

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

ИНСТИТУТ ХИМИИ
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ
Заведующий кафедрой
(д.х.н., профессор)
Т.А. Кремлева Т.А. Кремлева
18 июля 2019 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА
(магистерская диссертация)

**Оценка степени загрязнения окружающей среды г. Тюмени на основе
анализа содержания тяжелых металлов (Co, Mn, Sr и Fe) в пробах
снежного покрова**

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
Студентка II курса
Очной формы обучения

Гайнутдинова
Виктория
Валериевна

Научный руководитель
канд.техн.н., доцент

Шигабаева
Гульнара
Нургаллаевна

Рецензент
Инженер КЛ ЦЗЛ АО
«Антипинский НПЗ»
к.х.н

Морозова Наталья
Владимировна

г. Тюмень, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	7
1.1 ЭКОЛОГИЯ	7
1.1.1 Экологическая обстановка в современных городах	7
1.1.2 Характеристика города Тюмень	8
1.1.3 Снежный покров, как индикатор загрязнения	9
1.1.4 Химический состав снежного покрова.....	9
1.2 ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ.....	11
1.2.1 Общая характеристика тяжелых металлов.....	11
1.2.2 Формы нахождения тяжелых металлов в снежном покрове...12	
1.2.3 Биологическая роль тяжелых металлов.....	14
1.2.4 Токсическое влияние тяжелых металлов.....	15
1.2.5 Источники поступления тяжелых металлов	16
1.2.6 Информация по металлам	18
1.2.6.1 Марганец	18
1.2.6.2 Кобальт	19
1.2.6.3 Железо	20
1.2.6.4 Стронций	21
1.3 МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ.....	23
1.3.2 Метод атомно – абсорбционной спектроскопии.....	25
Недостатки метода атомно – абсорбционной спектроскопии	26
1.3.1 Фотометрический метод анализа	27
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	30
2.1 ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА И РЕАКТИВЫ	30
2.2 АППАРАТУРА	31
2.2.1 Атомно – абсорбционный спектрометр ContrAA 700	31
2.2.2 Печь с графитовой трубкой.....	32
2.2.3 Фотоколориметр КФК «ЗОМЗ».....	33

	3
2.2 МЕТОДИКА ПРОБОПОДГОТОВКИ.....	34
2.3 МЕСТО ОТБОРА ПРОБ	36
2.4 МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.4.1 Атомно-абсорбционный метод.....	37
2.4.2 Измерение массовой концентрации общего железа с сульфосалициловой кислотой.....	39
2.4.2.1 Подготовка к анализу	39
2.4.2.2 Проведение анализа	40
2.5 ОТРАБОТКА МЕТОДИКИ	43
2.5.1 Оценка сходимости и воспроизводимости	43
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	46
3.1 СОДЕРЖАНИЕ КОБАЛЬТА В ПРОБАХ СНЕЖНОГО ПОКРОВА.	46
3.2 СОДЕРЖАНИЕ МАРГАНЦА В ПРОБАХ СНЕЖНОГО ПОКРОВА	50
3.3 СОДЕРЖАНИЕ ЖЕЛЕЗА В ПРОБАХ СНЕЖНОГО ПОКРОВА	54
3.3 СОДЕРЖАНИЕ СТРОНЦИЯ В ПРОБАХ СНЕЖНОГО ПОКРОВА	58
ВЫВОДЫ	63
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	65
ПРИЛОЖЕНИЕ А. СОДЕРЖАНИЕ КОБАЛЬТА В ПРОБАХ СНЕЖНОГО ПОКРОВА Г. ТЮМЕНЬ	71
ПРИЛОЖЕНИЕ Б. СОДЕРЖАНИЕ МАРГАНЦА В ПРОБАХ СНЕЖНОГО ПОКРОВА Г. ТЮМЕНЬ	72
ПРИЛОЖЕНИЕ В. СОДЕРЖАНИЕ СТРОНЦИЯ В ПРОБАХ СНЕЖНОГО ПОКРОВА Г. ТЮМЕНЬ	73
ПРИЛОЖЕНИЕ Г. СОДЕРЖАНИЕ ЖЕЛЕЗА В ПРОБАХ СНЕЖНОГО ПОКРОВА Г. ТЮМЕНЬ	74

ВВЕДЕНИЕ

Печальные последствия человеческой деятельности для окружающей среды стали объективной реальностью. Ухудшение состояния природной среды связано, как правило, с нерациональным «потребительским» использованием природных ресурсов, низким уровнем разработки с внедрения безотходных технологий, малой изученностью последствий антропогенного воздействия на окружающую среду, а также ошибками в экологической политике.

Антропогенное воздействие на природную среду находится в настоящее время в центре внимания экологов всего мира. И это не случайно, так как крупнейшие экологические проблемы, такие как глобальное потепление, разрушение озонового слоя, эрозия почв, кислотные дожди и многое другое, возникли из-за вмешательства человека в природную среду [1].

В настоящее время в городах проживает более половины населения Земли. По состоянию на 2018 год численность городского населения в России составляет 80,9% [2]. В связи с этим город с его мощной социально – экономической и инженерно – технической инфраструктурой становится одним из главных виновников загрязнения окружающей среды. Около 80% всех выбросов в атмосферу поступает из-за деятельности городов. Причем загрязняющее воздействие прослеживается на далекие расстояния около 50-ти километров от них [3].

Среди специфических загрязняющих веществ города важное место занимают металлы, большинство которых относят к первому и второму классам опасности. Их негативное влияние на организм связано не только с непосредственным воздействием высоких концентраций, но и способностью многих металлов накапливаться в организме человека [4].

Тяжелые металлы аккумулируются в депонирующих средах, какими являются снежный и почвенный покров, и образуют техногенные ореолы и потоки рассеивания. Так как кумуляция поллютантов в среде обитания человека крайне нежелательна, изучение динамики накопления металлов в депонирующих средах крайне важно и актуально.

Так как непрерывно увеличивается экологическая нагрузка на города и мероприятия по снижению содержания вредных веществ не всегда стабильны, то проблема оценки экологического состояния окружающей среды на улицах и в микрорайонах города является актуальной.

Поскольку во время снеготаяния (первая фаза половодья) возможен плоскостной сток талых снеговых вод в водные объекты, используемые для коммунальных нужд, то проведение эколого-геохимической оценки загрязнения городского снежного покрова является весьма актуальным.

Особое значение изучение снега, естественного накопителя химических элементов за зимний период, имеет для сибирских регионов, где зима длится более пяти месяцев.

Целью данной работы является оценка степени загрязнения окружающей среды центральных районов и близлежащих населенных пунктов города Тюмень на основе определения тяжелых металлов в снежном покрове методом атомно – абсорбционного анализа.

Задачи исследования:

1. Определить содержание тяжелых металлов, таких как Co, Mn, Sr в талых пробах снежного покрова методом атомно – абсорбционной спектроскопии, а также Fe - фотометрическим методом;
2. Оценить распределение тяжелых металлов в пробах снежного покрова;
3. Сопоставить распределение тяжелых металлов в центральных районах и отдаленных населенных пунктах.
4. Сопоставить содержание тяжелых металлов в пробах снежного покрова с фоновой пробой и ПДК_{р-х}, сделать соответствующие

выводы. Определить возможные источники загрязнения тяжелыми металлами;

5. Построить карты изоконцентраций исследуемых элементов с использованием программы Surfer.

На сегодняшний день существуют работы, посвященные изучению распределения тяжелых металлов в депонирующих средах. Однако было принято решение изучить эту тему более масштабно, исследовав большое количество тяжелых металлов и охватив не только территорию города Тюмень, но и захватить близлежащие населенные пункты.

Данная работа выполнена совместно с сотрудниками кафедры физической географии и ландшафтоведения МГУ им. Ломоносова старшим преподавателем Харитоновой Т.И. и м.н.с. Мерекаловой К.А.

Результаты работы были представлены и опубликованы в виде тезисов на следующих научных конференциях с международным участием: «Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах» (Тюмень: ТюмГУ, 23-28 апреля 2018 г.), «Экологический мониторинг и биоразнообразие» (Ишим: Ишимский педагогический институт им. П.П. Ершова, 25-26 декабря 2018 года), «Водные ресурсы – основа устойчивого развития поселений Сибири и Арктики в XXI веке» (Тюмень: ТИУ, 22 марта 2019 г.).

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 ЭКОЛОГИЯ

1.1.1 Экологическая обстановка в современных городах

Достигнутый уровень материального производства и предсказываемые темпы его роста наметили четкие грани взаимоотношений общества и природы, когда дальнейшее применение естественных ресурсов вступает в противоречие с состоянием окружающей среды по факту дальнейшей ее контаминации различными вредными выбросами и отходами производств. Данный факт имеет отношение ко всем промышленно развитым странам мира, и Россия здесь не является исключением [5].

В крупных городах из года в год в геометрической прогрессии увеличивается количество эксплуатируемого автотранспорта, что, несомненно, приводит к ухудшению экологического состояния окружающей среды[1].

В результате контаминации атмосферы вредными веществами отработавших газов двигателей внутреннего сгорания зоной экологического бедствия для населения становятся целые регионы, а особенно крупные города[7]. Непосредственно при сгорании топлива в цилиндрах двигателей образуются как токсичные (окись углерода, углеводороды, окислы азота), так и нетоксичные вещества (водяной пар, двуокись углерода). Помимо всего этого, при работе двигателя внутреннего сгорания выделяют соединения тяжелых металлов, канцерогенные вещества, альдегиды и сажу, которые вредно воздействуют на организм человека[7].

В сравнении с промышленностью, автомобильный транспорт представляет собой подвижный источник токсичных выбросов в атмосферу, что несет в себе реальную угрозу здоровью человека и экологическому состоянию окружающей среды [6].

Предприятия, строения, городское хозяйство, промышленные, бытовые и факельные отходы населенных пунктов и промышленных районов на десятки километров вокруг нарушают нормальную биогеохимию и биологию почвенно-экологических систем. В той или иной степени каждый город или промышленный центр считается причиной появления крупных биогеохимических аномалий, угрожающих жизни и здоровью человека.

1.1.2 Характеристика города Тюмень

Город Тюмень является нефтегазовой столицей России, административным центром крупнейшего нефтегазодобывающего региона. Данный город располагается в южной части Тюменской области и Западной Сибири, а именно на берегу реки Тура, которая является левым притоком Тобола.

В данный период город Тюмень пребывает в стадии экономического и территориального роста. Вследствие этого экологическое состояние ежегодно усугубляется.

Поскольку добыча нефти и природного газа наносит вред окружающей среде, то в воздухе происходит увеличение содержания вредных веществ с началом эры усиленной добычи и переработки нефтепродуктов.

Влияние выбросов автотранспорта наиболее сильно сказывается на центральных районах города. В связи с быстрорастущим количеством машин становится необходимым расширять дороги за счет прилегающих к ним территорий, засаженных газонами и деревьями.

Одной из особенностей города Тюмень является то, что большинство предприятий, а именно станкостроительный завод, металлургический завод, комбинат железобетонных изделий и т.д. не имеют санитарных зон и расположены в городе и примыкают к жилым зданиям.

Тюменские экологи насчитывают в городе 848 экологически вредных промышленных предприятий, оказывающих вредное воздействие на окружающую среду, и наблюдают превышение концентрации в воздухе

таких вредных веществ как формальдегид (на 22%), диоксид азота (на 16,1%) процента, свинец (7,7%), оксид углерода (3,6%).

1.1.3 Снежный покров, как индикатор загрязнения

В последнее время снежный покров используется, в качестве оценки контаминации атмосферы в регионе, где наблюдается долгосрочное устойчивое накопление снега [8,9].

Анализируя снежный покров возможно не только оценить загрязнение атмосферных осадков и атмосферного воздуха, но и отследить загрязнение почвы и воды, что немаловажно [39].

Характерным преимуществом выбора в качестве объекта исследования снежного покрова является то, что снег более объективен и стабилен, поскольку вплоть до весеннего снеготаяния загрязняющие вещества в нем законсервированы и накапливаются с последующим снегопадом. Всего лишь одна проба по всей толще покрова способна предоставить конкретные сведения о загрязнении за весь зимний период: от начала зимнего покрова до момента снеготаяния [10].

К тому же, исследование снежного покрова позволяет использовать более простые и достоверные методы анализа такие, как атомно – абсорбционная спектрофотометрия, кондуктометрия, потенциометрия с ионселективными электродами, хромато-масс-спектрометрия, капиллярный электрофорез и т.д.

С помощью анализа снежного покрова помимо установления уровня загрязняющих веществ в нем возможно определить ореолы распределения выбросов промышленных предприятий, а также выяснить пути поступления поллютантов в почвы и поверхностные воды.

1.1.4 Химический состав снежного покрова

В связи с поступлением различных химических соединений, поглощением снеговым покровом газов, растворимых аэрозолей формируется состав снежного покрова.

Можно утверждать, что, анализируя фильтрат талой воды, можно оценить степень загрязненности атмосферы растворимыми формами элементов [11].

Все вещества, поступающие в атмосферу, аккумулируются в снежном покрове благодаря его высокой поглощающей способности. В связи с этим снежный покров можно рассматривать, как индикатор загрязнения окружающей среды. Опасные вещества, находящиеся в снежном покрове, могут поступать с талыми водами в открытые и подземные водоемы, почву, тем самым внося загрязнение в них [12]. Снежный покров может содержать гораздо больше загрязняющих веществ, чем находится в атмосфере.

Он загрязняется постепенно. Отдельные снежинки сорбируют загрязняющие вещества из атмосферы. Таким образом, выпавший снег уже является не чистым, а токсичным. В стране ведется систематическое наблюдение за загрязнением снежного покрова техногенными выбросами. Исследуется как фоновое загрязнение снежного покрова, так и загрязнение вокруг городов [12].

1.2 ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ

Геохимия окружающей среды неразрывно связана с рассредоточением химических элементов в различных оболочках Земли таких, как атмосфера, литосфера, гидросфера. Особенный интерес представляют металлы, которые в избытке имеются в этих слоях. Их содержание увеличивается по мере добычи минералов и полезные ископаемых, а так же в результате технологических процессов. Подобное явление опасно для здоровья людей, поэтому эти металлы считаются потенциально – опасными [13].

1.2.1 Общая характеристика тяжелых металлов

К тяжелым металлам относят более 40 элементов (ртуть, медь, кадмий, мышьяк, железо, свинец, золото и др.).

По мнению исследователей, соединения этих элементов далеко не равнозначны как загрязняющие вещества. Поэтому происходит сужение рамок группы тяжелых металлов.

Так, в работах Ю.А. Израэля в списке химических веществ, которые необходимо определять в природных средах, в разделе тяжелые металлы находятся Pb, Hg, Cd, As. С другой точки зрения, по решению группы по выбросам тяжелых металлов, работающей под эгидой Европейской Экономической Комиссии ООН только Zn, As, Se и Sb необходимо относить к тяжелым металлам [16].

Важную роль в категорировании тяжелых металлов играют следующие условия: токсичность для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также способность к биоаккумуляции и биомагнификации. Практически все металлы, попадающие под это определение (за исключением свинца, ртути, кадмия и висмута, биологическая роль которых на настоящий момент не ясна), активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов [15].

По классификации Н. Реймерса, тяжелыми металлами являются металлы с плотностью более 8 г/см^3 . Таким образом, к тяжелым металлам относятся Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg [15].

Органические и неорганические соединения тяжелых металлов и мышьяка используются во многих отраслях промышленности в качестве сырья или побочных продуктов, применяемых в сельском хозяйстве как гербициды (для борьбы с сорными растениями) и инсектициды (для борьбы с вредными насекомыми). Мышьяк и некоторые тяжелые металлы (медь, ртуть, висмут) входят в состав различных лекарственных форм; растворы сулемы, диоксида используются в качестве антисептиков (средства, обладающие противомикробной активностью) [14].

1.2.2 Формы нахождения тяжелых металлов в снежном покрове

Ионы металлов являются важными компонентами природных водоемов. Они существуют в разных степенях окисления в зависимости от условий окружающей среды (рН, окислительно-восстановительный потенциал, наличие лигандов) и являются составной частью разных неорганических и металлоорганических соединений, которые являются истинно-растворенными, коллоидно-дисперсными или быть в составе минеральных и органических взвесей [40].

Многие металлы способны к образованию довольно прочных комплексы с органикой, которые относятся к одной из важнейших форм миграции элементов в природных водах. Множество комплексов органических соединений формируются по хелатному циклу и являются устойчивыми. Относительно хорошо растворимы в условиях нейтральной, слабокислой и слабощелочной сред комплексы, которые образуются почвенными кислотами с солями железа, алюминия, титана, урана, ванадия, меди, молибдена и других тяжелых металлов. Именно этот факт является причиной способности металлоорганических соединений к миграции на значительные расстояния в природных водах. Для слабоминерализованных и поверхностных вод, образование других комплексов в которых невозможно, это крайне важно [41].

Кобальт поступает в природные воды в результате процессов выщелачивания их из медноколчедановых и других руд, а также со сточными

водами металлургических, металлообрабатывающих и химических заводов. Кроме того, по причине разложения растительных и животных организмов некоторые количества кобальта способны поступать из почв [20].

Необходимо отметить, что в природных водах соединения кобальта находятся в растворенном и взвешенном состоянии. Растворенные формы представлены в основном комплексными соединениями, в т. ч. с органическими веществами природных вод. Для поверхностных вод наиболее характерны соединения двухвалентного кобальта. Но также возможно и существование трехвалентного кобальта при наличии окислителей.

Миграция марганца в природных водах происходит в различных формах: комплексных соединений с сульфатами и бикарбонатами, коллоидной, ионной – в поверхностных водах осуществляется переход в высоковалентные оксиды, выпадающие в осадок, комплексных соединений с органическими веществами (органическими кислотами, аминами, гумусовыми веществами и аминокислотами), сорбированных соединений - марганецсодержащих взвесей минералов, вымытых водами. Баланс и формы содержания марганца в воде определяют температурой, содержанием кислорода, рН, поглощением, выделением его водными организмами и подземными стоками [42].

Железо в природных водах может находиться в виде двух- и трехвалентных ионов, коллоидов органического и неорганического происхождения, таких как $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeS , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, комплексных соединений с гуматами и фульвокислотами, а также в виде тонкодисперсной взвеси.

Коллоидная гидроокись железа образуется при рН выше 3, а осадок - при рН выше 4,5 (как правило, в окислительной среде). В природных водах значение рН обычно колеблется в пределах 6,2-7,5, поэтому в них не может содержаться трехвалентное железо, но может присутствовать (например, в подземных водах при отсутствии растворенного в воде кислорода и других окислителей) двухвалентное железо в виде ионов или в составе солей. В

поверхностных водах железо обычно встречается в виде органических комплексных соединений, либо коллоидных или тонкодисперсных взвесей.

1.2.3 Биологическая роль тяжелых металлов

Интерес к функциям переходных элементов, которые относятся к тяжелым металлам и содержатся в организме в следовых количествах, проявился сравнительно недавно. Таким образом, сформировался новый раздел науки – бионеорганическая химия, изучающая структуру, свойства и реакции соединений биогенных элементов *in vivo*. Из-за низкого содержания в живом организме их стали называть микроэлементами.

Большое значение микроэлементов в осуществлении жизненных функций человека в отношении таких элементов, как марганец, цинк, молибден, фтор, иод и селен, уже доказано. Что касается хрома, никеля, ванадия, олова, мышьяка и кремния, то необходимость этих металлов в живом организме пока только лишь вероятна. Выше перечисленные элементы существуют в организме либо в форме гидратированных ионов, либо в виде координационных соединений (подобно железу) [43].

Многочисленными исследованиями установлено, что влияние металлов весьма разнообразно и зависит от содержания в окружающей среде и степени нуждаемости в них микроорганизмов, растений, животных и человека. **Фиототоксичное** действие твердых металлов проявляется, как правило, при высоком уровне техногенного загрязнения ими почв и во многом зависит от свойств и особенностей поведения конкретного металла.

Существует ряд тяжелых металлов, крайне необходимых для нормального функционирования организма. Их называют биогенными элементами. Металлы, которые при попадании в организм отравляют его, называют ксенобиотиками, то есть чуждые живому [44].

На сегодняшний день к числу отравляющих элементов относят кадмий, ртуть, свинец, сурьму. Деятельность остальных металлов в живых организмах можно оценить положительно. Металлы в ионной форме являются составной частью витаминов, гормонов, регулируют активность

ферментов. Известно, что для белкового, углеводного и жирового обмена веществ необходимы следующие элементы Mo, Fe, V, Co, W, B, Mn, Zn; в синтезе белков участвуют Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Co; в кроветворении - Co, Cu, Mn, Ni, Zn; в дыхании - Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, Co.

Хоть молекула металлсодержащего фермента способна вынести множество каталитических циклов, но все-таки процессы обмена веществ, осуществляющиеся в живом организме, способны стать причиной разрушения части ферментов и вывода соответствующего количества металлов из организма. Исходя из этого, во избежание нарушения жизнедеятельности организма, необходимо восполнять нехватку микроэлементов посредством приема пищевых добавок [19].

1.2.4 Токсическое влияние тяжелых металлов

Металлы, находясь в живых организмах в малых количествах, выполняют важные функции, входя в состав биологически активных веществ. Существенные отклонения от соотношений концентраций металлов в организме могут привести к губительным последствиям для живых организмов [48].

Тяжелые металлы являются протоплазматическими ядами, токсичность которых возрастает по мере увеличения атомной массы. Токсичность металлов проявляется по-разному. Некоторые металлы ингибируют деятельность ферментов (Cu, Hg), железо при токсичных уровнях концентраций нарушает нормальный обмен веществ, образуя хелатоподобные комплексы с обычными метаболитами. Кадмий и медь, к примеру, взаимодействуя с клеточными мембранами, изменяют их проницаемость [17].

Соединения тяжелых металлов попадают в организм главным образом через желудочно-кишечный тракт с пищей, водой, лекарствами и реже – через органы дыхания. Также возможен путь поступления через кожу при контакте с загрязненными средами: воздухом, водой, парфюмерией. Факт

попадания металлов в организм с пищей и питьевой водой указывает на необходимость детального токсикологического контроля [45].

Тяжелые металлы способны влиять практически на все системы организма, оказывая токсическое, аллергическое, канцерогенное, гонадотропное действие. Доказано эмбриотоксическое действие металлов через фетоплацентарную систему, а также их мутагенный эффект.

Многие тяжелые металлы могут избирательно накапливаться в тех или иных органах и тканях, нарушая их функционально и структурно [18].

В природной среде ионы металлов редко встречаются изолированно друг от друга. Концентрации разных металлов и различные комбинативные сочетания в среде влекут за собой изменение свойств отдельных элементов в результате их синергического или антагонистического воздействия на организмы. Установлено, что смесь цинка и меди в пять раз токсичнее, чем арифметически полученная сумма их токсичности. Данное явление объясняется синергизмом при коллективном влиянии этих элементов.

Подобно работает и смесь цинка с никелем, однако существуют наборы металлов, действие которых аддитивно, например цинк и кадмий [46,47].

1.2.5 Источники поступления тяжелых металлов

Выделяют несколько основных источников загрязнения почв тяжелыми металлами.

Самый распространенный и требующий особого внимания источник - это аэральные выбросы. Интересно, что аэральное загрязненные почвы встречаются не только в России, но и в Европейском союзе, США, Канаде, Австралии, а в последнее время и Китае. К примеру, в почвах, находящихся вблизи одного из сталелитейных заводов Китая, содержание Cu возросло в 3,6 раз, Pb – в 3,6 раз, As – в 16 раз [20].

В России жизнедеятельность горно-металлургического комбината «Норникель» явилась причиной мощнейшей медно – никелевой аномалии в г. Норильске. Необходимо отметить, что данное предприятие является одним из мировых лидеров по производству никеля и палладия. Кроме того,

предприятие производит кобальт, родий, серебро, золото, иридий, рутений, а также селен, теллур и серу [21].

В настоящее время, в связи с заменой устаревшего оборудования и сменой технологических процессов, количество аэральных выбросов в России заметно снизилось. Приведем конкретные цифры, подтверждающие данный факт. Если в 1980 г. Среднеуральский медеплавильный завод выбрасывал 205 тыс. т, то в 1989 г. – 141 тыс. т, в 1995 г. – 96 тыс. т, а в 2004 – только 25 тыс. т [22]. Курский аккумуляторный завод, являющийся крупнейшим в России и СНГ предприятием по производству химических источников тока, за 26 лет значительно сократил выбросы от технологических процессов. Количество техногенного никеля уменьшилось в 23 раза, кадмия – в 180 раз [23].

Следующий источник загрязнения окружающей среды – водородное загрязнение, при котором загрязняющие вещества транспортируются поверхностными и подземными водами.

. В 2007 г. в Иркутской области 95% аэральных загрязнителей задерживалось на фильтрах, в то время как в поверхностные воды было сброшено свыше 1 млрд. м³ сточных вод, из которых 78% были недоочищены [24]. Среди этих водородных загрязнителей преобладали опасные соединения Cu и Hg. Установлено, что водородное загрязнение аллювиальных почв может быть крайне интенсивным. Загрязненные аллювиальные почвы могут стать длительным источником загрязнения воды даже тогда, когда сброс сточных вод уже остановлен [25,26].

Отвалы золы, шлака, руд, шламов, содержание тяжелых металлов в которых может быть велико, служат причиной загрязнения почв и подземных вод. Так, Cr поступает в почву и воды из рудных отвалов, феррохромового шлака, металлического лома. В осадках очистных сооружений гальванических производств содержание Cr может достигать 150000 [27], Ni – до 6000, Cu – 11000 и Cd – до 1600 мг/кг [28]. Почвы вблизи таких отвалов

сильно загрязнены. Ni, Cu, Hg, As, V, Cr, Se попадают в почву из золоотвалов [29].

Очень серьезная проблема возникла из-за попадания Cr, Cu, Ni из отвалов золы ТЭЦ металлургических шлаков в водохранилище, служащее источником питьевого водоснабжения г. Ижевск [30]. В акватории водохранилища, прилегающего к золошлакоотвалу, очень сильно загрязнены донные отложения. Концентрация Cu, Ni, Cr в десятки раз превышает фоновые значения. В пределах шлакоотвала имеются участки с сильнощелочной реакцией pH 10,8–11,7 со значительным содержанием подвижной формы .

1.2.6 Информация по металлам

В данной работе снежный покров был проанализирован на содержание таких тяжелых металлов, как марганец, кобальт, стронций и железо.

Охарактеризуем каждый из них.

1.2.6.1 Марганец

Марганец является достаточно распространенным элементов, составляя 0,1% (масс.) земной коры. Наиболее часто встречающееся соединение, содержащее марганец, пиролюзит представляет собой диоксид марганца MnO_2 . Также широко известны такие минералы, как гаусманит Mn_3O_4 и браунит Mn_2O_3 [33].

В чистом виде марганец представляет собой металл серебристо – белого цвета, плотный, твердый – тверже железа, однако из-за своей хрупкости практического применения в чистом виде не имеет. Однако его сплавы и соединения нашли широкое применение в народном хозяйстве.

Марганец относится к числу жизненно важных микроэлементов. Марганец входит в состав ферментов, без которых неосуществимы специфические метаболические процессы, к примеру, образование мочи. К тому же, этот элемент требуется для активации ферментов дегидрогеназ и для синтеза витамина С. Марганец входит в состав тканей растений и животных. Элемент участвует в фотосинтезе, в процессе дыхания,

активирует ряд ферментов, является неременным участником мышечного метаболизма. Суточная доза марганца для человека составляет 2– 9 мг. Одинаково опасен как недостаток, так и избыток элемента.

Его недостаток становится причиной поражения костной системы у животных, у птиц последствием недостатка является поломка крыльев и перьев.

При избытке марганца поражаются легкие, сердечно – сосудистая система, центральная нервная система, происходит увеличение лимфатических узлов, дерматиты. Непосредственно при вдыхании пыли, содержащей пиролюзит (MnO_2), происходит поражение нервной системы – паркинсонизм, изменение печени и щитовидной железы. Значительное влияние оказывается на женский организм, нарушая менструальный цикл, увеличивая вероятность самопроизвольных абортов, мертворождения [32].

Большая часть мировой добычи марганца уходит на нужды сталелитейной промышленности. В этой области марганец используется как легирующий компонент, стабилизируя в стали фазу аустенита. Кроме того, во время плавки стали марганец связывает такие нежелательные компоненты, как кислород и серу, уменьшая тем самым их содержание в готовом изделии [31].

В электротехнике марганец используется для создания устойчивых к коррозии гальванических покрытий металлических изделий.

Соединения марганца имеют большое значение в органическом синтезе в качестве окислителей и катализаторов.

Кроме всего прочего, различные соединения марганца применяются в полиграфии, стекольной и керамической индустрии, сельском хозяйстве, медицине и т.д.

1.2.6.2 Кобальт

Кобальт – твердый, тягучий, металл серебристо-белого цвета с розовыми или синеватыми отблесками. Обладает магнитными свойствами, как и железо, но опережает его по своей твердости. Согласно шкале Мооса

показатель кобальта составляет 5,5 баллов. Железо имеет меньшую твердость, соответствующую 5-ти баллам.

В природе данный металл мало распространен: содержание в земной коре составляет 0,001% (масс.). Встречается в основном в соединении с мышьяком в виде минералов кобальтовый шпейс CoAs_2 и кобальтовый блеск CoAs [33].

Данный химический элемент принимает участие во многих процессах жизнедеятельности человека. В организм он попадает чаще всего с витаминами группы B_{12} , так называемыми кобаламинами и прочими органическими соединениями. Он положительно влияет на развитие эритроцитов, синтез белков, усвоение организмом кальция, фосфора и азота. Недостаток кобальта способен вызвать рак крови.

Переизбыток кобальта приводит к понижению артериального давления, нарушая работу печени, щитовидной железы, увеличивая содержание молочной кислоты в мышечной ткани (причина утомляемости), тормозит переваривание жиров. Также ионы кобальта разрушают белки. Токсическая доза составляет 500 мг [32].

Кобальт используют в основном в качестве добавки к сталям, что способствует повышению жаропрочности, улучшению механических свойств (твердости и износостойчивости при повышенных температурах). Данный элемент улучшает вязкость сплава и уменьшает его чувствительность к толчкам и ударам. Необходимо отметить, что кобальт нашел применение в авиационной и космической промышленности. Сплавы кобальта используются в двигателях, где достигается достаточно высокая температура, а так же в конструкциях авиационных турбин.

1.2.6.3 Железо

Железо – самый распространенный металл на Земле после алюминия. Содержание его в земной коре составляет 4% (масс.). В земной коре встречается в виде оксидов, сульфидов, силикатов. В чистом виде железо находится только в метеоритах. Важнейшие руды железа: магнитный

железняк Fe_3O_4 , красный железняк Fe_2O_3 , бурый железняк $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и шпатовый железняк FeCO_3 . В больших количествах встречается пирит или железный колчедан FeS_2 .

По внешнему виду представляет собой металл серебристо-белого цвета с явным металлическим блеском. Чистый металл довольно пластичен, хорошо поддается ковке и плохо литью. Однако небольшие примеси углерода повышают его твердость.

Железо способно образовывать комплексные соединения с молекулярным кислородом, серой, азотом. На этом явлении основана его физиологическая роль в организме. Железосодержащие белки осуществляют различные функции: гемоглобин транспортирует кислород от легких к тканям всех органов, миоглобин запасает его в мышцах в связанном виде, цитохромы обеспечивают тканевое дыхание. Железо также принимает роль в построении клеточного ядра.

Дефицит железа в организме перерастает в серьезное заболевание - железодефицитная анемия. Длительный железодефицит приводит к нарушению работы сердца, снижению мышечного тонуса, нарушению работы иммунной системы, нарушению менструального цикла и т.д.

Соединения железа (II) более токсичны, чем соединения железа (III). Вдыхание пыли, содержащей соединения железа способно привести к заболеванию легких, сердечно-сосудистой дистонии, к снижению секреции желудка, изменению состава крови, возникновению стоматита, гастрита. Токсическая доза железа составляет 200 мг, летальная – 7-35 грамм [32].

1.2.6.4 Стронций

Стронций встречается в природе в основном в виде сульфатов и карбонатов, образуя минералы целестин SrSO_4 и стронцианит SrCO_3 . Содержание стронция в земной коре составляет 0,04% (масс.).

В виде простого вещества элемент представляет мягкий серебристо-белый металл, отличающийся ковкостью и пластичностью.

Стронций применяют в качестве легирующего агента. Его добавка придает сплавам ковкость и пластичность. Соли стронций применяются в пиротехнике, так как при сгорании окрашивают пламя в красный цвет. А сплав солей стронция с магнием применяется в составе зажигательных и сигнальных смесей. Также стронций входит в состав аэрозольных красок.

Этот элемент встречается во всех органах и тканях, влияет на процессы костеобразования, на активность ряда ферментов, входит в состав скелета высших и низших животных.

Для человеческого организма стронций нетоксичен, однако, избыток его способен нанести вред человеку. В первую очередь поражаются костная ткань, кровь, печень. Уровской болезнью называют характерное проявление токсического действия стронция, характеризующееся повышенной ломкостью и деформацией костей. Предположительно такое действие связано с блокировкой биосинтеза витамина D и избыточным отложением фосфора в костях. Соединения фосфора и стронция могут действовать как нервный и мышечный яд [32].

1.3 МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время существует множество методов определения содержания тяжелых металлов, отличающихся по точности, временным затратам, стоимости анализов. Существующие методы можно разделить на две группы: электрохимические и спектрометрические.

Для определения содержания тяжелых металлов используют такие электрохимические методы, как вольтамперометрия, потенциометрия, кулонометрия, кондуктометрия и другие, а также сочетание некоторых из перечисленных методов с титрованием. В основу определения содержания тяжёлых металлов указанными методами положен анализ вольт-амперных характеристик, потенциалов ион-селективных электродов, интегрального заряда, необходимого для осаждения искомого металла на электроде электрохимической ячейки (катоде), электропроводности раствора и др., а также электрохимический контроль реакций нейтрализации и др. в растворах. С помощью этих методов можно определять тяжёлые металлы до 10^{-9} моль/л.

Достаточно разнообразна группа спектральных методов определения содержания тяжёлых металлов. В нее входят, в частности, различные методы определения тяжёлых металлов из анализа характеристических спектров электромагнитного излучения атомов – атомный эмиссионный анализ, атомный абсорбционный анализ, спектрофотометрия, масс-спектрометрия, спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ISP-спектрометрия), рентгеноспектральный анализ.

Среди спектрометрических методов определения тяжелых металлов первое место занимает атомно-абсорбционная спектрометрия с разной атомизацией образцов: атомно-абсорбционная спектрометрия с пламенной атомизацией (FAAS) и атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией в графитовой кювете (GF AAS).

К преимуществам спектральных методов относится их высокая чувствительность и, как следствие, небольшие количества пробы, необходимые для анализа содержания тяжёлых металлов в пробе. Вместе с тем, для осуществления ряда из них (атомный абсорбционный анализ, спектрофотометрия, спектрополяриметрия) пробу необходимо перевести в раствор, что обуславливает довольно высокую трудоемкость таких анализов на содержание тяжёлых металлов.

Спектрофотометрический метод анализа основан на спектрально-избирательном поглощении монохроматического потока световой энергии при прохождении его через исследуемый раствор. С помощью него можно определять концентрации отдельных компонентов смесей окрашенных веществ имеющих максимум поглощения при различных длинах волн. Метод применим для измерения светопоглощения в различных областях видимого спектра - ультрафиолетовой и инфракрасной областях, что значительно увеличивает аналитические возможности метода.

Кроме того, определение содержания тяжелых металлов возможно с помощью инверсионной вольтамперометрии. Инверсионная вольтамперометрия – современный высокочувствительный и экспрессный метод, основанный на регистрации и изучении зависимости тока, протекающего через электролитическую ячейку, от внешнего напряжения. Графическое изображение этой зависимости называют вольтамперограммой. Изучение вольтамперограммы дает сведения о качественном и количественном составе аналита. Данный метод применим при определении неорганических, органических веществ, а также для анализа биологических, медицинских, фармацевтических и других объектов. Неоспоримым достоинством данного метода является возможность определения ионов металлов в водах.

В данной работе был использован метод атомно – абсорбционной спектроскопии, поскольку содержание тяжелых металлов в пробах снежного покрова невелико, за исключением определения железа, для того, чтобы

проводить анализ с помощью колориметрического метода и инверсионной вольтамперометрии. Использование другого метода анализа, значительно усложнило бы пробоподготовку объекта, увеличило бы объем самой пробы и потребовало бы больших временных затрат на исследование.

1.3.2 Метод атомно – абсорбционной спектроскопии

Атомно-абсорбционный анализ – метод аналитической химии, который основан на избирательном поглощении электромагнитного излучения определенной длины волны свободными от всех молекулярных связей нейтральными атомами определяемого элемента.

С помощью этого метода возможно определение около 70 элементов, в том числе и такие неметаллы, как As, B, I, P, Se, Si и Te. Особое внимание обращает на себя тот факт, что для большого числа элементов возможно определение с достаточно низкими пределами обнаружения. А именно, для пламенного варианта от десятых долей до десятков и сотен мкг/л, а для электротермического варианта от тысячных до десятых долей мкг/л.

- Для осуществления метода атомно-абсорбционного анализа необходимо иметь такие элементы (рисунок 1.1), как селективный источник света (СИС), электронная система (ЭС) для детектирования усиления и обработки аналитического сигнала поглощения, атомизатор (АТ), спектральный прибор (СП) для выделения аналитической линии исследуемого элемента.



Рисунок 1.1 Принципиальная блок-схема атомно-абсорбционного спектрометра: СИС – селективный источник света; АТ – атомизатор; СП – спектральный прибор; ЭС – электронная система регистрации.

Определение содержания элемента в пробе проводят с использованием градуировочного графика [30].

Недостатки метода атомно – абсорбционной спектроскопии

Пламенный вариант атомизации пробы широко применяется на практике. Этому способствует достаточно простая в использовании, недорогая аппаратура, которая обеспечивает быстрые и точные измерения. К минусам пламенного варианта можно отнести большой расход пробы, низкие пределы обнаружения многих элементов, а также невозможность анализа порошкообразных и твердых проб. Электротермическая атомизация исключает большинство из этих недостатков. Пределы обнаружения в этом варианте атомно-абсорбционной спектроскопии ниже на 1-2 порядка, однако, время анализа существенно выше.

К минусам метода можно отнести необходимость последовательного определения металлов. С помощью метода атомно-абсорбционной спектроскопии нельзя определять инертные газы и галогены (кроме I), С, S, N, O и H по той причине, что спектры этих элементов не имеют линий поглощения в коротковолновой спектральной области, которая доступна для наблюдения. Спектральный диапазон, для спектрометров данного типа составляет 190-900 нм. В области менее 200 нм идет процесс поглощения света кислородом воздуха.

Одним из недостатков метода также является потребность перевода analyта в раствор. Но, существуют определенные исследования, которые предполагают анализ эмульсий и суспензий твердых проб, посредством применения электротермической пламенной атомизации.

Из всего вышесказанного следует, что метод атомно-абсорбционной спектроскопии пригоден для определения большого спектра элементов с широким диапазоном концентраций. Метод позволяет осуществлять измерения с высокой производительностью, воспроизводимостью и правильностью. Кроме того, с использованием электротермической атомизации возможно снизить пределы обнаружения на 1-2 порядка, что нельзя достигнуть посредством пламенной атомизации. Стабильность свойств поглощающего слоя атомного пара является решающим фактором,

который влияет на правильность и воспроизводимость результатов анализа [30].

1.3.1 Фотометрический метод анализа

Фотометрия – это раздел общей физики, занимающийся измерением света. Фотометрия широко применяется как вид молекулярно-абсорбционного анализа, основанного на пропорциональной зависимости между концентрацией однородных систем (например, растворов) и их светопоглощением в видимой, ИК и УФ областях спектра. Фотометрический метод включает визуальную фотометрию (колориметрию), фотоколориметрию и спектрофотометрию.

Из большого количества ФХМА фотометрические методы наиболее распространены, ввиду простоты оборудования, высокой чувствительности и возможности использования для определения почти всех элементов как при больших концентрациях (20-30 %), так и микроколичеств (10⁻³ – 10⁻⁴ %).

Основной принцип фотометрии кроется в пропорциональной зависимости между светопоглощением и концентрацией определяемых веществ. Измерение оптической плотности проводят по отношению к раствору сравнения. Фотоколориметрически можно определять малые концентрации веществ до 1·10⁻⁴ % при погрешности измерения 1 - 3% [36].

Фотометрические концентрационные измерения основаны на регистрации величины поглощения немонахроматизированного или монахроматизированного излучения, прошедшего через исследуемый и стандартный раствор. Для обеспечения светопоглощения раствора используют окрашивание исследуемого раствора и монахроматизацию, пропускаемого через него светового потока. Окрашивание обычно достигается с помощью комплексообразования ионов определяемого вещества. Окраска комплексных ионов определяется присутствием в них хромофорных групп. Хромофоры в наибольшей степени поглощают световой поток с цветом дополнительным к их цвету. Дополнительным цветом светового потока называется тот, который при смешении с данным (с 0) дает

белый или серый. Дополнительный цвет полихромного светового потока получают его монохроматизацией (выделением одной из его составляющих) с помощью светофильтров, призм и дифракционных решеток. Интенсивность света, прошедшего через окрашенный раствор I , отличается от интенсивности света прошедшего через растворитель I_0 на величину поглощения света окрашенным раствором (рисунок 1.2).

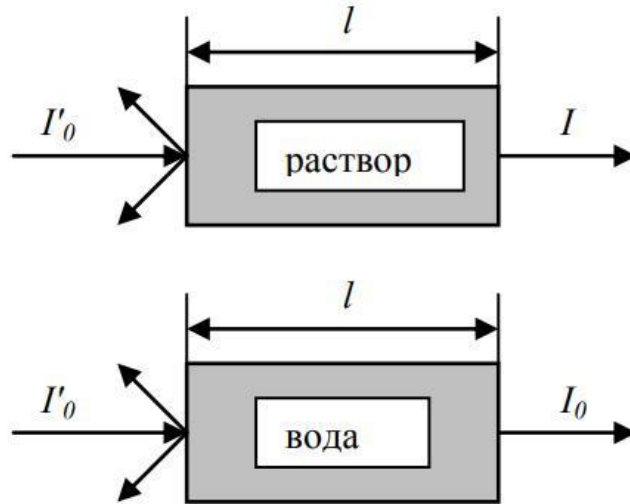


Рисунок 1.2 Схема прохождения света через окрашенный раствор и растворитель (воду).

Потери при отражении и рассеянии будут практически одни и те же при прохождении обоих пучков, так как форма и материал обеих кювет одинаковы, и они содержат один и тот же растворитель.

Величину T называют пропусканием (коэффициентом пропускания), а взятый с обратным знаком логарифм T называют светопоглощением или абсорбционностью A .

Количественную взаимосвязь между светопоглощением раствора и его концентрацией устанавливает объединенный закон Бугера-Ламберта-Бера, называемый основным законом фотометрии: светопоглощение раствора пропорционально толщине слоя и концентрации раствора [35].

Где: I_0 - начальная интенсивность светового потока;

I – интенсивность светового пучка после прохождения раствора;

ε - коэффициент поглощения (экстинкции) светового потока.

Зависит от природы вещества и длины волны света;

c – концентрация вещества в растворе, моль/л;

l – толщина слоя светопоглощающего раствора, см.

Приборы для измерения пропускания или поглощения света раствором, как правило, состоят из пяти основных узлов (рисунок 1.3).

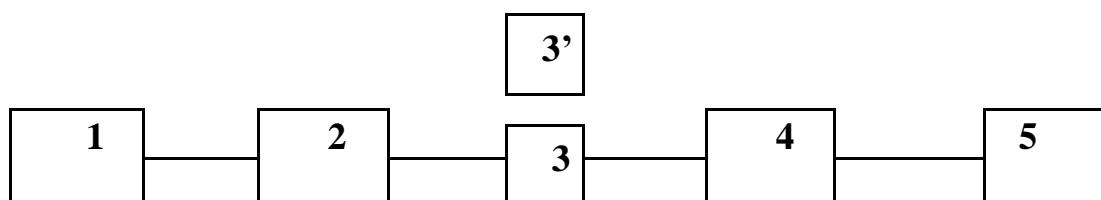


Рисунок 1.3 Основные узлы прибора фотоколориметра:

1 – источник излучения; 2 – монохроматор - устройство, которое выделяет ограниченную область длин волн; 3, 3' – кюветы с исследуемым раствором и раствором сравнения; 4 – преобразователь, превращающий энергию излучения в электрический сигнал; 5 – регистрирующее устройство.

Эффективность фотометрии обусловлена следующими характеристиками этого метода:

1. Разнообразие методик анализа на многие органические вещества и элементы периодической системы;
2. Относительно недорогая аппаратура;
3. Простота и точность измерений;
4. Чувствительность.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ
Глава изъята автором

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Глава изъята автором

ВЫВОДЫ

1. Определено содержание таких тяжелых металлов, как Co, Mn, Sr и Fe. Содержание тяжелых металлов в снежном покрове изменяется в следующих интервалах: кобальт - от $0,0048 \pm 0,0017$ до $3,5 \pm 1,2$ мкг/л, марганец – от $0,134 \pm 0,023$ до $47,0 \pm 8,5$ мкг/л, железо – от $0,0322 \pm 0,0033$ мг/л до $2,0 \pm 0,2$ мг/л, стронций - от $0,97 \pm 0,25$ мкг/л до $19,8 \pm 5,1$ мкг/л.

2. Исследование показало, что все, без исключения, исследуемые тяжелые металлы во всех точках отбора превышают фоновое значение.

Необходимо подчеркнуть, что такие металлы, как кобальт и стронций не превышают ПДК_{р-х} и соответствуют установленным требованиям.

В то время, как около 96% исследуемых проб не соответствуют нормативам аналитического контроля, установленных в отношении железа и 48% - в отношении марганца. Все это свидетельствует о значительном техногенном давлении на урбанизированную территорию.

3. Сопоставлено распределение тяжелых металлов в центральных районах и отдаленных населенных пунктах. Меньшее содержание металлов отмечается в пробах, расположенных на далеком расстоянии относительно центра города (Березняковский – Fe: $0,070 \pm 0,018$ - $0,7407 \pm 0,0051$ мг/л, Княжево – Co: $0,0048 \pm 0,0017$ мкг/л, Тарманы – Sr: $0,97 \pm 0,25$ мкг/л), а также в парках и скверах (парк «Заречный» - Mn: $0,134 \pm 0,024$ мкг/л), не подверженных техногенной нагрузке со стороны различных предприятий и автотранспорта.

4. Определены возможные источники загрязнения тяжелыми металлами. Основной вклад в загрязнение вносят автомагистрали, крупные кольцевые пересечения (Мельникайте – Федюнинского, Мельникайте –

Широтная), автомобильные мосты с непрерывающимся потоком транспорта (Челюскинцев, Профсоюзный, Мельникайте), а также различные промышленные предприятия (УГМК – сталь, Антипинский НПЗ, Вторчермет, Тюменские моторостроители и т.д.), аэропорт «Рощино», железная дорога.

Проанализировав полученные данные можно выявить наиболее загрязненные районы. Южный микрорайон, находящийся в Калининском районе загрязнен более всего (Mn: $42,8 \pm 7,7$ мкг/л; Co: $3,5 \pm 1,2$ мкг/л; Fe: $2,0000 \pm 0,0019$ мг/л; Sr: $9,1 \pm 2,4$ мкг/л). Близкая расположенность двух кольцевых пересечений и крупной транспортной развязки, а также крупных улиц (Федюнинского, Мельникайте, Червишевский тракт) с плотным потоком транспорта создают условия для аномального накопления тяжелых металлов в снежном покрове.

5. Составлены и охарактеризованы карты изоконцентрат исследуемых тяжелых металлов в программе Surfer. Выяснено, что на момент отбора проб в январе 2018 года направление господствующих ветров было преимущественно южное (34%). Судя по карте изоконцентраций, направление господствующих ветров оказывает значительное влияние на содержание исследуемых металлов в пробах снежного покрова. Распределение металлов ориентировано по направлению преобладающих ветров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крюков, Д.С. Состояние и загрязнение атмосферного воздуха в городах на территории деятельности центрального УГМС в 2012 году/ Д.С. Крюков//Сборник статей техносферная безопасность, 2013. – С. 245-250.
2. Википедия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Население_России. Население России
3. Studwood[Электронныйресурс].–Режимдоступа: https://studwood.ru/997563/ekologiya/krupnye_ekologicheskie_problemy_i_ih_resheniya. Крупные экологические проблемы и их решения.
4. Методические рекомендации по оценке степени загрязнения атмосферного воздуха населенных пунктов металлами по их содержанию в снежном покрове и почве (найти на елайбрари)
5. Крапчин, И.П. Влияние производственных процессов добычи, переработки и сжигания углей на экологическую обстановку в районах их осуществления/И.П. Крапчин, Б.А. Омарова//Вестник УГТУ-УПИ, 2007. - №6. – с. 48-53.
6. Акимов, Л. М. Экологическая оценка загрязнения воздушного бассейна автотранспортом в зависимости от состояния атмосферы города Воронежа/ Л.М. Акимов, А.Б. Якушев, С.А. Куролап//Вестник ВГУ, 2011. - №2. – с. 158-165.
7. Русакова, Т.И. Прогнозирование загрязнения воздушной среды от автотранспорта на улицах и в микрорайонах города/ Т.И. Русакова//Наука и прогресс транспорта, 2013. - №6. – с. 32-44.
8. Андреева, С.И. Аэрозоли сибиря/С.И. Андреева, К.П. Куценогий//Новосибирск. Изд-во СО РАН, - 2006. - 547 с.

9. Павлов, В.Е. Снежный покров как индикатор урбанизированной территории Алтайского края/ В.Е. Павлов, И.А. Суторихин, И.В. Хвостов//Оптика атмосферы и океана, 2009. - № 1. – С. 96-100.
10. Шумилова, М.А. Исследование загрязненности снежного покрова на примере города Ижевска/М.А. Шумилова, О.В. Садиуллина, В.Г.Петров//Вестник удмуртского университета, 2012. - №2. - С. 83 – 89.
11. Носкова, Т.В., Исследование качества снежного покрова г. Барнаула/ Т.В. Носкова, А.Н. Эйрих, Е.Ю. Дрюпина, Т.Г. Серых, Е.А. Овчаренко, Т.С. Папина//Ползуновский вестник, 2014. - №3. - С. 208-212.
12. Бокова, А. В. О чём молчит снег (исследование загрязнения снежного покрова путём биотестирования) // Молодой ученый. — 2016. — №9.1. — С. 11-12.
13. Бингам, Ф.Т. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов/Ф.Т. Бингам, М. Коста, Э. Эйхенбергер//М.: Мир, 1993. – 368 с.
14. Чомаева, М.Н. Биологическая роль и токсикологическое влияние тяжелых металлов/ М.Н. Чомаева//Фундаментальные и прикладные исследования в современном мире, 2017. - №19, с. 13-16.
15. Будников, Г.К. Тяжелые металлы в экологическом мониторинге водных систем/Г.К. Будников//Соросовский образовательный журнал, 1998. - №5. - с. 23-29
16. Paktung D., FosterA., Laflamme G. Speciation and characterization of arsenic in Ketz River mine tailings using X-ray adsorptoin spectroscopy// Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 2067–2074.
17. Водяницкий, Ю.Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами, фосфором и серой предприятиями цветной металлургии (Среднеуральский медеплавильный завод и Норильский горнометаллургический комбинат)/Ю.Н. Водяницкий, И.О. Плеханова, Е.В. Прокопович, А.Т. Савичев//Почвоведение, 2011. - № 2. - С. 250–249.

18. Кайгородова, С.Ю. Длительность существования техногенной геохимической аномалии в зоне влияния медеплавильного завода на Среднем Урале/ С.Ю. Кайгородова, Ю.Г. Смирнов//Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 1. С. 92–96.

19. Кайданова, О.В. Изменение содержаний тяжелых металлов и молибдена в природноантропогенных ландшафтах Курской области/ О.В. Кайданова, Т.И. Борисочкина//Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 2. С. 196–200.

20. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2007 году. М.: Минприроды РФ, 2008. 503 с

21. Варава, О.А. Почвы речных долин городских территорий: дис. канд. биол. наук: 03.00.27/ Автор Ольга Александровна. - М., 2010. - 26 с.

22. Водяницкий, Ю.Н. Влияние техногенных и природных факторов на содержание тяжелых металлов в почвах среднего Предуралья (г. Чусовой и окрестности)/ Ю.Н. Водяницкий, А.А. Васильев, А.Т. Савичев, А.Н. Чащин// Почвоведение, 2010. - № 9. - С. 1089–1099.

23. Пахненко, Е.П. Агроэкологическая оценка осадков сточных вод южного Бутово для использования в агрокультуре/Е.П. Пахненко, Е.А. Гунина, Ю.А. Николаев//Современные проблемы загрязнения почв. М., 2010. - С. 411–414.

24. Алтухова, Е.Ю. Оценка предельно допустимой техногенной нагрузки на почву, загрязненную тяжелыми металлами, путем учета фитомассы растений: Автореф. дис. канд. биол. наук: 03.00.16/Автор Екатерина Юрьевна. - М., 2010. - 24 с.

25. Иванов, В.В. Экологическая геохимия элементов/В.В. Иванов// М.: Недр – Экология, 1997. - Т. 1–6. – 303 с.

26. Стурман, В.И. Проблема защиты Ижевского водохранилища от воздействия шлако- и золоотвалов/В.И. Стурман, В.М. Габдуллин// Геохимия биосферы. М.–Смоленск, 2006. - С. 348–350.

27. Мартынова, М.В. Формы нахождения марганца, их содержание и трансформация в пресноводных отложениях/В.М. Мартынова//Экологическая химия. 2012. Т. 21. №1, с. 38-52.
28. Рыбкина, Т.И. Биологическое и токсическое действие химических элементов и их неорганических соединений на организм человека/Т.И. Рыбкина//Новомосковск, 1999. – 96 с.
29. Глинка, Н.Л. Общая химия/Н.Л. Глинка//М.: 2003. 30-е изд. 728 с.
30. Пупышев, А.А. Пламенный и электротермический атомно – абсорбционный анализ с использованием спектрометра AAnalyst 800/А.А. Пупышев//Учебное электронное текстовое издание. Екатеринбург, 2008. – С. 2 – 7.
31. Стифатов, Б.М. Фотометрия: методич. указ. к лаб. работе. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2017. – 34 с.
32. Чакчир, Б.А. Фотометрические методы анализа: методич. Указ. – СПб.: ИПХФА, 2002. – 44 с.
33. РД 52.04.186-89 «Руководство по контролю загрязнения атмосферы».
34. Шумилова М. А. Снежный покров как универсальный показатель загрязнения городской среды на примере Ижевска/М. А. Шумилова, О. В. Садиуллина//Вестник Удмуртского университета. Физика. Химия. - Ижевск, 2011. № 2. С. 91-96.
35. Руководство по эксплуатации. ContrAA 700, 2009. – С. 103
36. Гайнутдинова В.В., Кравчук А.Ю., Шигабаева Г.Н. Мониторинг аэрозольного загрязнения снежного покрова города Тюмень// Материалы III международной школы – семинара для молодых исследователей: «Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах». Тюмень: ТюмГУ, 2018. - С. 343-347.
37. Гайнутдинова В.В., Кравчук А.Ю., Шигабаева Г.Н. Мониторинг аэрозольного загрязнения и распределения тяжелых металлов в снежном покрове города Тюмень//Материалы VIII Международной научно-

практической конференции: «Экологический мониторинг и биоразнообразии». Ишим, 2018. – С.

38. Гайнутдинова В.В., Шигабаева Г.Н. Исследование содержания тяжелых металлов в пробах снежного покрова г. Тюмень//Сборник докладов XXI Международной научно-практической конференции: «Водные ресурсы – основа устойчивого развития поселений Сибири и Арктики в XXI веке». Том 1. – Тюмень: ТИУ, 2019. – С. 94-99.

39. Siudek P., Frankowski M., Siepak J. Trace element distribution in the snow cover from an urban area in central Poland// Environmental Monitoring and Assessment. – 2015. – 15 p.

40. Chagina N., Nikitina M., Aivazova E., Onokhina N., Sobolev N. Features of heavy metals accumulation in the snow cover of the Russian north urbanized territories on the example of Arkhangelsk//Air Pollution and Climate Change. – 7 p.

41. Telloli C. Metal Concentrations in Snow Samples in an Urban Area in the Po Valley//International Journal of Geosciences. 2014. - № 5. – P. 1116-1136.

42. Saghatelyan A., Sahakyan L., Belyaeva O., Maghakyan N. Studying Atmospheric Dust and Heavy Metals on Urban Sites through Synchronous Use of Different Methods//Journal of Atmospheric Pollution. – 2014. Vol. 2. № 1. – P. 12-16.

43. Engelhard C., De Toffol Se, Lek I., Rauch W., Dallinger R. Environmental impacts of urban snow management — The alpine case study of Innsbruck// Science of The Total Environment. – 2007. Vol. 382, Issues 2-3. - P. 286-294.

44. Vasic, M.V., Mihailovic, A., Kozmidis-Luburic, U., Nemes, T., Ninkov, J., Metal Contamination of Short-Term Snow Cover near Urban Crossroads: Correlation Analysis of Metal Content and Fine Particles Distribution//Chemosphere. – 2012. – P. 585-592.

45. Duzgoren-Aydin N.S., Wong C.S.C., Aydin A., Song Z. Heavy metal contamination and distribution in the urban environment of Guangzhou// Environmental geochemistry and health. – 2006. – Vol. 28. – P. 375-376.
46. Barbante C., Jacopo Gabrieli J., Gabrielli P., Vallelonga P.T., Cozzi G. etc. A historical record of heavy metal pollution in Alpine snow and ice//Berlin: Persistent Pollution - Past, Present and Future. – 2011. – P. 71 – 94.
47. Tchounwou, P.B., Yedjou, C.G., Patlolla, A.K. Heavy Metals Toxicity and the Environment//Molecular, clinical and environmental toxicology. – 2012. –
48. Candelone J.P., Jaffrezo J.L., Hong S., Davidson C.I., Boutron C.F. Seasonal variations in heavy metals' concentrations in present day Greenland snow// Science of the Total Environment. - Vol. 193. Issue 2 - P. 101 – 110.

ПРИЛОЖЕНИЕ
Глава изъята автором