

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
ИНСТИТУТ ХИМИИ  
Кафедра органической и экологической химии

Заведующий кафедрой д.х.н,  
\_\_\_\_\_ Т.А. Кремлева

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

магистра

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОМЕРНОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА  
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРУДА Д. ПАДЕРИНА (ТЮМЕНСКАЯ ОБЛАСТЬ)  
04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил работу

Студент 2 курса

очной формы обучения



Залюбовский Роман Константинович

Научный руководитель

к.т.н., доцент

Шигабаева Гульнара Нурчаллаевна

Рецензент

к.х.н., доцент кафедры общей

химии имени И.Д. Комиссарова

ФГБОУ ГАУ Северного Зауралья

Сальникова Елена Ивановна

Тюмень

2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	6
1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	6
1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ГОЛЬДШМИДТА.....	8
1.3. АККУМУЛИРОВАНИЕ В ПОЧВАХ.....	10
1.4. СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ.....	13
1.5. ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В СРЕДУ.....	17
1.6. ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ.....	18
1.7. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ.....	21
1.8. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОМЕРНОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА.....	26
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	30
2.1. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ.....	30
2.2. МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА.....	31
2.2.1. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОБАХ ПОЧВ, ГРУНТОВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МЕТОДАМИ АТОМНО- ЭМИССИОННОЙ И АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ (М- МВИ-80-2008).....	31
2.2.2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ pH ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ.....	32
2.2.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА.....	33
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	35
3.1. МЕСТО ОТБОРА ПРОБ.....	35
3.2. ВАЛОВОЕ СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.....	37
3.3. СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОТОРАСТВОРИМЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ.....	44
3.4. СОДЕРЖАНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.....	45

3.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH ВОДНОЙ И СОЛЕВОЙ ВЫТЯЖЕК.....	52
3.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПРОБАХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.....	55
3.7. КОРРЕЛЯЦИОННЫЙ АНАЛИЗ.....	56
3.8. ФАКТОРНЫЙ АНАЛИЗ.....	58
3.9 ВЫВОДЫ НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	61
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	64

## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы для экологических и химических наук большой интерес создает накопление природными объектами тяжелых металлов. Доказано их негативное воздействие на окружающую среду, не раз было упомянуто в литературе о биотоксичных и аккумулятивных способностях. Так как промышленная деятельность человека не стоит на месте, металлы становятся неотъемлемой частью выбросов в атмосферу, а также загрязнителем водоёмов, что неизбежно ведет к их накоплению в том числе и в живых организмах.

Учитывая тот факт, что водоёмы являются самоочищающейся и саморегулирующейся системой, интересным является рассмотрение процессов аккумуляции именно в них, так как процессы саморегуляции и биопереработки могут компенсировать воздействие токсикантов. Кроме этого, необходимо рассмотреть водоёмы, в которых исключена возможность обмена вещества течениями, к примеру пруды. Ведь именно в водоёмах, где не происходит переноса вещества течением, наиболее вероятно накопление больших концентраций тяжелых металлов, поэтому изучение прудов и озёр имеет наибольшую практическую значимость, нежели изучение рек.

Итоговая токсичность складывается из множества факторов: гипотетическая вероятность миграции металлов между различными формами нахождения, так как они могут залегать в подвижных, растворимых или осажденных формах; их способность переходить из менее подвижных в более подвижные формы.

Таким образом, применяемый в исследовании метод статистической обработки результатов помогает не только производить мониторинг окружающей среды для сравнения содержаний токсикантов с допустимыми значениями нормативных документов, но и открывается возможность для изучения потенциальных угроз, причинах загрязнения и закономерностях их накопления.

Целью данной работы является выявление на основе анализа процентного содержания тяжелых металлов в образцах донных отложений, степени

антропогенного влияния на пруд д. Падерина Тюменской области и оценка его экологического состояния.

Поставлены следующие задачи:.

1. Произвести сравнение результатов анализа проб ДО со значениями, регламентированными нормативными документами (ОДК/ПДК), а также с кларками элементов;
2. Определить содержание подвижных и кислоторастворимых форм тяжелых металлов в донных отложениях;
3. Определить показатель рН водных и солевых вытяжек донных отложений, а также содержание органического вещества в донных отложениях;
4. Произвести корреляционный и факторный анализы результатов, сделать выводы об антропогенном влиянии на водоем с точки зрения согласия с геохимическими закономерностями.
5. Сделать обобщающий вывод о текущем состоянии водоёма.

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Общеизвестным является тот факт, что тяжелые металлы проявляют склонность к накоплению в природных системах и не могут быть выведены естественным путем, не подвержены разрушению и могут лишь переходить из одной формы в другую. Суммарная токсичность металла имеет зависимость от формы нахождения его в среде.

В таблице 1 представлены основные биохимические свойства ряда металлов, где Н-низкая, У-умеренная, В-высокая.

Таблица 1

## Основные биогеохимические свойства некоторых металлов

Свойства	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
Биохимическая активность	В	В	В	В	В	В	В
Токсичность	У	У	У	У	В	В	В
Канцерогенность	В	В	В	В	В	В	В
Обогащение глобальных аэрозолей	Н	Н	В	В	В	В	В
Минеральная форма распространения	В	Н	Н	Н	В	В	В
Органическая форма распространения	Н	Н	У	У	В	В	В
Подвижность	Н	Н	У	У	В	В	В
Тенденция к биоконцентрированию	В	В	У	У	В	В	В
Эффективность к накоплению	У	У	В	В	В	В	В
Комплексообразующая способность	Н	Н	В	В	У	У	Н
Склонность к гидролизу	Н	У	В	В	У	У	У
Растворимость	Н	Н	В	В	В	В	В
Время жизни	В	В	В	В	Н	Н	Н

Как видно из таблицы 1, указанные тяжелые металлы проявляют высокую биохимическую активность в природных средах, для них характерны большая эффективность накопления и биоконцентрирование. Способность данных элементов вступать во взаимоотношения с живой материей оказывает существенное влияние на состояние водоема и приводит к ухудшению его экологического состояния. Для каждого металла различна степень его биологической активности, так как имеет место быть процесс конкурирования в связывании белковых молекул между собой.

Переход компонента в инертное состояние, при котором он не представляет угрозы живому, а также биодоступность обуславливаются формой его нахождения в природном объекте, что имеет весомое значение для итоговой токсичности каждого металла. Природные процессы в том числе могут вызывать миграцию друг в друга с переносом вещества у более химически и биоподвижных форм, которые являются наиболее токсичными.

Для более подробной демонстрации на рисунке 1 показана схема форм содержания природных металлов в природных объектах, предложенная Линником и Набиванцем [Линник, Набиванец, с. 110].



Рис. 1. Формы миграции металлов в природных водах

Наиболее долгий промежуток времени тяжелые металлы остаются в твердой форме и коллоидах, а наименьший промежуток находятся в растворенной форме так как процессы сорбции на почвообразующих породах

слишком быстро протекают и поглощаются биотой. Как правило принято выделять нижеперечисленные формы, которые классифицируются по миграционной способности, а также биодоступности формы в водной системе.

[Папина Т.С., 2001 г.]:

- истинно растворенный ионный вид;
- адсорбирование на поверхности;
- твердые органические частицы;
- покрытия на частицах после соосаждения и сорбции на оксидах железа и марганца;
- фиксация в кристаллической решетке твердых частиц;
- осаждение в виде простого вещества.

Также немаловажно отметить, что форма содержания тяжелых металлов преимущественно зависит от природной среды [Добровольский В. В., 2003 г.], что в свою очередь влияет на их распределение, которое меняется от одной системы к другой. Но так же не стоит упускать из внимания и тот факт, что есть одна общая закономерность, в кислых и нейтральных водах металлы присутствуют преимущественно в виде аквакомплексов, в щелочных – в виде гидроксокомплексов, карбонатов, органических комплексов. Водорастворимые формы во всех водоёмах представлены, как правило, нитратами, хлоридами, сульфатами, то есть основными солями природных вод, и органическими комплексами [Линник, Набиванец, с.50].

## 1.2. КЛАССИФИКАЦИЯ ГОЛЬДШМИДТА

Наиболее часто для классификации элементов используется первая классификация, которую предложил В. М. Гольдшмидт в 1923 году. Она основана на электронном строении атомов элементов и их сходстве с серой, мышьяком и другими. Соответственно можно выделить 4 группы элементов: атмофильные, халькофильные, литофильные, сидерофильные.



К группе литофильных можно отнести порообразующие элементы, которые имеют двух или восьми электронную оболочку. Они характеризуются сходством с кислородом, образованием кислородных и почвообразующих соединений, затруднено восстановление до элементарного состояния атома.

Преимущественно мантия и кора Земли состоит из элементов этой группы. Является самой многочисленной, в ее состав входит более половины элементов в природе.

К сидерофильным элементам относят элементы, способные к образованию переходных ионов 9 – 17 электронной конфигурации на внешнем слое [Родыгина, с. 151]. В природе данные атомы преимущественно находятся в элементарном состоянии и имеют сходство с кислородом и серой, а именно образовывая ковалентные связи ионного типа [Алексеев, с. 513]. Элементы, относящиеся к сидерофильным проявляют как ферромагнитные так и парамагнитные свойства [Овчинников, с. 61]. К этой группе можно отнести железо, а также платиновые металлы, молибден и другие. Всего в эту группу входит одиннадцать элементов.

К группе атмофильных относятся 8 элементов, в том числе и газы атмосферы, а также диамагнитные элементы.

В эту группу входят благородные газы, азот, водород, т.е. различные инертные элементы, которые характеризуются низкой химической активностью [Родыгина, с. 151].

В группу халькофильных включают элементы, которые имеют сходство с серой. Могут образовывать ковалентной связью сульфиды, теллуриды и другие.

Также и немаловажен тот факт, что некоторые элементы могут проявлять свойства различных групп, образуя соединения с кислородом, серой или другими элементами. К примеру олово, свинец и висмут склонны к проявлению халькофильных и литофильных свойств, а железо и платина - литофильных, халькофильных и сидерофильных. На рисунке 2 представлена классификация Гольдшмидта в периодической системе.

	1																	18	
1	1 H	2																	2 He
2	3 Li	4 Be										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3	11 Na	12 Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	(43) Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba	57-71 Lan	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra	89-103 Act	(104) Rf	(105) Db	(106) Sg	(107) Bh	(108) Hs	(109) Mt	(110) Ds	(111) Rg	(112) Cn	(113) Uut	(114) Fl	(115) Uup	(116) Lv	(117) Uus	(118) Uuo	
Лантаноиды		57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	(61) Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu			
Актиноиды		89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	(93) Np	(94) Pu	(95) Am	(96) Cm	(97) Bk	(98) Cf	(99) Es	(100) Fm	(101) Md	(102) No	(103) Lr			

**Обозначения:**

Атмофильные	Халькофильные	Литофильные	Сидерофильные	редкие и отсутствующие в природе
-------------	---------------	-------------	---------------	----------------------------------

Рис. 2. Классификация Гольдшмидта

### 1.3. АККУМУЛИРОВАНИЕ В ПОЧВАХ

На текущий момент насчитывается достаточно большое количество разных типов почв, которые отличаются окислительно-восстановительными потенциалами, реакционной способностью, и как следствие способами связывания тяжелых металлов, которые определяют потенциальную

подвижность форм. Из всего вышперечисленного можно сформулировать вывод, что при техногенном загрязнении микроэлементная адсорбция почвами зависит от механического состава особенностями почвенных реакций, водным режимом [Овчинников, с. 62].

Отметим, что тяжелые металлы и микроэлементы способны накапливаться в почвах в виде изоморфной подмеси в кристаллической решетке, в окисной и солевой формах, а также в составе различных органических веществ как растворимой форме, так и ионообменном состоянии.

Кислотность, содержание  $\text{CO}_2$ , окислительно-восстановительные условия, а также содержание органического вещества, все это в наибольшей степени оказывает влияние на токсичность загрязнителя. Все эти перечисленные факторы также во многом определяют механизм перехода металлов от одной формы к другой. Приведем пример различия, окисление марганца приводит к его осаждению, а например окисление хрома или ванадия наоборот увеличивает их миграцию благодаря растворению и приобретают подвижность [Занилов, с. 25].

На итоговую подвижность металлов в среде оказывает влияние способность связывать металлы в растворимые и доступные к переходу в биомассу.

Стоит упомянуть, что фульвокислоты могут образовывать с металлами комплексы хелатного типа, которые могут находиться в растворенном виде в достаточно большом интервале значения рН 3-7 единиц. В то же время гуминовые вещества накапливают, а также закрепляют металлы в инертной осажденной органической части почвы, которая по отношению к кислотной среде достаточно устойчива. Также немаловажно, что органика почв может вызывать переход растворимой формы металла в нижние слои грунта в виде так называемых низкомолекулярных комплексов, вследствие чего снижается и токсичность металлов. Из всего перечисленного можно сказать, что воздействие

органического вещества на процессы аккумуляции в почвах неоднозначно и двойтсвенно [Занилов, с. 25].

«Защисление почв снижает токсичность форм молибдена через понижение его подвижности, но сильно повышает подвижность форм многих других металлов - меди (Cu), марганца (Mn), цинка (Zn), кобальта (Co). Кислотность среды также оказывает влияние на галогены, вызывая их миграции при отклонении от оптимального нейтрального значения. Поглощение углекислого газа и вызванное этим понижение рН почвенного раствора способно привести к растворению карбонатных пород и увеличить подвижность форм марганца (Mn), никеля (Ni), бария (Ba)» [Кауричев, с. 15].

Для того, чтобы изменить подвижность форм накопления тяжелых металлов достаточно сместить равновесие между жидкой и твердой фаз концентрации элемента. Наибольшей устойчивостью обладают формы загрязнителей, в которых он надежно зафиксирован на частичках грунта, что в свою очередь делает его нерастворимым и неподвижным, а также недоступным для растений. Именно водорастворимая форма накопления тяжелых металлов обладает самой высокой способностью к перемещению, то есть к миграции [Занилов, с. 25].

В качестве примера можно привести трансформацию форм залегания кадмия и цинка в водорастворимую форму из-за неустойчивости соединений металлов, с помощью которых они оказались в среде [Влияние физико-химических факторов..., с. 111]. Однозначно, что такая миграция элементов негативна для природной системы, так как элементы обладают высокой токсичностью и мобильностью, а также доступностью для растений и др. Можно сказать, что худшим сценарием является переход Zn и Cd в растения и другие организмы, либо наилучшим вариантом будет образование устойчивых осадков солей цинка и кадмия вследствие трансформации форм этих элементов - обратимых процессов почвенного раствора и поглощающим его комплексом.

#### 1.4. СВОЙСТВА И ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛЛОВ

Хром. Как правило хром залегает в основных и ультраосновных горных породах, но также и меньших количествах в осадочных и кислых породах. Наибольшие его концентрации были отмечены в глинистых почвах [Алексеев, с. 81].

Наиболее часто данный металл входит в состав минералов или же находится в виде трехвалентного катиона  $Cr^{3+}$ . Соединения его трехвалентного катиона в сильнокислой среде стабильны до значения pH 5,5. Также хром с валентностью шесть является наиболее реакционноспособным, так как он достаточно легко мобилизуется в щелочной и кислой средах. Также отмечают и тот факт, что данный металл адсорбируется глинами. Но главную роль в этом процессе играет кислотность среды и органическое вещество грунта. Так в наиболее кислых почвах преобладает содержание хрома с валентностью шесть, а в основных с валентностью три. Органическое же вещество грунта оказывает влияние на процесс восстановления [Алексеев, Алещукин, Безкалько, с. 43].

Валентность и также связанная с ней растворимость хрома во многом определяет его поведение в почвах. Вступая во множественные окислительно-восстановительные реакции он окисляется соединениями Mn и восстанавливается органическим веществом почвы [Алексеев, с. 81].

Немаловажное влияние на его содержание оказывает и материнская порода почв. Наибольшее количество металла было обнаружено на основных и вулканических породах, и наименьшее на песчаных. В целом общее количество хрома на поверхностном слое почв было оценено в 65 мг/кг для основных и вулканических пород, 54 мг/кг для песчаных [Давыдова, с. 55].

Стоит отметить, действие Cr как токсиканта при наличии фосфора и органических веществ снижается, а также осаждаюсь известкованием он также снижает свою токсическую способность [Папина, с. 42].

Медь. В самых больших концентрациях залегает в средних и основных горных породах. Чаще всего осаждается в виде гидроксидов, карбонатов и сульфидов. Существует много известных науке минералов, первичные, простые и сложные сульфиды, а также высвобожденные ионы меди.

Для того чтобы произвести анализ уровня загрязнения почв как правило сравнивают валовое содержание элемента с наибольшим значением в почвах ферралитных, и с минимальным значением песчаных почв, а также с грунтами имеющими наибольшее количество органического вещества [Климов, с. 125].

Подвижные формы меди закрепляются в органических и неорганических компонентах грунтов. «Процессы фиксации и высвобождения при этом во многом зависят от физико-химических явлений (адсорбции, окклюзии, соосаждения, комплексообразования и др.), причем немалое значение принимает абсорбирование меди на минералах почвы (0,001—1 мкмоль/г или 30—1000 мкмоль/дм<sup>3</sup>). Больше всего медь поглощается гематитами, гётитами, бёрнесситами как минералами оксидов железа и марганца а так же аморфными гидроксидами железа и алюминия и различными глинистыми минералами» [Алексеевко, Алещукин, Безкалько, с. 45].

В следствие окклюзии происходит несвойственное меди накопление, соосаждение и замещение в кристаллической решетке. Также в процессе хемосорбции образуются наиболее устойчивые недиффузные неподвижные фракции меди, которые представляют собой минеральные структуры, образованные гидроксидами алюминия и железа, карбонатами, фосфатами и глинистыми силикатами грунта [Давыдова, с. 121].

Упомянем, что большое сходство меди в различных формах к органическому веществу почвы, образуя комплексы различной растворимости. Их содержание определяется концентрациями гуминовых и фульвокислот, благодаря их функциональной кислородной группе. Наибольшее

значение хемосорбции достигает 48 - 160 мг Си на 1 г гуминовой кислоты [Овчаренко, с. 172].

Отметим, что как раз медь есть один из менее мигрирующих токсикантов, но в растворах почв концентрация ее соединений достаточно заметна, и варьируется в пределах 3-135 мкг/л в зависимости от вытяжки [Папина, с. 44].

Кадмий. «Наиболее подвижен в кислых средах, где легко переходит в своё основное природное состояние двухвалентного катиона и устойчив долгое время, хотя и способен образовывать некоторые комплексные ионы ( $\text{CdCl}^+$ ,  $\text{CdOH}^+$ ,  $\text{CdHCO}_3^+$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ , и хелатироваться органическими лигандами» [Климов, с. 125]. «Большое влияние на эти процессы, очевидно, оказывает водородный показатель среды и её окислительно–восстановительный потенциал. Так, в сильноокислительных условиях кадмий склонен как к непосредственному образованию минералов, так и к осаждению в виде фосфатов или биогенно» [Алексеенко, Алещукин, Безкалько, с. 45].

«На содержание кадмия в почве также во многом влияет материнская порода. Среднее содержание кадмия в почве находится в пределах от 0,07 до 1,1 мг/кг» [Давыдова, с. 121]. При его содержании выше 0,5 мг/кг в почвах уже можно делать вывод, что имело место антропогенное влияние на почву.

«Наиболее сильно кадмий связывается глинами в результате процессов конкурирующей адсорбции в сильной зависимости от кислотности среды. Элемент наиболее подвижен при рН порядка 4,5-5,5 и относительно инертен в слабощелочных областях из-за слабой ионообменной способности гидроксиокомплекса  $\text{CdOH}^+$ » [Кауричев, с. 37].

«Кадмий в большей степени не накапливается в верхних горизонтах почв, а мигрирует вниз по профилю. Поэтому высокое содержание кадмия ближе к поверхности земли означает загрязнение почвы. Для уменьшения токсичности кадмия в почвах используются методы, которые направлены на повышение рН и катионообменной емкости почв» [Папина, с. 44].

Свинец. «Среднее содержание свинца в почвах составляет от 3 до 189 мг/кг» [Давыдова, с. 125]. Преимущественно в обычных условиях в форме галенита. В грунте содержится как катион  $2+$  [Овчинников, с. 312].

«Химические свойства свинца схожи с закономерностями, наблюдаемыми для группы щелочноземельных элементов, отчего металл может вытеснять другие двухвалентные катионы в минералах и в результате сорбционных процессов. Широкое применение свинца вызвало высокую токсикацию им верхних горизонтов почв на множестве территорий» [Алексеев, Алещукин, Безкалько, с. 46].

«Токсичность почв при отравлении свинцом достигается при содержании поллютанта около 100-500 мг/кг и часто необратимо» [Папина, с. 44].

«Никель, кобальт и железо аккумулируются в почвах сходным образом: наиболее сильно в ультраосновных породах (для никеля 1400—2000 мг/кг), меньше – в осадочных (для никеля от 5 до 90 мг/кг) и значительно слабее в гранитах (для никеля 5—15 мг/кг)» [Давыдова, с. 125]. Охарактеризуем далее никель, также характеристика применима к кобальту и железу.

Наибольшие количества никеля накапливаются в глинистых почвах и наименьшие в песчаных. В глинистых почвах и суглинках отмечено самое высокое его содержание. А также большое его количество содержится в почвах богатых органическим веществом, вулканических породах. Торфянистые почвы серпантинов содержат в себе никель в легкорастворимых органических комплексах

«Почвы аридных и семиаридных регионов, вероятно, также характеризуются высокими концентрациями никеля. Общее среднее для почв земного шара оценивается в 20 мкг/кг» [Давыдова, с. 126].

Благодаря стабильности катиона никеля с валентностью два, он может мигрировать в достаточно широких пределах [Алексеев, с. 95]. Проанализировав



большое содержание никеля в угле и нефти очевидным является то, что он обладает хорошей адсорбцией органическим веществом почв.

Распределение форм никеля также зависит и от содержания органического компонента почв, аморфных оксидов и глины, что во многом и определяет тип почвы. Наибольшую доступность имеет связанный на оксидах железа и марганца, так верхние горизонты почв содержат никель в органически связанных формах [Кауричев, с. 38].

Антропогенными источниками загрязнения никеля могут быть как нефть и газ, однако также и промышленная деятельность, сточные воды содержат его в легкодоступных органических хелатных формах. Очень токсичен, но его токсичность снижается благодаря внесению фосфатов [Овчинников, с. 312].

### 1.5. ИСТОЧНИКИ ПОСТУПЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В СРЕДУ

Можно выделить всего два пути попадания тяжелых металлов в окружающую среду: естественный и техногенный. К примеру, извержения вулканов, вымывание из почв как последствия кислотных осадков, все это относится к естественным путям загрязнения. К антропогенным источникам загрязнения можно отнести промышленную деятельность человека, так как тяжелые металлы являются важным элементом промышленного сырья, а в последствии и отходов. В антропогенное воздействие вносят огромный вклад транспорт, химическая промышленность, предприятия нефтепереработки, цветной металлургии и многие другие.

Загрязняющим фактором во многих случаях может быть горнодобывающая промышленность, свалки бытовых отходов. Также пестициды, гербициды и минеральные удобрения, используемые в сельском и лесном хозяйствах несмотря на то, что вклад этого источника загрязнения меньше, чем вышеперечисленных [Трифонов, с. 93].

## 1.6. ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ

«Донные отложениями принято считать донные наносы и другие твердые частицы, осевшие на дно водного объекта и сформировавшиеся в результате внутриводоемных процессов, включая физико-химические и биохимические, которые происходят в природных средах с веществами как естественного, так и техногенного происхождения. Элементный, химический, гранулометрический и другие составы донных осадков и их закономерное распределение между зонами водоёма индивидуальны для каждого объекта и зависят от глубины, рельефа дна, гидродинамической обстановки системы (волнения, приливы и отливы, поверхностные и глубинные течения), характера и поставляемого осадочного материала, биологической продуктивности вод» [Нахшина, с. 80-90].

Терригенные осадки. Также называют литогенетическими, обычно имеют свойство откладываться в областях шельфа, а также подножья континентального склона. Формируются во время процесса эрозии почв с выветриванием основных пород из обломочного материала суши.

Биогенные осадки. «Образованы в результате жизнедеятельности биоты и в основном представлены карбонатными ( $\text{CaCO}_3$ ) и кремнистыми (аморфный кремнезем) породами.» [Романенко, с. 315]

Хемогенные осадки, которые образуются в воде в ходе реакции между компонентами системы [Линник, Набиванец, с. 113].

Также отметим полигенные осадки.

В зависимости от географического положения водоема отличается его качественный и количественный состав отложений.

Немаловажно, что для выбора методики химического анализа большую роль играет размер частиц анализируемой пробы. Ниже в таблице 2 приведем классификацию, принятую геологической службой США для частиц донных

отложений в зависимости от их размера, которая в 1969 году была предложена Х. Гуем и применяется по сей день.

Таблица 2

## Классификация ДО по размеру составляющих их частиц

<b>Класс частиц</b>	<b>Размер частиц, мм</b>
Валуны	>256
Большие булыжники	256-128
Маленькие булыжники	128-64
Очень грубозернистый гравий	64-32
Грубый гравий	32-16
Гравий средней крупности	16-8,0
Мелкий гравий	8,0-4,0
Очень мелкий гравий	4,0-2,0
Очень грубый песок	2,0-1,0
Крупный (грубый) песок	1,0-0,5
Среднезернистый песок	0,5-0,25
Мелкий песок	0,25-0,125
Очень тонкий (мелкий) песок	0,125-0,062
Грубый ил	0,062-0,031
Средний ил	0,031-0,016
Дисперсный (мелкий) ил	0,016-0,008
Очень мелкий ил	0,008-0,004
Крупнозернистая (грубая) глина	0,004-0,002
Среднезернистая глина	0,002-0,001
Тонкая глина	0,001-0,0005
Очень тонкая глина	0,0005-0,00024

«Гидрологические, климатические, механические, физические, биологические, химические и другие процессы в водоеме влияют на формирование донных отложений. Последовательность таких процессов можно описать так: сначала происходит выветривание горных пород на водосборе и

подготовка их вещества к миграции, затем осуществляются смыв, выдувание и перенос продуктов выветривания под действием потоков талых и дождевых вод, ветра; растворы отделяются от взвесей и перемещаются к водоёму, материал перемешивается и взаимодействует с составными частями почв и рыхлых образований, частично переоткладываясь; органоминеральное вещество поступает в озеро и перераспределяется в нём, вступая в реакции разного рода с водой и органическими составляющими; сложная смесь аллохтонных (привнесённых) и автохтонных (уже существовавших) веществ оседает на дно под воздействием и согласно местным физико-химическим, гидродинамическим и гидробиологическим условиям, постепенно опускаясь на нижние горизонты за счёт наслаивания всё новых порций наносов. Последняя стадия – преобразование захороненных осадков в осадочную породу» [Бычинский, с. 68].

Количество света, тепла и влаги оказывают существенное влияние на интенсивность географических процессов. Совокупность всех этих факторов и есть климат. Всего можно отметить четыре типа климата: холодный аридный, холодный гумидный, жаркий аридный, жаркий гумидный.

К примеру, гумидные ландшафты обладают низким рН и содержанием легкорастворимых солей благодаря миграции биоты воды и ее производных.

Способность к миграции химических элементов во многом определяется из собственной подвижностью, а также способностью к распределению между различными фазами. В случае благоприятных гидродинамических условий в водоеме наблюдается распределение данного элемента в системе водоема, в следствие чего он дифференцируется и осаждается на дно, частично химически, а частично механически. Процессы сорбции и осаждения в частности также зависят и от окислительно-восстановительного потенциала системы и определяются дисперсностью частиц: чем они меньше и чем их больше по общей сумме, тем больше микроэлементов способно на них сорбироваться. Сорбируемость также повышается при наличии в системе естественных

коагулянтов как железо и марганец и органического вещества [Линник, Набиванец, с. 114].

### 1.7. ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Для получения информации о физико-химической подвижности и потенциальной биологической доступности элемента, а также чтобы выделить различные формы элемента используют метод последовательного фракционирования. Этот метод позволяет делать выводы о наличии или отсутствии загрязнения по содержанию наиболее подвижных форм тяжелых металлов [Савонина, с. 759-766].

Отметим, что просто определить концентрацию тяжелых металлов в пробах донных отложений недостаточно для того, чтобы оценить их потенциальную мобильность и биодоступность для биоты. Метод последовательного экстрагирования позволяет получить большую часть информации о биодоступности для живых организмов тяжелых металлов. Данный метод позволяет разделить элементы на различные формы и ассоциации в почве [Водяницкий, с. 190-199].

На текущий момент применяют метод выборочной последовательной экстракции (ВПЭ). Он основан на различной ассоциации тяжелых металлов, аккумулярованных в почве (в виде оксидов, гидроксидов, карбонатов и т.д.), с возможностью их фракционирования из твердой фазы выборочно при использовании разрушения связывающей фазы соответствующими растворителями.

Ассоциации металлов выборочно трансформируются на формы, впоследствии исследуемые методами аналитической химии.

Основные используемые растворители представляют собой:

- концентрированные инертные электролиты;
- слабые кислоты;

- восстановители;
- комплексоны;
- окислители;
- сильные кислоты.

«Наибольший экологический и химический интерес представляет анализ наиболее подвижных и биологически доступных форм тяжелых металлов, а именно: водорастворимых, подвижных и кислоторастворимых форм. Определенное значение имеют так же легко восстанавливаемая и легко окисляемая фракции, поскольку находящиеся в них тяжелые металлы могут быть растворены (мобилизованы) при потенциальном изменении условий окружающей среды» [Курилов, с. 757-765]. Ниже в таблице 3 показана характеристика выделяемых фракций.

Таблица 3

Выделяемые фракции и соответствующие выщелачивающие реагенты, используемые для извлечения форм тяжелых металлов

Фракция	Экстрагируемые компоненты (возможные формы связывания)	Физико-химическая подвижность	Биологическая доступность
Водорастворимая	Свободные ионы	Подвижная	Легкодоступная
Обменная	Обменные ионы (металлы, удерживаемые слабыми электростатическими взаимодействиями)	Подвижная	Легкодоступная
Кислоторастворимая	Карбонаты (для некарбонатных почв – другие специфически сорбированные формы металлов)	Легко мобилизуемая	Легкодоступная

Легко восстанавливаемая	Оксиды марганца	Умеренно мобилизуемая	Среднедоступная
Легко окисляемая	Соли гуминовых и фульвокислот и другие «органические» комплексы	Умеренно мобилизуемая	Среднедоступная
Умеренно восстанавливаемая	Аморфные оксиды железа и алюминия	Трудно мобилизуемая	Труднодоступная
Умеренно и трудно восстанавливаемая	Устойчивые органические соединения и сульфиды	Трудно мобилизуемая	Труднодоступная
Трудно восстанавливаемая	Кристаллические оксиды железа и алюминия	Трудно мобилизуемая	Труднодоступная
Остаточная	Металлы, включенные в кристаллическую решетку минералов	Неподвижная	Недоступная

Опишем каждую из фракций подробнее.

Обменная фракция.

Характеризуется тем, что слабо адсорбированные катионы вследствие малого электростатического воздействия замещаются другими конкурирующими катионами. В том числе процесс ионного обмена во многом определяет поведение катионов.

Изменение ионного состава и понижение pH может быть причиной высвобождения обменных ионов. Для улучшения выхода из раствора тяжелых металлов как правило используют природные соли, такие как  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ . Самым

эффективным является замещение искомого вещества из-за сходства катионов одной валентности раствора реагента. Также реагент должен быть инертным к компонентам пробы, не образуя комплексных соединений и осадков.

Наибольшее распространение получили растворы  $MgCl_2$  и  $CH_3CO_2NH_4$ . Наиболее предпочтительным является катион кальция, который характеризуется высокой способностью к вытеснению и селективностью (выше, чем у катиона бария). «Среди анионов наиболее оптимальным считают нитрат-ион, участвующий только в ионообменном процессе. На практике широко используются концентрации 0,05-1 М, хотя при имитации естественных условий выщелачивания иногда предпочтительны более разбавленные растворы» [Федотов, с. 690-703].

#### Водорастворимая фракция.

Является наиболее подвижной формой тяжелых металлов в донных отложениях. Такие формы содержат свободные ионы или комплексные соединения с растворимым органическим веществом. В качестве экстрагирующих растворов не рекомендуется использовать дистиллированную воду, зачастую используются растворы солей, благодаря чему извлекаются одновременно две фракции: обменная и водорастворимая [Schuman, L. M., с. 11-12].

#### Кислоторастворимая фракция.

Для высвобождения кислоторастворимой формы чаще всего прибегают к обработке проб донных отложений раствором 1М ацетатного буфера, который имеет значение рН близкое 5. Приготовленный раствор будет содержать также и выпавшие в осадок карбонаты, которые адсорбируются на поверхности глинистых минералов, гидроксидов марганца и также железа. Также в растворе будут содержаться катионы, слабо адсорбированные при переходе в раствор из обменной фракции из-за понижения рН с 7 до 5. Для увеличения степени извлечения применяют также и раствор уксусной кислоты, и следует упомянуть, что с увеличением концентрации этого экстрагирующего компонента



повышается и степень извлечения. К примеру возможно использовать 0,1М раствора уксусной кислоты, а возможно и 1М, что имеет разницу на порядок.

Не стоит забывать, что приводит к неполному растворению карбонатов в донных отложениях в ацетатном буфере их повышенное содержание. Как в последствии мы получаем перекрывание информации о фракциях [Федотов, с. 690-703].

Легко восстанавливаемая фракция.

Как правило под этим понятием подразумевают экстрагирование из трех стадий: легко восстанавливаемая фракция, умеренно восстанавливаемая, трудно восстанавливаемая.

К легко восстанавливаемой можно отнести оксиды марганца, к умеренно восстанавливаемой относятся аморфные оксиды железа и алюминия, к трудно восстанавливаемой относят кристаллические оксиды железа и алюминия. Самой доступной а также экологически значимой является легко восстанавливаемая фракция.

Данная фракция охарактеризовывается адсорбированием металлов на аморфных или слабо кристаллизованных оксидах железа, марганца, алюминия.

Честером и Хьюс в 1967 г. было предложено использовать смесь 1М хлорида гидроксилamina в качестве кислоторедуцирующего агента с 25% уксусной кислотой [Федотов, с. 690-703].

Легкоокисляемая фракция.

Под легкоокисляемой фракцией подразумевают вытяжку металлов, которые в пробе связаны с органическим веществом, разрушающимся в следствие воздействия окислителей, состоящих в донных отложениях из макромолекулярных соединений: жиры, аминокислоты, протеины, смолы, пептиды и другие. Металлы в большинстве своем склонны к образованию комплексных соединений с органическим веществом почв, что может смело указывать на немалый потенциал содержания в этой фракции большого количества исследуемого вещества.

Одним из распространенных растворителей является 0,1М раствора пирофосфата калия или натрия, которые выделяют органические комплексы алюминия и железа. Для большей эффективности высвобождения существуют также и другие способы, к примеру использовать смесь растворов 0,1М КОН и  $K_4P_2O_7$ .

Из-за нагревания при наличии окислителя происходит разрушение устойчивых органических соединений и сульфидов, что делает применение экстрагентов наименее экологически значимым [Федотов, с. 690-703].

Остаточная фракция.

Для ее выделения используют сильные кислоты с повышенной температурой. Она в большинстве своем представлена металлами, которые находятся на кристаллических решетках силикатов, входящих в основу почвы. Является химически самой инертной.

Для разработки упрощенной системы экстрагирования, состоящей из трех стадий, в 1993 году 15 институтов Европы начали разработку совместного проекта. Это схема VCR, разработка которой в настоящий момент позволяет корректно сравнивать данные, полученные в разных лабораториях по фракционированию форм элементов. Однако, она имеет и недостатки. К примеру снижение селективности, что приводит к экстрагированию органического вещества почв, что в свою очередь приводит к завышению показателей о содержании металлов в восстанавливаемых формах и занижению в окисляемых.

## 1.8. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МНОГОМЕРНОГО СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В настоящее время в экологических исследованиях получают большое распространение математические методы.

«Любые достоверные экспериментальные данные могут быть представлены описанием совокупности взаимосвязей. Если эти зависимости хаотичны, а анализ осуществляется по выборке из генеральной совокупности, то данная область исследований относится к задачам статистического исследования зависимостей, которые включают в себя корреляционный, регрессионный,

дисперсионный, ковариационный анализ и анализ таблиц сопряженности.»  
[Гмурман В.Е, с. 200]

«Корреляционный анализ — метод обработки статистических данных, заключающийся в изучении связи между переменными. Цель корреляционного анализа - обеспечить получение некоторой информации об одной переменной с помощью другой переменной. В случаях, когда возможно достижение цели, говорят, что переменные коррелируют. Корреляция отражает лишь линейную зависимость величин, но не отражает их функциональной связности. Например, если вычислить коэффициент корреляции между величинами  $A = \sin(x)$  и  $B = \cos(x)$ , то он будет близок к нулю, т.е. зависимость между величинами отсутствует. При исследовании корреляции используются графический и аналитический подходы. Графический анализ начинается с построения корреляционного поля. Корреляционное поле (или диаграмма рассеяния) является графической зависимостью между результатами измерений двух признаков. Для ее построения исходные данные наносят на график, отображая каждую пару значений  $(x_i, y_i)$  в виде точки с координатами  $x_i$  и  $y_i$  в прямоугольной системе координат. Визуальный анализ корреляционного поля позволяет сделать предположение о форме и направлении взаимосвязи двух исследуемых показателей. По форме взаимосвязи корреляционные зависимости принято разделять на линейные и нелинейные. При линейной зависимости огибающая корреляционного поля близка к эллипсу. Линейная взаимосвязь двух случайных величин состоит в том, что при увеличении одной случайной величины другая случайная величина имеет тенденцию возрасти (или убывать) по линейному закону.» [Лоул и Д., Максвелл А.]

«Факторный анализ — статистический метод, который используется при обработке больших массивов экспериментальных данных. Задачами факторного анализа являются: сокращение числа переменных (редукция данных) и определение структуры взаимосвязей между переменными, т.е. классификация

переменных, поэтому факторный анализ используется как метод сокращения данных или как метод структурной классификации» [Сидоренко, Е.В., с. 251]

Факторный анализ возник и был тесно связан с науками о психологии.

«Долгое время факторный анализ только как воспринимался как математическая модель в психологической теории интеллекта. И только начиная с 50-х годов XX столетия, в одно время с разработкой математического обоснования факторного анализа, этот метод начинают воспринимать общенаучным. В настоящее время без факторного анализа нельзя представить не одну серьезную компьютерную программу по сбору и структурированию статистических данных. Факторный анализ является одним из основных инструментов всех наук, которые имеют дело с многопараметрических описанием объектов, таких как аналитическая химия, медицина, экономика, социология и другие» [Сидоренко, Е.В., с. 253].

«Главная цель факторного анализа – уменьшить количество исходных данных с целью описания при минимальных потерях начальной информации. Итогом факторного анализа является переход от большого многообразия данных к существенно меньшему числу новых переменных - факторов. Фактор при этом трактуется как причина совместного изменения нескольких исходных переменных» [Андерсон Т., с. 24]. «Если исходить из предположения о том, что корреляции могут быть объяснены влиянием скрытых причин - факторов, то основное назначение факторного анализа - анализ корреляций множества признаков» [Лысенко С.Н., с. 130].

Из литературных источников известно, что интерпретация факторов является как раз одной из нескольких задач факторного анализа. Ее суть в идентификации факторов через исходные переменные, которая выполняется по результатам анализа факторных нагрузок. Что же такое факторные нагрузки. Это те величины, которые показывают взаимосвязь соответствующих переменных и факторов. Каждый из факторов определяется к тем или иным переменным, то

есть чем выше значение факторной нагрузки, тем сильнее связь этой переменной, а значит данная переменная обуславливается воздействием этого фактора.

Если фактор имеет наибольшую нагрузку по какой-либо из переменных, значит он в большинстве с ней связан. Для идентификации факторов используется его имя, которое содержит в себе общий смысл наименования всех переменных, которые в него входят. Факторный анализ является одним из самых сложных методов изучения корреляций, самый трудоемкий метод анализа. В конечном счете получают результат, на основании которого можно сделать вывод о принадлежности переменных к какой-то группе тесно связанных между собой переменных.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. АППАРАТУРА И РЕАКТИВЫ

При выполнении данной работы использовался атомно-абсорбционный спектрофотометр (электротермический и пламенный способы атомизации) ContrAA 700 Analytik Jena™, представленный на рисунке 3.



Рис. 3. Атомно-абсорбционный спектрофотометр ContrAA 700 Analytik Jena™

Также использовались конические колбы, рН-метр, фильтры, пипетки Мора, водяная баня, дистиллированная вода, аналитические весы, реактивы.

При приготовлении калибровочных растворов использовались рабочие растворы металлов с концентрацией 100 мг/л: в мерную колбу объемом 50 мл отобрано 5 мл стандартного раствора и азотной кислотой доведен объем до метки 1М. В таблице 4 представлены концентрации для рабочих и калибровочных растворов.

Рабочие и калибровочные растворы

Металл	Рабочий раствор, мл				
	Калибровочный раствор, мг/л (мкг/л)				
Cu, Pb, Co, Ni, Cr	0,25	0,5	1,0	2,5	
	0,5 (25)	1,0 (50)	2,0 (75)	5,0 (100)	
Fe, Mn	0,25	0,5	1,0	2,5	5,0
	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0

## 2.2. МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ АНАЛИЗА

### 2.2.1. ИЗМЕРЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОБАХ ПОЧВ, ГРУНТОВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ МЕТОДАМИ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ И АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ (М-МВИ-80-2008)

Для определения подвижных форм элементов используют методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии.

Суть этого метода заключается в следующем:

Навеску массой 5 г помещают в полиэтиленовый флакон, к этому добавляют 100,00 см<sup>3</sup> ацетатно-аммонийного буфера (pH=4,8) закрывают крышкой и выдерживают в течение 24 часов при комнатной температуре. По прошествии 24 часов пробу смешивают с раствором и отфильтровывают через синюю ленту. Далее данный флакон промывают буферным раствором, и переносят остатки почвы на фильтр и на нем промывают. Далее в мерной колбе объем доводят до 50 см<sup>3</sup>. После чего методом атомно-адсорбционного анализа из раствора выделяют подвижные формы элементов [РД 52.18.289-90].

Для определения кислоторастворимых форм элементов использовали следующую методику:

Для начала приготавливают 5М азотной кислоты: в коническую колбу емкостью 1000 см<sup>3</sup> добавляют 610,0 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и доливают 310,0 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты, осторожно перемешивая. На технохимических весах взвешивают 2 г воздушно-сухой пробы почвы и помещают в колбу, емкостью 50 см<sup>3</sup>. Далее доливают 10,0 см<sup>3</sup> 5М азотной кислоты.

Колбы закрывают полиэтиленовой крышкой, а для выхода газов в ней делают отверстия диаметром 0,1 – 0,5 мм. Закрытые колбы устанавливают в кипящую водяную баню и выдерживают в течение трех часов. После остывания раствор фильтруют через фильтр с красной или белой лентой в мерную колбу вместимостью 50 см<sup>3</sup>, промывая пробу на фильтре и в колбе дистиллированной водой. Далее до объема 50 см<sup>3</sup> разбавляют дистиллированной водой. Определение валового содержания тяжелых металлов проводят методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием воздушно – ацетиленового пламени. [РД 52.18.191-89]

Содержание металлов (концентрацию, мг/кг) пересчитывают по формуле:

$$X_i = \frac{(C_{mi} - C_x) \cdot V \cdot k}{m} \quad (1)$$

где  $C_{mi}$  - массовая концентрация элемента в анализируемом растворе (параллельные определения), найденная по градуировочной характеристике, мг/дм<sup>3</sup>;

$C_x$  - массовая концентрация элемента в холостом растворе, найденная по градуировочной характеристике, мг/дм<sup>3</sup>;

$V$  - объем анализируемого раствора;

$k$  - коэффициент разбавления (от 1 до 1000);

$m$  - масса навески пробы, г.

### 2.2.2. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ pH ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ

Чтобы определить pH водной вытяжки руководствуются следующим методом. Взвешенные с погрешностью не более 0,1 г пробы донных отложений массой 30 г, распределяют в мерных стаканах объемом 250 см<sup>3</sup>. Далее в пробы



доливают при помощи дозатора или цилиндра по 150 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, перемешивают 3 минуты при помощи магнитной мешалки и отстаивают 5 минут.

Затем проводятся измерения с использованием рН-метра, имеющего погрешность измерений не более 0,05 рН. Спустя 1,5 минуты после погружения электродов в измеряемую воду считывают показания прибора.

«Чтобы определить рН солевой вытяжки, необходимо приготовить раствор КСl с концентрацией 0,01 моль/дм<sup>3</sup>: для этого 0,746 г хлористого калия взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу вместимостью 1000 см<sup>3</sup> и растворяют в дистиллированной воде, доводя объем до метки. Приготовленный раствор тщательно перемешивают.

Далее взвешенные с погрешностью не более 0,1 г пробы донных отложений массой 30 г помещают в мерные стаканы объемом 250 см<sup>3</sup>. К пробам приливают по 150 см<sup>3</sup> хлористого калия и перемешивают в течение 3 минут с помощью магнитной мешалки и отстаивают в течение 5 минут.

Затем проводятся измерения с использованием рН-метра, имеющего погрешность измерений не более 0,05 рН. Спустя 1,5 минуты после погружения электродов в измеряемую воду считывают показания прибора.» [ГОСТ 26423-85]

### 2.2.3. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА

Для определения массовой доли органического вещества руководствовались следующим алгоритмом согласно государственному стандарту [ГОСТ 26213-91].

При температуре  $(525 \pm 25) ^\circ\text{C}$  в муфельной печи прокаливают сухие чистые тигли, затем охлаждают в эксикаторе с хлористым кальцием с погрешностью не более 0,001 г. Затем повторно прокаливают и взвешивают до установления постоянной массы.

Навеску донных отложений массой 3,0-5,0 г помещают в предварительно взвешенные фарфоровые тигли, снова взвешивают на весах и ставят в холодный сушильный шкаф и нагревают до 105 °С.

Высушенные до постоянной массы тигли с пробами ДО переносят в холодную муфельную печь и постепенно доводят температуру до 200 °С до появления дыма, после печь отключают и приоткрывают дверцу. Затем в течении часа разогревают муфельную печь до 300 °С до появления дыма, после чего закрывают дверцу и доводят температуру печи до  $(525 \pm 25)$  °С, в течение 3 часов тигли прокаливают при этой температуре.

Тигли с зольным остатком вынимают из муфельной печи и ставят их в эксикатор. Тигли, охлажденные до комнатной температуры, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г.

Для определения массовой доли зольности донных отложений в процентах используют формулу 2.

$$A = \frac{m - m_1}{m_2} \cdot 100, \quad (2)$$

где  $m$  - масса тигля с зольным остатком, г;

$m_1$  - масса пустого тигля, г;

$m_2$  - массы сухой навески донных отложений, г.

Для определения массовой доли органического вещества в процентах используют формулу 3.

$$X = (100 - A), \quad (3)$$

где  $A$  - массовая доля зольности донных отложений, %.