

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

18 января 2019г.

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

(магистерская диссертация)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В  
ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ Г. ТЮМЕНИ И ТЮМЕНСКОГО РАЙОНА

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу  
Студенка 2 курса  
очной формы обучения



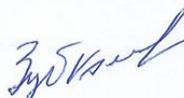
Семенова  
Анастасия  
Сергеевна

Научный руководитель  
К.х.н  
Доцент



Знаменщиков  
Александр  
Николаевич

Рецензент  
Генеральный директор  
ООО «ЛИКОРИС»



Зубков  
Александр  
Валерьевич

г. Тюмень, 2019

## Оглавление

1	Введение .....	3
2	Литературный обзор .....	5
2.1	Общая характеристика гидрографических особенностей Тюменской области.....	5
2.2	Тяжелые металлы.....	7
2.3	Тяжелые металлы поверхностных и подземных вод .....	24
2.4	Виды грунтовых вод .....	25
3	Методы исследования.....	27
4	Результаты .....	32
5	Выводы: .....	42
6	Литературный обзор .....	43
7	Приложения.....	47

## **Введение**

Тяжелые металлы – химические элементы, которые имеют относительно высокую плотность и обладают токсическим эффектом при попадании в объекты окружающей среды уже при низких концентрациях. Тяжелые металлы считаются опасными, потому что имеют расположенность к биоаккумуляции. Биоаккумуляция относится к увеличению концентрации химических элементов в живом организме по сравнению с концентрацией элемента в окружающей среде через определенный промежуток времени. Термин «тяжелые металлы» характерен для большого класса загрязняющих веществ и в последнее время получил широкое распространение. Многие признаки используются в качестве критериев, например, атомная масса, плотность, токсичность, универсальность в естественной среде и степень участия в естественных и искусственных циклах. В некоторых случаях определение тяжелых металлов включает элементы, связанные с хрупкими, например, висмут или металлоидом, например, мышьяком. Почти все металлы, за исключением свинца, ртути, кадмия и теллура, биологические эффекты которых в настоящее время неясны, активно участвуют в биологических процессах и являются частью многих ферментов. Согласно классификации Н. Реймера, металлы с плотностью более 8 г / см<sup>3</sup> следует считать тяжелыми.[1]

Подземные воды - это первый постоянный водоносный горизонт с поверхности Земли, расположенный на первом водонепроницаемом слое и также имеющий свободную поверхность. В большинстве случаев он не имеет прочной водонепроницаемой кровли.

Прогнозные ресурсы подземных вод в Тюменской области составляют 5,178 млн. м<sup>3</sup>/сут (что составляет 3,63% от общих ресурсов подземных вод, прогнозируемых Уральским федеральным округом, и 0,59% для России).

По состоянию на 1 января 2015 года в подземных водах Тюменской области добывалось 1,695 млн. м<sup>3</sup>/сут, из которых на месторождении было 154,4 тыс. м<sup>3</sup>/сут. Уровень освоения запасов подземных вод составляет 19,08%. [2]

Актуальность работы. Подземные воды считаются надежными источниками питьевой воды для населения. В связи с этим фонд недр, содержащие подземные воды, контролируются государственными органами Тюменской области, но контроль осуществляется по ограниченному перечню показателей.

Поэтому для обеспечения населения Тюменской области питьевой водой надлежащего качества методы решения этой проблемы включают в себя мониторинг состояния подземных вод и принятие соответствующих мер для защиты подземных вод от различных негативных воздействий. [3-5]

Практическая значимость. По данным Всемирной организации здравоохранения, 85% болезней в мире передается через воду, а загрязненная вода содержит около 13 000 потенциальных токсичных элементов. [6] Наиболее опасными являются тяжелые металлы, такие как свинец (Pb), ртуть (Hg), кадмий (Cd), цинк (Zn), никель (Ni), хром (Cr), которые могут вызывать большое количество заболеваний в воде. [7,8]

**Цель данной работы:** изучение содержания тяжелых металлов в подземных водах г. Тюмени и Тюменского района для оценки качества и выявления закономерностей.

Задачи:

1. Определить содержание меди, железа, марганца и алюминия в подземных водах г. Тюмени и Тюменского района.
2. Выполнить анализ полученных результатов. Выявить, при наличии, зависимости.

# 1 Литературный обзор

## 1.1 Общая характеристика гидрографических особенностей Тюменской области

Тюменская область богата аллювиально озёрными и озёрными равнинами; на северо-западе расположена заболоченная Кондинская низменность, на северо-востоке имеется возвышенность - Тобольский материк, который расчленен оврагами в прибрежной части реки Иртыш. На юге Ишимская равнина, местами плоская с участками гривно-ложбинного и котловинно-западинного рельефа.

### *Внутренние воды*

Иртыш является основной рекой, которая имеет притоки: Туртас, Демьянка, Ишим, Тобол, которые сами обладают такими притоками как: Исеть, Тура, Тавда, Носка. Тобол и Ишим зарегулированы водохранилищами.

Питание рек преимущественно снеговое, на реках Демьянка, Туртас и Носка значительно возрастает доля грунтово-болотного и дождевого питания. Озёра расположены главным образом на Кондинской низменности и Ишимской равнине, наиболее крупными из них являются – Чёрное (пл. 224 км<sup>2</sup>), Большой Уват (пл. 179 км<sup>2</sup>), Андреевское. Значительные площади занимают болота[9].

### *Гидрография*

На территории юга Тюменской области насчитывается 144 месторождения пресных и слабосоленых подземных вод, из них 49 исследованы, а 94 оценены, только для целей хозяйственно-питьевого водоснабжения.

Максимально обеспечен подземными водами Нижнетавдинский район, и составляет 154.6 тыс. м<sup>3</sup>/сут., а в Тюменском районе – 109.6 тыс. м<sup>3</sup>/сут.

Для водоснабжения города Тюмени используется 84% от суммарных запасов этих районов.

Гидрохимическое состояние. подземных вод на территории Тюменской области соответствовало на 2008 г. нормам СанПиНа 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества».

В 2007 году было выявлено превышение норм предельно допустимых концентраций: общего железа, марганца, аммония, фенолов и бария, что обусловлено влиянием техногенного характера, а также природными факторами. [10].

Тюменская область обладает запасами подземных вод в допустимых объемах, для отказа потребления поверхностных вод. К настоящему моменту были проведены геологоразведочные работы которые подтвердили запасы пресной воды в Нижнетавдинском районе и на Велижанском водозаборе. Этих запасов по расчетам должно хватить для употребления более чем на 25 лет. Департаментом недропользования рекомендовано строительство новых водозаборов для подземных источников. Рассмотрен также вопрос о компактном расположении скважин, чтобы не привлекать большое количество земельных ресурсов.

Основными факторами определения элементного состава вод и концентрации элементов в воде, являются – геологическая структура водосбора, химический состав пород и соотношение их типов и устойчивость к химическому выветриванию.

Так же климатические факторы: температура, осадки и испарение влияют на содержание микроэлементов через интенсивность химического выветривания, биопродукционных процессов, разложения органических остатков, а также скорости химических и биологических внутриводоемных процессов. Хозяйственная деятельность человека приводит к повышенным значениям концентраций металлов в подземных водах вследствие как глобального рассеивания элементов, так и поступления с водосбора и в составе сточных вод[4].

Особенностью тяжелых металлов в отличии от других загрязнителей, является то, что после того как они попадают в окружающую среду их потенциальная токсичность в значительной степени определяется физико-химической формой нахождения элемента[11-15].

## **1.2 Тяжелые металлы**

Тяжелые металлы - это токсичные вещества. Исследование данных металлов важно, как в промышленных, так и в хозяйственной сфере. Существует множество критериев, по которым определяют токсичные металлы: токсичность, атомная масса, плотность, биохимические и геохимические циклы, а также распространение в природе. К тяжелым металлам относится 40 элементов, которые имеют атомную массу более 50 атомных единиц. Многие из этих металлов являются важными микроэлементами, исключения - ртуть, кадмий, свинец и висмут, для этих элементов не найдена биологическая роль.

Тяжелые металлы по классификации Н. Реймса – это элементы с плотностью больше  $8 \text{ г/см}^3$ . Поэтому элементов, относящихся к тяжелым металлам становится меньше. В природе присутствуют все металлы начиная с ванадия в токсичных пределах, а это свидетельствует о том, что все данные элементы относятся к тяжелым металлам. Поэтому к тяжелым металлам относят только ртуть, свинец, кадмий и мышьяк. С данным мнением не соглашается Европейская Экономическая Комиссия ООН и считает, что к тяжелым металлам относятся мышьяк, цинк, селен и сурьма. Многие к этому классу также относят платину, золото, серебро, вольфрам, марганец и железо. Главными факторами растворимости ионов в растворе являются pH, наличие лигандов в растворе и окислительно-восстановительный потенциал. Все они участвуют в процессе окисления этих элементов с одной степени окисления к другой, в которой растворимость иона в растворе выше. [16]

В растворе происходят различные процессы, которые зависят от природы ионов – это гидролиз; комплексообразование с разными лигандами;

гидролитическая полимеризация.

В зависимости от этих процессов, ионы могут выпадать в осадок или оставаться стабильными в растворе и от этого зависят каталитические свойства определенного элемента. С органическими веществами тяжелые металлы образуют стабильные комплексы, которые влияют на механизм миграции элементов в водоемах. Многие хелатные комплексы устойчивы в растворе. Комплексы почвенных кислот с солями металлов хорошо растворяются в нейтральной, слабощелочной и слабокислой среде, этот факт является важным, потому что такие комплексы в растворенном состоянии могут передвигаться на большие расстояния.

Для регулирования концентрации химического элемента в реках и озерах, а также их химическую реакционную способность, биологическую доступность и токсичность, необходимо иметь долю свободных и связанных форм металла.

В следствии миграции тяжелых металлов в металлокомплексы в растворе могут произойти процессы:

1. за счет перехода из донных отложений в природные растворы - увеличение кумуляции ионов химического элемента
2. возможность изменения мембранной проницаемости

Токсичность элементов в комплексной форме может отличаться от обычной ионной формы. В хелатной форме кадмий, медь и ртуть, имеют меньшую токсичность, чем свободные ионы. Поэтому говорить о токсичности, биологической доступности и химической реакционной способности не правильно, только по общему содержанию элемента, и при этом не учитывать долю свободных и связанных форм химического элемента. Основные причины наличия тяжелых металлов в среде обитания - сточные воды промышленных объектов (черная и цветная металлургия, машиностроение, гальванизация). Источниками загрязнения водоёмов могут являться, химические элементы, входящие в состав пестицидов и удобрений. [17]

Главная причина повешения уровня растворимых солей металла - закисление. Понижение кислотности среды (уменьшение pH) приводит к переходу металлов из малорастворимых в более растворимые соединения в почвенном растворе.

### Ванадий (V)

Данный элемент рассеян в Земной коре и в следствии этого загрязнение им натуральными способами является маловероятным. В природе его обнаруживают в углях и железных рудах. Основным источником загрязнения ванадием является нефть.

Водоёмы содержат малое количество ванадия:

- в реках - 0,2 - 4,5 мкг/л,
- в морях - 2 мкг/л.

Анионные комплексы  $(V_{10}O_{26})^{6-}$  и  $(V_4O_{12})^4$  важны для ванадия в растворенном состоянии. Важными являются растворимые ванадиевые комплексы с органическими веществами, типа гумусовых кислот.

Предельно-допустимая концентрация для водной среды (ПДК) составляет 0,1 мг/л, а в рыбохозяйственных прудах, ПДК<sub>рыбхоз</sub> ещё ниже - 0,001 мг/л. Ванадий в завышенных концентрациях вреден для человека.

### Висмут (Bi)

За счет выщелачивания минералов, содержащих висмут, металл поступает в реки и озера. Техногенными источниками загрязнения висмутом, являются предприятия по производству стекла, парфюмерной продукции и фармацевтические фабрики.

Предельно-допустимая концентрация висмута для водной среды - 0,1 мг/л. Реки и озера содержат меньше микрограмма висмута на литр. Подземные воды могут содержать 20 мкг/л. В морях висмут не превышает 0,02 мкг/л.

## Железо (Fe)

Является самым распространённым элементом Солнечной системы особенно на Земле, содержание его в земной коре составляет 5% и находится на втором месте после алюминия. Железо входит в состав более трёхсот минералов. Однако промышленное значение имеют руды с содержанием не менее 16% железа: магнитный железняк—содержание железа составляет 70%; красный железняк - содержание железа 70%; бурые железняки -содержание железа до 66,1%. Благодаря своим свойствам (пластичность, легко поддаётся горячей и холодной ковке) железо применяется в технике, но чистое железо обладает низкой прочностью и химической стойкостью поэтому в чистом виде железо практически не применяется. Железные изделия изготавливаются из чугуна и стали - сплавов железа с углеродом.

Главный источник соединения железа в природных водоемах - это процессы химического выветривания и растворения горных пород. Железо реагирует с минеральными и органическими элементами природных водоемов.[18]

Концентрация железа в водоемах зависит от химического состава, температуры и pH.

Железо в растворённом состоянии состоит из ионов, гидроксокомплексов и комплексов. Fe(II) в зависимости от валентности мигрирует в ионной форме, а Fe(III) остаётся в растворённом состоянии при отсутствии разных комплексов. Биохимические железобактерии ответственные за переход ионов железа за переход ионов железа Fe(II) в состояние Fe(III). Соединения трехвалентного железа могут гидролизовать и выпадать в осадок Fe(OH)<sub>3</sub>. Как Fe(II), так и Fe(III) и склоны к образованию гидроксокомплексов типа [Fe(OH)<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Fe(OH)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, [Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>, [Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>4+</sup>, [Fe(OH)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, и зависят от кислотности раствора. В нормальных условиях в реках и озерах, Fe(III) находятся в связи с разными растворёнными неорганическими и органическими веществами. В диапазоне pH от 7 до 9 минеральные формы железа в почве представлены, главным образом, гидроксокомплексами

$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^3$  и  $\text{Fe}(\text{OH})^{4-}$ . Концентрация гидрокомплексов в почвенном растворе составляет 23 около  $10^{-10}$  М. Для нормального роста растений концентрация растворенного железа должна быть выше:  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  М. [19]

Содержание железа в реках и озерах колеблется на уровне  $n \cdot 0,1$  мг/л, увеличение концентрации наблюдается вблизи болот до нескольких мг/л, - железо в болотах концентрируется в виде солей гуминовых кислот. Подземные водохранилища с низким рН содержат большое количество железа, до нескольких сотен миллиграммов на литр. [20,21]

Железо считается важным микроэлементом от которого зависят биологические процессы, оно воздействует на развитие фитопланктона и качество микрофлоры в водоемах. Из-за застаивания воды зимой и летом, наблюдаются высокие концентрации. Весной и осенью уровень значительно ниже - перемешивания водных масс.

Вода с содержанием большого количества железа (больше 1-2 мг/л) имеет плохие вкусовые качества, неприятный вяжущий вкус и непригодна для промышленных и пищевых целей.

ПДК железа для водной среды - 0,3 мг/л, а в рыбохозяйственных прудах ПДКрыбхоз - 0,1 мг/л.[22]

Содержание железа в питьевой воде может быть обусловлено применением на станциях очистки воды железосодержащих коагулянтов или из-за коррозии водопроводных труб, которые могут быть изготовлены из чугуна или стали. водных масс. Содержание железа в воде влияет на качество воды, при контакте с кислородом воздуха железо окисляется и из прозрачной и чистой воды она превращается желтовато- бурую жидкость. При концентрации железа выше 0,3 мг/ л вода может вызвать образование ржавчины и пятен при стирке белья, а при содержании железа 1 мг/л и более вода становится мутной и на вкус ощущается металлический привкус. Все это ведёт к тому, что воду нельзя использовать для питьевого применения и даже для технических нужд.

В организм человека железо попадает с пищей и не превышает 10%. Продукты питания богатые железом- печень, мясо, белые грибы, почки животных, бобовые, айва, чернослив, абрикосы, гречка. Железо- трудно усваиваемый элемент. Из продуктов животного происхождения усваивается до 10%(рыба) до 30% (телятина). Из продуктов растительного происхождения от 1%(рис, шпинат) до 6%( бобовые). Из вышесказанного можно сделать вывод, что средняя усвояемость железа из продуктов питания составляет 10%. Накапливание железа способствует аскорбиновая кислота- витамин С, витамины группы В, микроэлементы медь и кобальт. Препятствует усвоению железа содержание в пище кальция и фосфата, железо образует нерастворимые соединения. При уровне установленного ВОЗ-2мг/л означает, что употребляя такую воду на протяжении всей жизни можно не опасаться за своё здоровье.

Если превышена допустимая норма содержания металла в воде - 0,3 мг/л необходима дополнительная очистка. Методы очистки воды: отстаивание; аэрация— с помощью кислорода подходит если в воде содержится 5мг железа на литр; засыпной фильтр - внутри корпуса фильтра находится засыпка, которая окисляет и превращает его в осадок. Фильтрующая среда задерживает осадок и очищает воду. Ионообменный фильтр - вода проходит через слой ионообменной смолы, в результате ионы железа, кальция и магния заменяются на ионы натрия, вода очищается и умягчается. Нерастворенная или коллоидная форма железа не выпадает в осадок и не удаляются механическими фильтрами - применяется сочетание ионообменного и механического фильтра. Для подбора системы очистки необходимо выполнять химический анализ воды.

### Кадмий (Cd)

Увеличение концентрации кадмия происходит в следствии миграции из медных и полиметаллических руд, при разложении микроорганизмов накапливающие данный металл, а также из-за выщелачивания почв.

Сточные воды предприятий, занимающихся рудообогатением, гальванические и химические могут содержать большие количества соединений кадмия. В растворе, кадмий находится в форме органоминеральных и минеральных комплексов.

В чистых водоемах уровень кадмия составляет микрограмма на литр, в загрязнённых водах уровень кадмия доходит до нескольких микрограммов на литр.

Считается, что кадмий в минимальных количествах является важным элементом для животных и человека, но привыкающие концентрации данного металла опасны для живых организмов.[23]

ПДК для водной среды не превышает 1 мкг/л, а в рыбохозяйственных прудах ПДКрыбхоз - меньше 0,5 мкг/л.

#### Кобальт (Co)

Загрязнение кобальтом водных ресурсов происходит при выщелачивании медных руд, из почв во время разложения вымерших организмов, а также в результате выбросов химических и металлургических предприятий.

Соединения кобальта находятся в двух состояниях: растворенном и взвешенном и зависят от изменения рН, температуры и состава раствора. При наличии больших количества окислителей кобальт может окисляться до трёхвалентного, а в реках и озерах кобальт будет двухвалентным. [24]

Реках уровень кобальта может содержаться от несколько микрограммов до миллиграммов на литр.

ПДК кобальта для водной среды - 0,1 мг/л, а в рыбохозяйственных прудах ПДКрыбхоз - 0,01 мг/л.

#### Марганец (Mn)

Металл серебристо- белого цвета его сплавы относятся к чёрным металлам. Имеет свойство разлагать воду при нагревании при этом вытесняя водород.

Марганец занимает второе место на Земле после железа и является вторым тяжелым металлом. В земной коре марганец встречается совместно с железными рудами так же он существует и самостоятельно. Месторождения - в Грузии и России (Свердловская, Кемеровская, Иркутская, Читинская области). В Росси запас марганцевых руд составляет 159 млн.т.

Основное применение марганца:

- металлургия, улучшает свойства легких цветных металлов и стали на основе магния и алюминия;
- сплавы марганца с медью применяются для изготовления турбинного оборудования, винтов самолетов;
- Циклопентаденилтрикарбонилмарганец является антидетонатором топлива.

металл серебристо- белого цвета его сплавы относятся к чёрным металлам. Имеет свойство разлагать воду при нагревании при этом вытесняя водород.

Марганец занимает второе место на Земле после железа и является вторым тяжелым металлом. В земной коре марганец встречается совместно с железными рудами так же он существует и самостоятельно. Месторождения - в Грузии и России (Свердловская, Кемеровская, Иркутская, Читинская области). В Росси запас марганцевых руд составляет 159 млн.т.

Основное применение марганца:

- металлургия, улучшает свойства легких цветных металлов и стали на основе магния и алюминия;

сплавы марганца с медью применяются для изготовления турбинного оборудования, винтов самолетов;

Циклопентаденилтрикарбонилмарганец является антидетонатором моторного топлива.

Соединения марганца используются в качестве термоэлектрических материалов.

Полезные свойства марганца: нормализует мозговую деятельность; профилактика сахарного диабета; участвует в работе поджелудочной железы; способствует росту и восстановлению хрящей и костей; предотвращает отложение жира в печени; участвует в делении клеток; замедляет рост холестериновый бляшек.

Суточная норма потребления марганца для взрослого человека составляет 5-10 мг.

В организм человека марганец попадает с пищей, необходимо ежедневно съедать несколько продуктов, содержащих этот элемент- орехи, ягоды, фрукты, бобовые, грибы, говяжья печень.

Употребление в пищу большого количества углеводов приводит к перерасходу марганца в организме, наблюдается анемия, снижение прочности костей и замедление роста.

Излишек марганца в организме также вреден. Его проявления- боли в мышцах, сонливость, потеря аппетита, изменение костей (рахит) печень.

Употребление в пищу большого количества углеводов приводит к перерасходу марганца в организме, наблюдается анемия, снижение прочности костей и замедление роста.

Излишек марганца в организме также вреден. Его проявления- боли в мышцах, сонливость, потеря аппетита, изменение костей (рахит).

Освобождение марганца в растворе происходит при выщелачивании минеральных руд с содержанием марганца: черная охра, браунит, пиролюзит и псиломелан. Марганец может поступать в водоемы в следствии разложения организмов. Значительную роль в завышенной концентрации данного металла имеют сточные воды химическая и металлургической промышленности. Снижение количества усвояемого металла в водоемах происходит, в следствии аэробных условиях и тем самым  $Mn(II)$  окисляется до  $Mn(IV)$ , и выпадает в осадок в форме  $MnO_2$ . Причины этих процессов считаются

температура, количество растворённого кислорода в растворе и рН. Марганец мигрирует в форме взвеси, что говорит о составе пород, содержится как смесь с другими металлами в виде гидроксидов. Преобладание марганца в коллоидальной и растворенной форме указывает на то, что он связан с органическими соединениями образуя комплексы. Стабильные комплексы образуются с сульфатами и бикарбонатами, реже марганец образует комплексы с хлором. Марганец слабо удерживается в комплексах, так трехвалентный марганец образует соединения только в присутствии агрессивных лигандов. Ионные формы как ( $Mn^{4+}$ ,  $Mn^{7+}$ ) в обычных условиях в водах не встречаются

наибольшее количество марганца в подземных водоемах от 100 мкг до несколько мг/л. В морях марганец находится в незначительных количествах - 2 мкг/л, в реках содержание его больше - до 160 мкг/л

Количество марганца в водоемах зависит от сезонных колебаний. На уровень свободного марганца выявлено множество факторов: взаимосвязь рек и озер с подземными водохранилищами, аэробные условия, наличие фотосинтезирующих организмов, разложение биомассы. Биохимическая роль этого элемента - входит в группу микроэлементов. От марганца зависит интенсивность фотосинтеза, так же он принимает участие в метаболизме азота, защищает клетки от негативного воздействия Fe(II) при этом окисляя его в трехвалентную форму.

Предельно-допустимая концентрация марганца для водоёмов - 0,1 мг/л.

### Медь (Cu)

Медь- металл золотисто-розового цвета в воздухе покрывается оксидной пленкой. Медь содержится в земной коре, в осадочных породах, в морских и пресных водоемах, в сланцах, встречается в природе в соединениях и в самородном виде. Основные сплавы меди: -с цинком, латунь; -с оловом, бронза; -с никелем, мельхиор Медь обладает высокой теплопроводностью, имеет большой температурный коэффициент сопротивления: 0,4%/С и

является диамагнетизмом. Медь применяют в электротехнике для изготовления силовых и других электрических кабелей, проводов. Медные провода используются в обмотках электродвигателей и силовых трансформаторов. Так же медь используют в различных теплообменниках, кондиционирования и отопления, компьютерных кулерах, тепловых трубках. Медные трубы широко применяются для транспортировки жидкостей и газов, в водоснабжении, в отоплении, газоснабжении и кондиционировании, в судостроении и энергетике (для транспортировки жидкостей и пара). Применяется медь и в архитектуре - оформление фасадов и кровли, в медицине, в произведениях искусства. Излишнее содержание ионов меди в воде придает ей металлический вкус, порог органолептического определения меди составляет 2-10 мг/л. Использование меди в производстве занимает третье место после железа и алюминия. При открытом способе добычи меди после её прекращения карьер становится источником тактичных веществ.

Медь является важным микроэлементом для живых организмов. Он входит в состав большинства ферментов. Без него происходит нарушение синтеза протеинов, витаминов и жиров. Но избыточное количество меди приводит к интоксикации живых организмов.

Содержание меди в реках составляет 2 - 30 мкг/л, в морях - 0,5 - 3,5 мкг/л.

Медь имеет две ионные формы, в растворе встречается  $\text{Cu(II)}$ . Соединения  $\text{Cu(I)}$  трудно растворимое в растворе:  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Могут возникать разные акваионы меди при наличии разных лигандов. Важными минералами с большим содержанием меди являются малахит, бронит, халькопирит, халькозин, азурит и бронтантин. Загрязнением окружающей среды медью могут служить металлургические заводы, шахты, процессы эрозии трубопроводов.

ПДК меди для водной среды считается 0,1 мг/л, в рыбохозяйственных прудах ПДКрыбхоз меди уменьшается до 0,001 мг/л.

Суточная потребность меди для человека составляет - 2 мг в день. Для организма медь является важным микроэлементом, поэтому продукты

питания, богатые медью должны быть в рационе каждого человека - орехи, кисломолочные продукты, рыба, крупы, овощи, фрукты, ягоды, зелень и питьевая вода. Недостаточное содержание меди в организме может привести к потере аппетита, быстрой утомляемости, расстройству желудка, ухудшению дыхания, анемии. Переизбыток меди в организме может привести к бессоннице, эпилепсии, к нарушению мозговой деятельности. Также медь участвует в процессах роста и размножения, в образовании коллагена и эластина- гарсонов счастья. Содержание в питьевой воде- это неотъемлемый компонент окружающей среды. В природных водоемах уровень содержания меди не должен превышать десяти долей миллиграмма один литр. В водопроводной воде этот предел больше и объясняется это тем, что медь вымывается из арматуры и стенок труб. В водоемы медь попадает из сточных вод, из водоемов, которые расположены рядом металлургическими и химическими предприятиями. Если в жидкости содержится много меди изменяется вкус воды, становится вязущей и неприятной; цвет воды становится голубоватым; детали водопровода при взаимодействии с такой водой покрываются темным налетом и образуется коррозия. Если в водопроводной воде содержится много меди её необходимо очищать.[25]

### Алюминий (Al)

Алюминий- запасы в земной коре составляю 8% веса твёрдой поверхности Земли. Алюминий — это химически активный элемент, поэтому в свободном виде в земной коре не встречается.

Алюминий мягкий, легкий, прочный, и пластичный металл серебристо-белого цвета легко поддаётся формовке, литью и механической обработке. Уникальность его заключается в том, что он устойчив к коррозиям и имеет возможность переработки. Электропроводность алюминия в 1,7 раза меньше, чем у меди при этом он намного дешевле за килограмм и его нужно в 2 раза меньше по весу. Поэтому он широко применяется в электротехнике для

изготовления проводов. Как легкий, прочный и антикоррозионный металл, алюминий применяется в самолётов- и кораблестроении.

Максимальное содержание алюминия наблюдается в осадочных породах- 10,45%. Основной носитель алюминия- алюмосиликаты. Минералы с максимальным содержанием алюминия- корунд, гиббсит, бежит, диаспор. Бокситы являются главным источником получения алюминия, также алюминий извлекают из высокоглиноземистый щелочных пород и алунитов. Естественное насыщение воды алюминием происходит за счёт попадания в неё алюмосиликатов и некоторых сортов глины (гидрогеологический разрез г. Тюмени представлен на рисунке 1), после их растворения начинается взаимодействие металла с водой. Растворение происходит медленно, но всегда с выделением гидроксид, боксита, гидрохлорид и других соединений. Алюминий содержится и в морской и в речной воде, при нормальных условиях.

В водоемы металл попадает технических и бытовых вод, стоками химических производств, строительными сливами и выбросами. В водоемы алюминий попадает в виде взвешенных форм, ионов и коллоидов. Ионы и оксиды обладают повышенной токсичностью и оказывают губительное влияние на живые организмы, обитающие в природных источниках. Концентрация алюминия в водоемах не должна превышать 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Согласно нормативам содержание алюминия в воде

должно составлять:

- не более 0,5 мг/л в водопроводной субстанции;
- 0,2-0,3 мг/л в бутилированной воде;
- 0,1-0,2 мг/л в фильтрованной воде.

В организм человека должно поступать металла не более 90 мг в сутки. После завершения реакции алюминия с водой в ней появляются токсичные примеси. Поэтому воду необходимо проверять на концентрацию примесей и компонентов.

Алюминий обладает низкой способностью к миграции и образует стабильный комплекс, который находится в воде в растворенном или коллоидном состоянии. Распространенным соединением алюминия является боксит —  $Al(OH)_3$ , его растворимость зависит от pH воды. При низких значениях  $pH < 4,5$  в растворе преобладают ионы  $Al^{3+}$ , при  $pH = 5-6$  в растворе преобладают ионы  $Al(OH)_2^+$ , при  $pH > 7$  в растворе преобладают ионы  $Al(OH)_4^-$ .

Концентрация алюминия в поверхностных водах колеблется в пределах  $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$  мг/дм<sup>3</sup>, в кислых водах может достигать нескольких граммов в 1 дм<sup>3</sup>. Ионы алюминия токсичны по отношению к водным живым организмам и человеку [26]. Предельно допустимая концентрация алюминия составляет 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. [27,28]

Основной объём химических элементов в организм человека попадает с пищей, также металл содержится в косметических препаратах, в посуде из алюминия, лекарственных средствах, дезодорантах.

При нормативном содержании металла в воде влияния на организм не будет. При увеличенном содержании металла страдает нервная система, снижается память. Поэтому рекомендуется употреблять питьевую воду с объемом металла не более 0,3 мг/л.

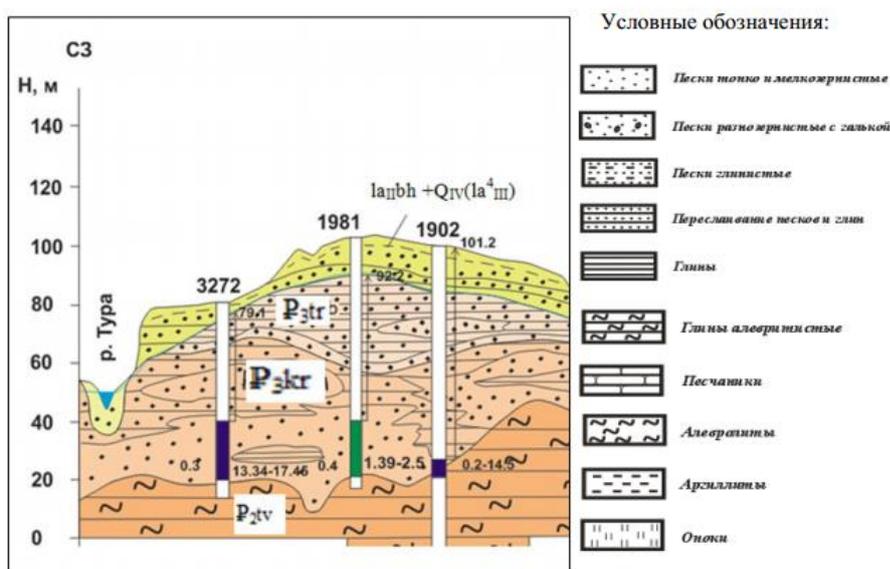


Рис. 1. Гидрогеологический разрез в районе г. Тюмени  
Молибден (Mo)

Высокий уровень содержания молибдена, может наблюдаться вблизи фабрик по обогащению и предприятиями цветной металлургии. Во время выщелачивания минералов с высоким содержанием этого металла, высвобождаются различные соединения молибдена. Его количество значительно изменяется, за счет процессов осаждения труднорастворимых соединений, адсорбции на поверхности разных пород, и употребления растениями и водными водорослями.

В растворе, молибден находится в форме аниона  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Есть вероятность присутствия молибденоорганических комплексов. Уровень коллоидального молибдена повышается при окисления молибденита и формировании рыхлых мелкодисперсных соединений.

Уровень молибдена в реках колеблется между 2,1 и 10,6 мкг/л. В морях и океанах его содержание - 10 мкг/л. Молибден входит в категорию микроэлементов и при малых концентрациях помогает развитию растительного и животного организма. Из-за недостатка данного фермента могут проявляться отрицательные эффекты.

ПДК молибдена в поверхностных водоёмах должен не превышать 0,25 мг/л.

### Мышьяк (As)

Мышьяком загрязнены районы, которые находятся вблизи к вольфрамово-медным, медно-кобальтовым и полиметаллическим минеральным рудам. Малое количество этого элемента может произойти из-за разложения живых организмов. Интенсивное усваивания мышьяка из раствора наблюдается в период роста планктона.

К антропогенным загрязнителям мышьяком относятся обогатительная промышленность, предприятия по производству пестицидов, красителей, а также сельское хозяйство. [29]

В водоемах мышьяк содержат во взвешенном и растворённом. Состав этих форм меняться в зависимости от pH раствора и химической композиции

раствора. В растворённом состоянии, мышьяк может быть трехвалентным или пятивалентным, входя в анионные формы.

Содержание мышьяка в реках низкое на уровне мкг/л, в морях - в среднем 3 мкг/л. А некоторые минеральные воды могут содержать и большие количества мышьяка (до несколько миллиграммов на литр).

Самое большое количество мышьяка содержится в подземные водохранилищах - до несколько десятков миллиграммов на литр. Соединения мышьяка очень опасны и токсичны для всех животных и для человека, при большой концентрации этого металла нарушаются процессы окисления и насыщения кислородом клетки.

ПДК мышьяка для водной среды - 50 мкг/л, а в рыбохозяйственных прудах ПДКрыбхоз - тоже 50 мкг/л.

#### Никель (Ni)

Завышенное содержание никеля может наблюдаться при нахождение вблизи водоемов месторождения никелевых и железно-никелевых руд. Никель поступает в озера и реки при разложении растений и животных, так сине-зеленые водоросли содержат большое содержания никеля. Большое количество никеля высвобождается при сжигания угля и нефти.

Вода может содержать никель в растворённой, коллоидальной и взвешенной формах, баланс между этими состояниями зависит от pH среды, температуры и состава воды. Хорошо сорбируют никель такие соединения как: гидроксид железа, карбонат кальция и глина. Растворённый никель находится в виде комплексов с фульвовою и гуминовой кислот, и с аминокислотами и цианидами. Стабильной ионной формой считается  $Ni^{2+}$ .  $Ni^{3+}$ , формируется при большом pH. В низких дозах данный элемент положительно влияет на кроветворные процессы. А в большие дозы он является канцерогенным химическим элементом и может спровоцировать заболевания дыхательной системы. Свободный  $Ni^{2+}$  более токсичный, чем в форме комплексов, примерно в 2 раза.

Содержание никеля в реках - 0,8 - 10 мкг/л, при загрязнении несколько десятков микрограммов на литр. В содержание никеля - 2 мкг/л, в подземных водохранилищах несколько миллиграммов на литр воды.

ПДК никеля для водной среды - 0,1 мг/л, а вот в рыбохозяйственных прудах ПДКрыбхоз - 0,01 мг/л.

### Ртуть (Hg)

Повышенный уровень ртути в водоемах отмечается в районах где есть месторождения указанного металла. Минералы содержащие ртуть – ливингстонит, киноварь и метациннабарит. Важные количества ртути содержат предприятия фармацевтического производства, пестицидов и красителей. Также источниками загрязнения ртутью являются электростанции, которые используют как горючее уголь. Уровень ртути в растворе уменьшается за счет животных и растений, которые накапливают и концентрируют ртуть. Природная вода содержит ртуть в двух формы: взвешенную в виде сорбированных соединений и растворённую (комплексные, минеральные соединения ртути).

Содержание ртути в реках - десятки доли микрограмма на литр воды, в морях - 0,03 мкг/л. Большой уровень ртути содержится в подземной воде - 1 - 3 мкг/л. Ртуть и его соединения очень токсичны (ядовиты), имеет отрицательное действие на нервную систему, провоцирует изменения в крови, поражает секрецию пищеварительного тракта и двигательную функцию.

ПДК ртути в обычной воде - 0,5 мкг/л, а в рыбохозяйственных прудах ПДКрыбхоз - меньше 0,1 мкг/л.

### Свинец (Pb)

Загрязнение водоемов может происходить при смывании галенита, англезита и церуссита. Антропогенное загрязнение происходит при сжигании угля, сбросы фабрик по рудообогачению, сточные воды с шахт и металлургических заводов. Натуральным методам понижения уровня свинца

в растворе является адсорбция этих веществ на поверхности пород. Биологическим фактором, к уменьшению уровня свинца в растворе являются гидробионты. В водоемах свинец находится во взвешенной и растворённой форме минеральные и органоминеральные комплексы. В виде нерастворимых веществ свинец находится в сульфатах, карбонатах, сульфидах.

Содержание свинца в реках - несколько микрограммов на литр. уровень свинца может подниматься до несколько десятков миллиграммов на литр водоемах, которые находятся вблизи с полиметаллическими рудниками.

ПДК свинца для водной среды - 0,03 мг/л, а в рыбохозяйственных прудах ПДКрыбхоз - 0,1 мг/л.

### Серебро (Ag)

В реки и озера серебро попадает из подземных водохранилищ сточных вод с предприятий, фабрик по обогащению рудников. Другим источником серебра могут быть альгицидные и бактерицидные средства. В растворе, самые важные соединения являются галоидные соли серебра.

Содержание серебра в озерах и реках - меньше микрограмма на литр, в морях - 0,3 мкг/л. Подземные водохранилища содержат до несколько десятков микрограммов на литр.

Предельно-допустимая серебра для водной среды — 0,05 мг/л. [30,31]

## **1.3 Тяжелые металлы поверхностных и подземных вод**

Вода гидросферы составляет 0,03% от общей массы Земли и 8% земной коры. Содержание солей металлов в океане составляет около 3,5%, а около 50% существует в виде осадков и рек. Верхний слой океана содержит самые высокие уровни этих солей.

За последние несколько десятилетий химический состав поверхностных и подземных вод изменился из-за влияния человека. [32]

Подземные воды считаются защищенными от загрязнения, но они могут содержать тяжелые металлы, концентрация этих элементов в крупных городах и промышленных центрах увеличивается. [33]

Протяженность загрязненного водотока зависит от время действия от процессов фильтрации через почву, рассеивание и адсорбция на почвах. Химический состав подземных вод, зависит от количества осадков, температуры, типа почвы и водной породы, морфологии флоры и фауны. [34]

Эвтрофикацией вод считается «старение» водоемов за счет избытка питательных веществ, образованных смытием с полей солей тяжелых металлов, азот- и фосфорсодержащих удобрений, а также их поступление со сточными водами, в следствии чего усиливается рост синезеленых водорослей.

Недостаточное количество кислорода для аэробного разложения, приводит к образованию гниющего ила. Повышение температуры воды ускоряет данный процесс. Стандарты качества воды определяются технологическими и экономическими возможностями, они отличаются по районам, причем именно критерии качества воды для разного использования обуславливают специфику стандартов. [35]

#### **1.4 Виды грунтовых вод**

Грунтовые воды – это жидкость, располагающаяся под слоем грунта. Данные воды могут залегать на разной глубине и иметь разное происхождение.

Существует три вида грунтовых вод:

- Верховодка считается самым близким водяным слоем. Она отличается высоким уровнем залегания, в пределах 0,5-3 метров. Образуется из осадков и конденсата в почве, располагается во впадинах между слоями.
- Безнапорные воды или «фунтовые воды». Они расположены на уровне от 1 до 5 метров под поверхностью и являются постоянными. Из

данных вот пополняются водоемы. Они могут иногда менять свое положение, поднимаются или уходить на глубину.

- Артезианские напорные воды. Эти воды появляются из подземных источников. Именно они служат водоснабжением для частных домов. [37]

## **2 Методы исследования**

Глава изъята автором

### **3 Результаты**

Глава изъята автором

#### 4 Выводы:

На основании анализа проб на кислотность можно сделать вывод, что анализируемые пробы относятся к слабокислым и нейтральным водам  $pH=5-7.5$ . Повышенная кислотность вод может быть связана с присутствием гумусовых кислот в почве и болотных водах, а пониженная - наличием в водах  $Ca(HCO_3)_2$  и  $Mg(HCO_3)_2$ .

По результатам определения содержания тяжелых металлов в подземных водах г. Тюмени и Тюменского района, было выявлено, что превышения предельно допустимой концентрации обнаружено во всех районах согласно результатам усредненных значений по марганцу.

Максимальной концентрацией обладает точка:

В Поселке Тараскуль  $C_{Mn} = 3.8$  мг/л. Салаирский тракт;

По железу: усредненные значения концентрации превышают значение ПДК в районах Червишевского, Салаирского, Ялуторовского, Велижанского трактов.

Максимальные концентрации:

СО Липовый остров ул. 5-ая Западная  $C_{Fe} = 1,989$  мг/л и Велижанский тракт садоводческое общество Зеленый дол  $C_{Fe} = 1,202$  мг/л.

На основании полученных результатов, по средним значениям концентрации меди и алюминия, можно сделать вывод, что в городе Тюмень и Тюменском районе, значения концентрации не превышают нормы ПДК

В ходе магистерской диссертации была проанализирована почвенная карта Тюменской области рисунок 4 на ее основании можно сделать заключение о том, что, в Тюменской области преобладают различные почвы болотно торфяного типа, а, следовательно, повышенная концентрация исследуемых металлов может подтверждаться данным фактом.

## 5 Литературный обзор

1. Теплая Г. А. Тяжелые металлы как фактор загрязнения окружающей среды // Астраханский вестник экологического образования. 2013 № 1 (23) с. 182-192.
2. Научно-популярная энциклопедия: вода России [электронный ресурс] [http://water-rf.ru/ Регионы\\_России/2565/Тюменская\\_область](http://water-rf.ru/Регионы_России/2565/Тюменская_область)
3. Тюменская область: портал органов государственной власти [электронный ресурс] Режим доступа: [https://admtymen.ru/ogv\\_ru/about/ecology/eco\\_monitoring/](https://admtymen.ru/ogv_ru/about/ecology/eco_monitoring/)
4. Грушко Я. М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах.– Л.:Химия, 2009.– 160 с.
5. Лозановская И. Н., Орлов Д. С., Садовникова Л. К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении.– М.: Высшая школа, 2012.– 287с.
6. Environment and health. – Copenhagen.: ЕЕА (European Environment Agency), 2005 – Report No. 10.
7. Горелов А. Экология. – М.: МГУ, 2009. – 400 с.
8. Садовникова Л.К., Орлов Д.С., Лозановская И.Н. Экология и охрана окружающей среды при химическом загрязнении. М.: Высш. шк. 2006. – 334 с.
9. Г. С. Самойлова, Н. Ф. Чистякова Природа: геологическое строение и полезные ископаемые/Большая российская интернет энциклопедия: [/https://bigenc.ru/geography/text/4213165](https://bigenc.ru/geography/text/4213165)
10. Тюменская область: портал органов государственной власти [электронный ресурс] Режим доступа: <https://admtymen.ru/html/upload/2.2.%20%D0%9F%D0%BE%D0%B4%D0%B7%D0%B5%D0%BC%D0%BD%D1%8B%D0%B5%20%D0%B2%D0%BE%D0%B4%D1%8B.doc>
11. Моисеенко Т.И., Паничева Л.П., Дину М.И., Кремлева Т.А., Фефилов Н.Н. Инактивация токсичных металлов в водах суши гумусовыми

- веществами // Вестник Тюменского государственного университета. 2011. № 5. С. 6–19.
12. Жулидов А. В. Физико-химическое и химическое состояние металлов в природных водах: токсичность для пресноводных организмов // Экологическое нормирование и моделирование антропогенного воздействия на водные экосистемы. Вып. 1. Л., Гидрометеиздат, 2010. С. 78–82.
13. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л. : Гидрометеиздат, 1986. 270 с.
14. Florence T.M. The speciation of trace elements in waters // Talanta. 2011. Vol. 5. P. 345–364.
15. Осанитарно-эпидемиологического благополучия населения в Ханты-Мансийском автономном округе – Югре в 2013 году : Государственный доклад. Ханты-Мансийск, 2014. 195 с.
16. Беспямятников Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник.— Л.: "Химия", 2005.
17. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I-IV групп: Справ. изд./ Под ред. В.А. Филова и др. — Л.: "Химия", 2013.
18. Нор П. Е., Андреева Т. Ю., Новошинская Е. А. Диагностика показателей качества подземных вод // Молодой ученый. — 2016. — №25. — С. 172-176.
19. Битюцкий Н.П. Необходимые микроэлементы растений. Учебник. — СПб. : Издательство ДЕАН, 2005.
20. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л. : Гидрометеиздат, 1986. — 268 с.
21. Bowen H.J.M. Environmental chemistry of the elements. — London : Acad. Press, 1979. — 333.

22. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. — М., 1991.
23. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I-IV групп: Справ. изд./ Под ред. В.А. Филова и др. — Л.: "Химия", 1988.
24. Никаноров А.М. Гидрохимия: учеб. пособие - Л.: Гидрометеиздат, 1989
25. Мельник И.В. Динамика концентраций меди и хрома в воде в присутствии макрофитов // Вестник АГТУ сер.: рвбное хозяйство. № 2 2011г. С: 63-68.
26. Никаноров А.М., Жулидов А.В. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. СПб.: Гидрометеиздат, 1991. - 312 с.
27. Беспямятков, Т.П. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде / Т.П. Беспямятков, Ю.А. Кротов. - Л.: Наука, 2012. - 528
28. Вредные химические вещества. Неорганические соединения I-IV групп: Справ. изд./ Под ред. В.А. Филова и др. — Л.: "Химия", 1988.
29. Ros JPM, Slooff W, ed. Document on complex criteria. Cadmium. Bilthoven, National Institute of Public Health and the Environment (Report No. 758476004)
30. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши./ Под ред. А.Д. Семенова. — Л.: Гидрометеиздат, 1977.
31. Вредные химические вещества. Неорганические соединения V-VIII групп: Справ. изд./ Под ред. В.А. Филова и др. — Л.: "Химия", 2016.
32. Forstner, UK and Wittman GTW, Pollution of Metals in the Aquatic Environment, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, p. 255.
33. В. В. Дроздов, Общая экология. — СПб. : РГГМУ, 2011
34. Мур Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. - М.: "Мир", 2011.
35. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Экологический мониторинг суперэкоотоксикантов. М.: Химия, 2006. - 320 с.
36. Миркин Б.М., Наумова Л.Г. Экология России. М.: 1995. - 232 с.

37. Персикова, Т.Ф. Тяжелые металлы и окружающая среда: лекция для студентов сельхозвузов / Т.Ф. Персикова, Н.П. Решецкий. - Бел. с/х академия. - Горки: 2014. - 40 с.
38. ПНД Ф 14.1:2:4.50-96. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации общего железа в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой
39. ГОСТ Р 57162-2016 Вода. Определение содержания элементов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией
40. Лезин В.А. Водные ресурсы рек и озер Тюменской области // Вестник Тюменского государственного университета. 2011. № 12. С. 62-69.
41. СанПиН 2.1.4.1175-02. Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников

## **6 Приложения**

Глава изъята автором