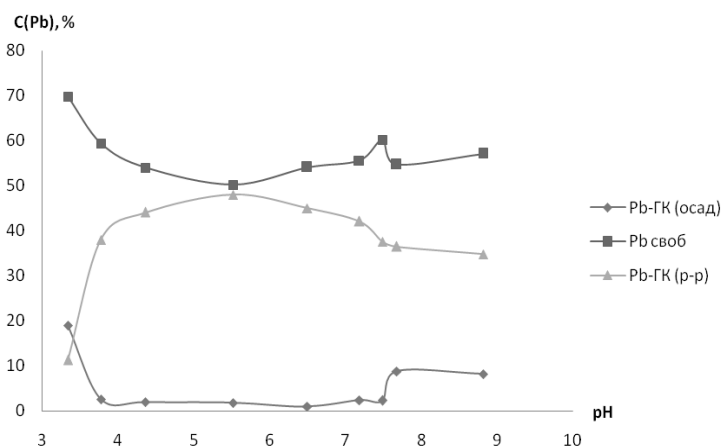


Рис. 2. Диаграмма распределения свинца в двойной системе с начальной концентрацией  $C(\text{Pb})=50$  мкмоль/л

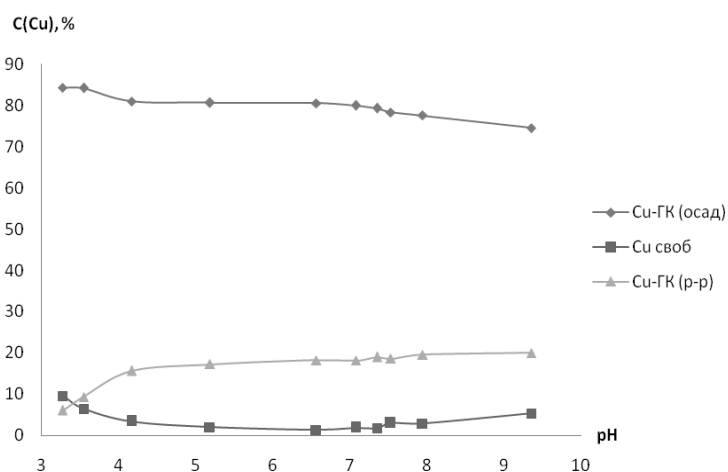


Рис. 3. Диаграмма распределения меди в двойной системе с начальной концентрацией  $C(\text{Cu})=50$  мкмоль/л

Из распределительных диаграмм кадмия (рис. 1) и свинца (рис. 2) видно, что при увеличении рН (до 7 в системе кадмия и до 5,5 в системе свинца) снижается их концентрация в свободном виде. В то же время в обеих системах возрастает доля металла, связанного с гуминовой кислотой в растворенной форме, а в системе кадмия — и в виде осадка. При дальнейшем увеличении рН в обеих системах наблюдается уменьшение концентраций металлов связанных с гуминовой кислотой. Доля же свободного свинца увеличивается, как и доля кадмия, связанного в осадке.

Из диаграммы распределения меди (рис. 3) видно, что основная часть меди связывается с ГК в осадке и незначительно уменьшается с ростом рН, в то же время возрастает концентрация металла, связанного с гуминовой кислотой в растворенной форме.

Далее было изучено удельное связывание ТМ с ГК в фазе раствора и в фазе осадка.

Для вычисления удельного связывания металла с данной фазой относили количество металла, поглощенного ГК в данной фазе (в растворе или в осадке) к массе ГК в растворе и в осадке соответственно.

В присутствии кадмия наблюдается преимущественное связывание ГК с кадмием в осадке, раствор обеднен кадмием. Это может быть связано с выпадением в осадок нерастворимых гуматов кадмия. В системе со свинцом осадок обеднен металлом, свинец преимущественно связывается с ГК в растворе. Однако при  $\text{pH} > 8$  выпадение свинца в осадок резко увеличивается за счет образования нерастворимого гидроксида свинца. В случае меди растворимые гуматы связывают незначительное количество металла, а осадок, напротив, обогащен им. Данный факт объясняется преимущественным образованием нерастворимых гуматов меди.

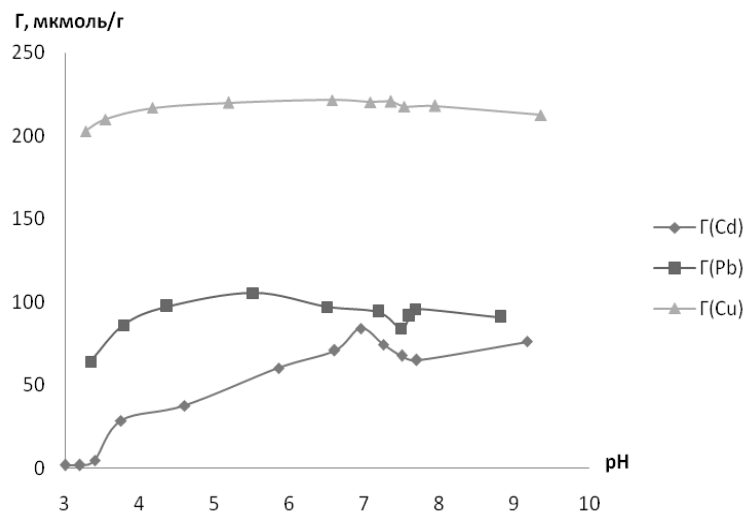


Рис. 4. Общее связывание ТМ с ГК в зависимости от рН при начальной концентрации  $C(\text{ТМ})=50$  мкмоль/л

На рис. 4. изображена зависимость количества связанных металлов на единицу массы гуминовой кислоты в растворе. Видно, что медь имеет значительно более высокое сродство к ГК по сравнению с кадмием и свинцом. Исходя из этой диаграммы можно сделать вывод, что по способности связывания с ГК в двойных системах исследуемые ТМ располагаются в следующей последовательности:  $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Cd}$ .

Связывание металлов с ГК при их совместном присутствии исследовали в системе, содержащей 250 мг/л ГК в диапазоне рН от 3 до 10 при начальной концентрации каждого металла 35 мкмоль/л.

В распределении кадмия в многокомпонентной системе имеется несколько отличий от двойной системы. Во-первых, наблюдается более резкое увеличение концентрации кадмия, связанного с ГК в осадке, и резкое уменьшение концентрации свободного кадмия в сильнощелочной области. Во-вторых, сорбционный максимум сдвинут в сторону больших значений рН. Это объясняется тем, что в двойной системе общая концентрация кадмия составляла  $C(\text{Cd})=50$  мкмоль/л, а в многокомпонентной системе —  $C(\text{Cd})=35$  мкмоль/л, а с увеличением концентрации металла равновесие сдвигается в сторону образования гуматов кадмия.

Аналогичная картина наблюдается и в случае свинца. С ростом рН плавно уменьшается доля свободного свинца, доля связанного в осадке и в растворе свинца в сравнении с двойной системой увеличилась.

Для меди в многокомпонентной системе до рН=7 уменьшается концентрация свободных ионов, растет концентрация меди, связанной с ГК в растворе. После рН=7 наблюдается значительное снижение вклада комплексов с гуминовой кислотой в осадке в общую концентрацию связанной меди, по сравнению с двойной системой.

На рис. 5-7 представлены графики зависимости удельного связывания металлов в разных фазах от рН системы. По сравнению с двойной системой в многокомпонентной системе уменьшается доля кадмия и меди, связанных с ГК в растворе. В многокомпонентной системе свинец лучше связывается с ГК в растворе в кислой и нейтральной областях, а при рН>8 происходит уменьшение доли свинца, связанного ГК в растворе, так же, как и в двойной системе. В многокомпонентной и двойных системах при рН<7,5 доли кадмия и свинца, связанного ГК в осадке, сопоставимы, однако при повышении рН в многокомпонентной системе происходит значительное увеличение доли связанных в осадок металлов. По сравнению с двойной в многокомпонентной системе доля меди, связанной в осадок, значительно уменьшается во всем диапазоне рН, вероятно, за счет выраженного эффекта конкуренции.

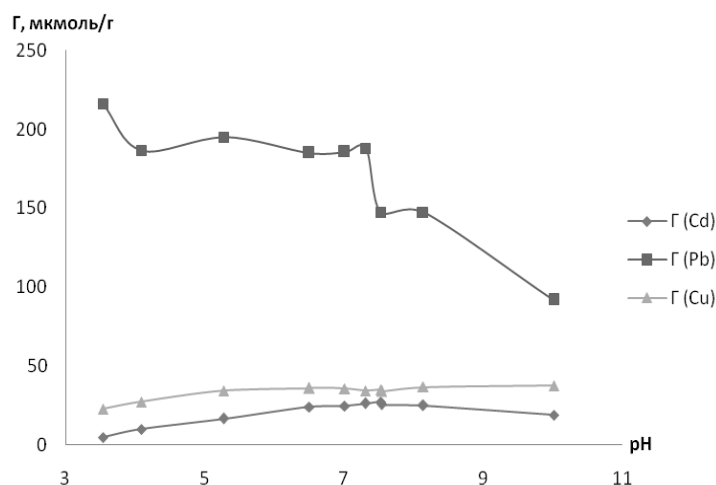


Рис. 5. Удельное связывание ТМ с ГК в фазе раствора

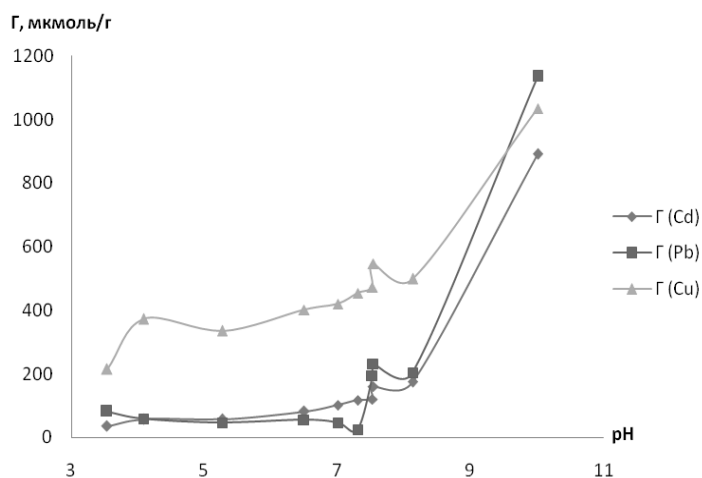


Рис. 6. Удельное связывание ТМ с ГК в фазе осадка

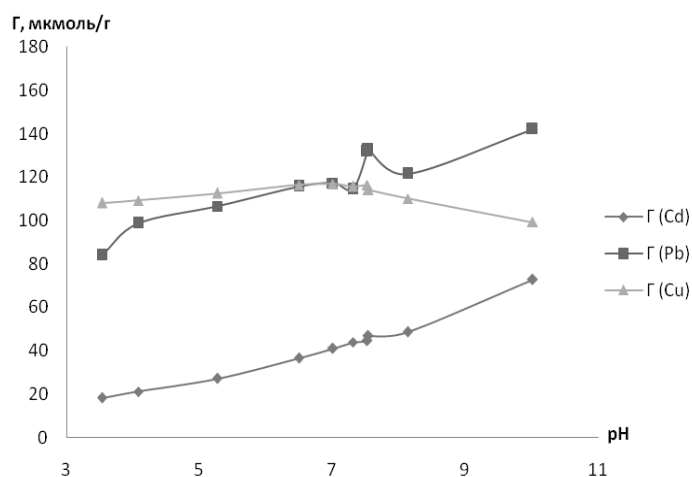


Рис. 7. Общее удельное связывание ТМ с ГК

На основании полученных данных строятся ряды селективности металлов для ГК в растворе, в осадке и в системе в целом (табл.).

Таблица

**Зависимость удельного связывания от pH**

	pH	Ряд селективности ТМ
Удельное связывание в растворе	3 < pH < 10	Cd < Cu < Pb
Удельное связывание в осадке	3 < pH < 10	Cd ≈ Pb < Cu
Общее удельное связывание	pH > 3,5	Cd < Pb < Cu
	6,5 < pH < 7,5	Cd < Pb ≈ Cu
	pH > 7,5	Cd < Cu < Pb

В растворе преимущественно связывается свинец, а в осадке — медь. Таким образом, в системе удельное связывание свинца и меди сопоставимо, за исключением щелочной области. Кадмий обладает наименьшим сродством к ГК во всем диапазоне рН.

**Выводы.** Установлено, что в двойных системах кадмий и медь преимущественно связываются в осадке, а свинец в растворе, однако в щелочной среде доля свинца в осадке резко увеличивается за счет образования нерастворимого гидроксида свинца. Построенные ряды селективности ТМ для ГК в фазе раствора и фазе осадка различаются между собой. Порядок ТМ в рядах зависит от рН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Владимирова А.М., Ляхин Ю.И., Матвеев Л.Т., Орлов В.Г. Охрана окружающей среды., Л.: Гидрометеоздат, 1991, 425 с.
2. Холин Ю.В., Гумусовые кислоты как главные природные комплексообразующие вещества // Университеты. 2001. № 4.
3. Каюгин А.А. Хритохин Н.А., Паничев С.А. Распределение кадмия в модельной системе, содержащей каолин и гуминовые кислоты // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. № 4. С. 429-434.

**Виктория Григорьевна КАТАНАЕВА** —  
доцент кафедры органической  
и экологической химии,  
кандидат химических наук  
*Vkatanaeva@utmn.ru*

**Алексей Владимирович СЕЛЯНИН** —  
ведущий инженер научно-исследовательского  
отдела ОАО «Гипротюменнефтегаз»  
*Seljanina92@mail.ru*

УДК 543:502.5

### **ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ СОСТОЯНИЯ ВОД ОЗЕР ЛЕСОСТЕПНОГО ПРАВОБЕРЕЖНОГО ПРИИШИМЬЯ**

### **HYDROCHEMICAL INDICES OF WATERS STATE OF THE FOREST- STEPPE RIGHT-BANK LAKES OF THE REGION NEAR THE ISHIM RIVER**

**АННОТАЦИЯ.** В статье представлены результаты изучения химического состава вод 27 озер лесостепного правобережного Приишимья Сладковского района Тюменской области. Выявлены его особенности, установлены корреляционные зависимости ионного состава вод; концентрации сероводорода и содержания сульфатов.

**SUMMARY.** The article offers the examination of chemical composition of waters of twenty seven forest-steppe right-bank lakes near the Ishim river located in Sladkovskiy area of the Tyumen region. The authors defined its peculiarities and established ionic waters composition correlation dependences; hydrogen sulphide and sulphates concentration.

**КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА.** Гидрохимические показатели, корреляции, озера.  
**KEY WORDS.** Hydrochemical indices, correlation dependences, lakes.

Знание особенностей химического состава вод необходимо для решения вопроса интенсивного использования ресурсов озер. Озерный фонд юга Тю-