

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МИГРАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

О.А. Давыдова¹, Е.В. Коровина², Е.С. Ваганова¹, И.Т. Гусева³, Б.А. Красун¹, М.А. Исаева¹, Т.Ю. Марцева¹, В.В. Мулюкова¹, Е.С. Климов¹, М.В. Бузаева¹

¹ Ульяновский государственный технический университет, г. Ульяновск

² Московский государственный университет экономики, статистики и информатики, г. Москва

³ Ульяновский государственный педагогический университет им. И.Н. Ульянова, г. Ульяновск

Исследовано влияние физико-химических факторов на накопление и распределение тяжелых металлов (Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb) в системе вода – донные отложения Куйбышевского водохранилища. Проведена оценка сезонной динамики миграционной способности металлов из воды в донные отложения с использованием коэффициента распределения. Рассмотрены присутствующие в водохранилище доминирующие формы металлов, в которых основными лигандами могут выступать ионы OH^- , HCO_3^- и фульвокислотные остатки.

Ключевые слова: тяжелые металлы, донные отложения, водная экосистема, физико-химические факторы, миграционные процессы.

Введение

К одним из основных загрязняющих веществ, поступающих в природные водные системы, относятся тяжелые металлы (ТМ). Тяжелые металлы оказывают одно из наиболее отрицательных влияний, как на качество поверхностных вод, так и на водные экосистемы в целом. В зависимости от интенсивности техногенного воздействия на экосистемы и характера протекания процессов происходит либо их восстановление до фоновых состояний, либо экосистемы переходят к другому устойчивому состоянию (экологическому балансу), которое будет характеризоваться иными количественными и качественными показателями компонентов.

Для оценки экологического состояния и способности водной экосистемы к самовосстановлению и саморегуляции в условиях техногенного воздействия наряду с контролем содержания тяжелых металлов в компонентах экосистемы необходимо исследовать особенности их аккумуляции и миграции. Поступление тяжелых металлов можно контролировать, однако прогноз их распределения по компонентам водной экосистемы вызывает затруднения.

Тяжелые металлы, поступающие в водную среду, вовлекаются в цепь разнообразных превращений и миграционных процессов под влиянием многочисленных факторов. На содержание и миграционные процессы ТМ в природных водах оказывают влияние такие факторы, как сезонность, минерализация воды, температурный режим, содержание растворенного кислорода, кислотно-основные условия (рН), окислительно-восстановительный потенциал (Eh) и ионное состояние металла. Структура соединений, в которых присутствуют металлы в водной системе, зависят от степени окисления и способности металла к комплексообразованию [1–6].

Водоемы служат коллекторами всех видов загрязнения, где донные отложения (ДО) являются депонирующей средой, аккумулирующей загрязняющие вещества. При изменении физико-химических условий в водоеме, а также при снижении интенсивности антропогенной нагрузки, загрязняющие вещества могут снова поступать из донных отложений в водную толщу и значительно влиять на водные ресурсы. При этом следует отметить недостаточную разработанность вопросов, связанных с ролью донных отложений в процессах самоочищения или загрязнения водных объектов [7–10].

Особого внимания в связи с загрязнением тяжелыми металлами требуют водоемы, площадь водосбора которых включает промышленно развитые территории. Примером такого водоема является Куйбышевское водохранилище на территории Ульяновской области.

Экологическое состояние Куйбышевского водохранилища представляет особую важность для

Ульяновской области, так как является единственным источником централизованного водоснабжения, имеет рыбохозяйственное значение и широко используется в рекреационных целях. При возрастающем техногенном воздействии на Куйбышевское водохранилище актуальным является исследование влияния различных факторов на пространственно-временное распространение, аккумуляцию и миграцию тяжелых металлов в компонентах водной экосистемы водохранилища [11–13].

Цель настоящей работы – исследование влияния физико-химических факторов (рН, Eh) и карбонатной жесткости на накопление и распределение тяжелых металлов в системе вода – донные отложения.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования являлись поверхностные воды и донные отложения Куйбышевского водохранилища на территории Ульяновской области. В объектах исследования определялся приоритетный ряд тяжелых металлов (Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb). Сезонный отбор проб воды и донных отложений производился в период 2009–2014 гг.

За исследуемый период общее количество проб по объектам составило 468. Общее количество определений по показателям составило 4212, из них произведено 2808 определений по тяжелым металлам. Отбор проб воды и донных отложений проводился согласно нормативным документам ГОСТ Р 51592-2000, ГОСТ 17.1.5.01-80, ПНД Ф 12.1:2.2:2.3.2-03.

Исследования проводились на базе аккредитованной научно-исследовательской лаборатории физико-химического анализа ФГБОУ ВПО «Ульяновский государственный технический университет». Валовое содержание тяжелых металлов (Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb) в воде и донных отложениях определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре «Квант-Z» по методикам ПНД Ф 16.1:2.2:2.3:3.36-02, ГОСТ Р 51309-99.

В пробах воды определение физико-химических показателей (рН, Eh) проводили потенциометрическим методом на иономере ИПЛ 301 по методике ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97. Карбонатную жесткость определяли титриметрическим методом согласно ГОСТ 52407-2005.

Статистическая обработка экспериментальных данных осуществлена программами Microsoft Excel, STATISTICA 6.1.

Результаты и их обсуждение

В процессах миграции тяжелых металлов донные отложения можно рассматривать как сложную многокомпонентную, открытую неравновесную физико-химическую систему, которая образована совокупностью некоторого множества твердых и жидких фаз. Жидкая фаза представляет собой водный раствор, заполняющий поровое пространство отложений. Состав раствора может изменяться при переходе от одной точки пространства к другой и его можно рассматривать как некоторую совокупность жидких фаз. При взаимодействии водного раствора с множеством минеральных фаз, а также при распаде органического вещества происходит его обогащение одними компонентами и уменьшение концентрации других. В результате этого в толще донных отложений и на границе вода – дно возникают градиенты концентраций химических компонентов, что определяет возможность массообменных потоков.

Химические процессы в донных отложениях сочетаются с физико-химическими явлениями, биохимическими, биологическими процессами и сопровождаются молекулярной диффузией в поровых растворах. Следует подчеркнуть, что молекулярная диффузия играет ведущую роль в перераспределении растворенного вещества в толще отложений и в массообмене через границу раздела вода – донные отложения [9–10].

Исследование миграционных процессов распределения и накопления ТМ в системе вода – донные отложения проводили через отслеживание влияния ряда факторов (рН, Eh, карбонатная жесткость).

Влияние рН среды и окислительно-восстановительных условий (Eh) на миграцию элементов в водной среде выражается в том, что данные факторы контролируют осаждение ТМ из растворов, коагуляцию коллоидов, подвижность металлов. В сезонной динамике при увеличении рН воды от 7,35 (весна) до 8,15 (осень) растворенные катионные формы металлов могут переходить в нерастворенные формы, адсорбироваться на поверхности твердых частиц взвешенных веществ, находящихся в воде, и осаждаться в донные отложения.

Наиболее активным, непосредственно участвующим в обменных процессах с поровыми и

Физическая химия

придонными водами является верхний (0–10 см) слой донных отложений. В зависимости от гидрологического сезона в нем могут преобладать либо окислительные ($E_h > 0$), либо восстановительные условия ($E_h < 0$), которые определяют формы нахождения тяжелых металлов.

Окислительные условия в водной экосистеме преобладают в весенний период ($E_h = +240$ мВ), когда наблюдается повышенное содержание растворенного кислорода (9,95 мг/л) в воде. В летне-осеннее время за счет понижения концентрации растворенного кислорода и его интенсивного расходования на биохимические процессы в поверхностном слое донных отложений могут устанавливаться восстановительные условия.

К числу приоритетных загрязняющих веществ воды и донных отложений Куйбышевского водохранилища относятся тяжелые металлы (Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb), отличающиеся максимальной аккумуляционной способностью и высокой токсичностью (табл. 1).

Таблица 1

Сезонное содержание тяжелых металлов в воде (мг/л) и донных отложениях (мг/кг сухой массы) Куйбышевского водохранилища за 2009–2014 гг.

Показатели, мг/л мг/кг сухой массы	Сезонность	2009 г.	2010 г.	2011 г.	2012 г.	2013 г.	2014 г.	ПДК _{в.р.}
Zn	весна	<u>0,028*</u> 22,78	<u>0,025*</u> 29,32	<u>0,018*</u> 32,32	<u>0,025*</u> 25,36	<u>0,028*</u> 21,78	<u>0,022*</u> 23,98	0,01
	лето	<u>0,016*</u> 41,90	<u>0,015*</u> 40,28	<u>0,012*</u> 43,2	<u>0,018*</u> 35,96	<u>0,013*</u> 41,24	<u>0,012*</u> 51,24	
	осень	<u>0,011*</u> 40,64	<u>0,011*</u> 39,52	<u>0,009</u> 43,4	<u>0,011*</u> 35,08	<u>0,009</u> 40,64	<u>0,010</u> 51,04	
Cu	весна	<u>0,0022*</u> 4,60	<u>0,0021*</u> 4,26	<u>0,0023*</u> 4,66	<u>0,0024*</u> 4,68	<u>0,0026*</u> 4,56	<u>0,0021*</u> 4,88	0,001
	лето	<u>0,0030*</u> 6,50	<u>0,0031*</u> 5,52	<u>0,0032*</u> 5,52	<u>0,0035*</u> 5,92	<u>0,0035*</u> 7,12	<u>0,0030*</u> 7,34	
	осень	<u>0,0024*</u> 6,80	<u>0,0029*</u> 5,64	<u>0,0028*</u> 5,92	<u>0,0028*</u> 5,92	<u>0,0030*</u> 7,16	<u>0,0025*</u> 7,28	
Ni	весна	<u>0,0043</u> 5,08	<u>0,0042</u> 6,24	<u>0,0044</u> 5,28	<u>0,0045</u> 5,10	<u>0,0045</u> 5,18	<u>0,0043</u> 5,00	0,01
	лето	<u>0,0092</u> 5,96	<u>0,0108*</u> 7,14	<u>0,0109*</u> 6,16	<u>0,0096</u> 6,02	<u>0,0112*</u> 6,70	<u>0,0094</u> 5,84	
	осень	<u>0,0022</u> 25,88	<u>0,0028</u> 22,34	<u>0,0021</u> 25,72	<u>0,0024</u> 23,86	<u>0,0030</u> 27,84	<u>0,0021</u> 25,76	
Pb	весна	<u>0,0024</u> 5,00	<u>0,0017</u> 4,16	<u>0,0025</u> 3,88	<u>0,0025</u> 4,48	<u>0,0032</u> 5,44	<u>0,0025</u> 4,92	0,01
	лето	<u>0,0042</u> 6,24	<u>0,0030</u> 5,32	<u>0,0036</u> 6,16	<u>0,0045</u> 6,48	<u>0,0048</u> 6,68	<u>0,0042</u> 6,16	
	осень	<u>0,0009</u> 5,12	<u>0,0004</u> 4,58	<u>0,0008</u> 4,96	<u>0,0009</u> 5,16	<u>0,0009</u> 4,88	<u>0,0009</u> 4,84	
Cd	весна	<u>0,00060</u> 0,240	<u>0,00087</u> 0,134	<u>0,00053</u> 0,228	<u>0,00062</u> 0,204	<u>0,00090</u> 0,270	<u>0,00058</u> 0,248	0,005
	лето	<u>0,00022</u> 0,282	<u>0,00059</u> 0,192	<u>0,00023</u> 0,244	<u>0,00031</u> 0,232	<u>0,00043</u> 0,314	<u>0,00025</u> 0,286	
	осень	<u>0,00011</u> 0,352	<u>0,00020</u> 0,270	<u>0,00010</u> 0,358	<u>0,00011</u> 0,296	<u>0,00019</u> 0,388	<u>0,00011</u> 0,370	
Fe	весна	<u>0,28*</u> 9,80	<u>0,22*</u> 9,36	<u>0,24*</u> 9,70	<u>0,19*</u> 9,28	<u>0,26*</u> 9,76	<u>0,19*</u> 9,14	0,10
	лето	<u>0,11*</u> 25,46	<u>0,11*</u> 22,14	<u>0,09</u> 24,84	<u>0,10</u> 24,02	<u>0,10</u> 25,06	<u>0,09</u> 24,46	
	осень	<u>0,03</u> 23,50	<u>0,04</u> 19,38	<u>0,03</u> 23,18	<u>0,05</u> 21,92	<u>0,03</u> 23,3	<u>0,03</u> 23,38	

Примечание. В числителе показателя – содержание ТМ в воде (мг/л), в знаменателе показателя – содержание ТМ в донных отложениях (мг/кг сухой массы); ПДК_{в.р.} – предельно-допустимые концентрации ТМ в водоемах рыбохозяйственного значения; * – значения ТМ превышающие ПДК_{в.р.}.

Миграционную способность ТМ из воды в донные отложения можно объяснить с помощью коэффициента распределения [14]:

$$\lg K_{\text{распр}} = \frac{[M]_{\text{до}}}{[M]_{\text{вода}}},$$

где $\lg K_{\text{распр}}$ – коэффициент распределения; $[M]_{\text{до}}$ – содержание металла в донных отложениях, мг/кг; $[M]_{\text{вода}}$ – содержание металла в воде, мг/л.

Интерпретация $\lg K_{\text{распр}}$ сводится к тому, что чем больше его значение, тем интенсивнее наблюдается процесс миграция металла из воды в донные отложения. Использование данной характеристики в сезонной динамике ТМ позволяет определить периоды максимального их содержания в донных отложениях и дает возможность прогнозирования влияния исследуемых факторов на миграционные процессы металлов в системе вода – донные отложения (рис. 1).

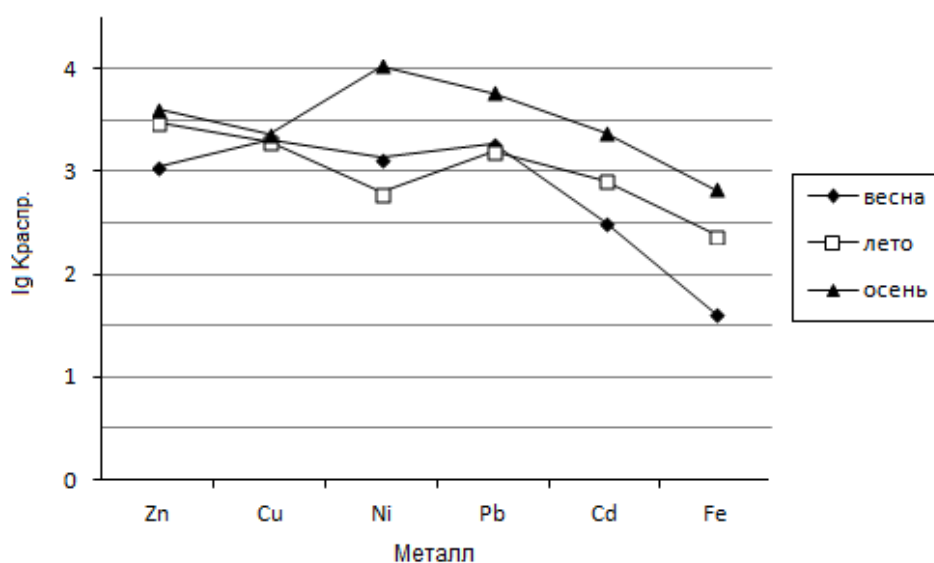


Рис. 1. Сезонная динамика распределения тяжелых металлов в системе вода – донные отложения

Исследования показали достоверную статистически значимую корреляционную зависимость ($r > 0,8$), что при повышении рН водной среды до 8,15 в осенний период возрастает миграция и накопление всех исследуемых тяжелых металлов из воды в донные отложения (рис. 1). Наиболее интенсивные процессы осаждения в донные отложения отмечены для никеля ($\lg K_{\text{распр}} = 4,02$), свинца ($\lg K_{\text{распр}} = 3,76$), цинка ($\lg K_{\text{распр}} = 3,60$). Средний характер миграции наблюдается для меди ($\lg K_{\text{распр}} = 3,36$) и кадмия ($\lg K_{\text{распр}} = 3,38$).

Для железа коэффициент распределения имеет минимальное значение ($\lg K_{\text{распр}} = 2,82$), что может говорить о протекании конкурирующих обратных процессов миграции металла из донных отложений в воду. В водных экосистемах с уменьшением рН среды происходит десорбция катионных форм металлов с поверхности твердых частиц взвешенных веществ или донных отложений и поступление их в воду.

Существующий в водном потоке спектр соединений тяжелых металлов для каждого конкретного поверхностного водоема определяется возможностью прохождения таких процессов как гидролиз и полимеризация. Также наблюдаются процессы комплексообразования ТМ с неорганическими и органическими веществами, в том числе, с хелатообразователями – гуминовыми и фульвовыми кислотами, присутствующих в природных водах, что обуславливает миграционную

Физическая химия

способность металлов. В свою очередь перечисленные процессы контролируются значениями рН и Eh водной среды [1–6].

Гидролиз является одним из наиболее важных процессов, определяющих форму нахождения металла в природных водах. Многие из попадающих в водный объект соединений тяжелых металлов, гидролизуясь, взаимодействуя с другими ионами, могут образовывать нерастворимые гидроксиды, фосфаты, сульфиды в интервале рН природных вод.

Зная значения рН, при котором происходит осаждение того или иного металла из водных растворов в виде гидроксида, можно прогнозировать тенденцию его поведения при попадании в водную экосистему. Преимущественное осаждение металлов происходит при значениях рН среды, представленных в табл. 2.

Таблица 2

Распространенные формы металлов в природных слабоминерализованных речных водах в зависимости от рН среды [3–4]

Металл	Форма существования металла
Zn	$Zn^{2+}aq$ (рН < 7); $[Zn(OH)]^+$ (рН = 7–8); $[Zn(OH)_2]^0$ (рН > 8)
Cu	CuL (рН < 7); $Cu^{2+}aq$ (рН < 7); $[Cu(HPO_4)]^0$ (рН < 4); $[Cu(OH)_2]^0$, $[Cu(OH)_3]^-$ (рН > 8); $[Cu(CO_3)]^0$ (рН > 5)
Ni	$Ni^{2+}aq$ (рН < 7); NiL (рН < 9); $[Ni(CO_3)]^0$, $[Ni(OH)]^+$, $[Ni(OH)_2]^0$ (рН = 6–9)
Pb	$Pb^{2+}aq$ (рН < 4); PbL (рН = 5–7); $[Pb(OH)]^+$ (рН = 6–10); $[Pb(OH)_2]^0$ (рН > 10); $[Pb(CO_3)]^0$ (рН = 5–7)
Cd	$Cd^{2+}aq$ (рН < 7); CdL (рН = 5–7); $[Cd(OH)]^+$, $[Cd(OH)_3]^-$ (рН = 6–10); $[Cd(OH)_2]^0$, $[Cd(CO_3)]^0$ (рН > 8)
Fe (III)	FeL ; $Fe^{3+}aq$ (рН < 3); $[Fe(OH)]^{2+}$, $[Fe(OH)_2]^+$, $[Fe(OH)_3]^0$ (рН > 6)

Примечание. L – лиганд.

В природной воде, являющейся сложным раствором, рН зависит не от диссоциации собственно воды, а главным образом от соотношения количества угольной кислоты и ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} и в меньшей степени – остальных ионов. Отсюда следует, что помимо влияния рН на распределение ТМ между компонентами в водных экосистемах, следует рассматривать влияние гидрокарбонат ионов природной воды. Последние характеризуют карбонатную жесткость воды [3, 5, 12–13].

Влияние карбонатной жесткости на распределение (миграцию) ТМ между водой и донными отложениями можно объяснить с помощью констант устойчивости ($\lg K_{уст}$) гидрокарбонатных и карбонатных комплексов, образуемых в природной воде.

Данные об устойчивости доминирующих комплексных соединений металлов в природных водах приведены в табл. 3.

Таблица 3

Константы устойчивости комплексных соединений металлов в пресных водах [3–4]

Форма металла	Металл, $\lg K_{уст}$					
	Zn^{+2}	Cu^{+2}	Ni^{+2}	$Fe^{+2;+3}$	Pb^{+2}	Cd^{+2}
$[M^{+n}(HCO_3)_m]^{n-m}$	2,1	2,7	3,7	5,0	5,19	4,10
$[M(ФК)]^+$	5,36	8,40	7,18	7,15	6,50	4,70
$[M^{+n}(OH)_m]^{n-m}$	11,19	13,7	8,55	30,67	–	8,38

Примечание. ФК – фульвокислотный остаток; $\lg K_{уст}$ – константа устойчивости; «–» – отсутствуют расчетные данные.

Для всех исследуемых тяжелых металлов характерна низкая устойчивость гидрокарбонатных комплексов в сравнении комплексов с фульвокислотами и гидроксокомплексами [3, 5].

Гумусовые вещества (гуминовые и фульвовые кислоты) являются полиэлектролитами,

включающими карбоксильные, фенольные и другие функциональные группы, связанные с углеродным каркасом из ароматических и алифатических остатков. Причем, соотношения между гуминовыми и фульвовыми кислотами в растворенном органическом веществе, как правило, 3:7.

Карбоксильные и аминогруппы гумусовых кислот могут связывать металлы в виде структур, представленных на рис. 2.

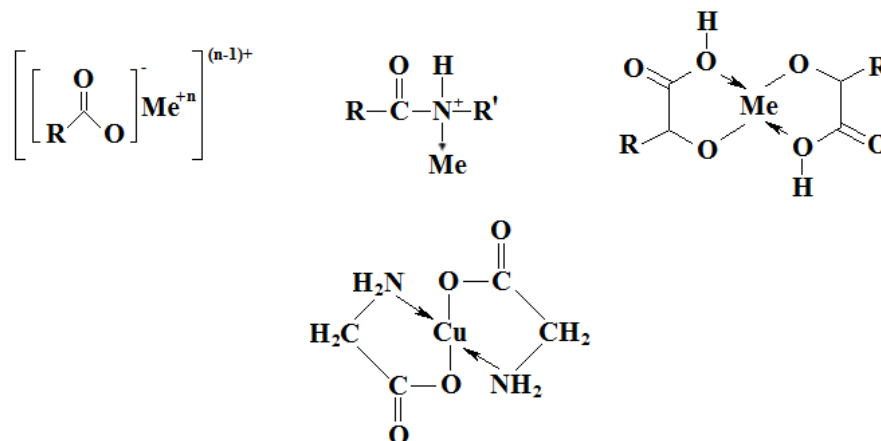
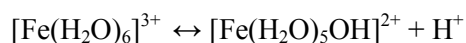


Рис. 2. Схема взаимодействия ионов металлов с карбоксильными и аминогруппами гумусовых кислот

Исследуемые металлы (Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb), являются типичными комплексообразователями. В действительности, так называемые элементарные ионы, всегда существуют в водных растворах в гидратированной форме. Аквакомплексы (имеющие воду, как во внешней, так и во внутренней сфере) могут переходить в гидроксокомплексы. Это связано с отщеплением протонов от координированных молекул воды.



На равновесие образования гидроксокомплексов из аквакомплексов будут оказывать влияние рН среды, так в щелочной среде равновесие будет смещаться вправо. Таким образом, доминирование того или иного комплексного соединения металла будет определяться рН среды, что подтверждается в трудах [1–6].

Для меди и никеля в смеси органических и неорганических комплексообразователей, доминирующими являются комплексы с фульвокислотами. Влияние рН среды на образование гидроксокомплексов для меди наблюдается при рН = 8,0; никеля при рН = 8,5.

Характерной особенностью поведения меди в природных водах является ее ярко выраженная способность сорбироваться взвешенными веществами путем адсорбции на поверхности гидроксидов металлов (Fe, Al, Mn), ионного обмена с глинистыми минералами, а также взаимодействия с гумусовыми соединениями на поверхности взвешенных частиц.

Существование высокомолекулярных комплексов меди в поровых водах, а также сравнительно невысокие градиенты концентрации металла между поровыми и поверхностными пресными водами позволяют считать вторичное загрязнение водных объектов соединениями меди маловероятным.

Благодаря адсорбционным процессам никель, как и многие другие тяжелые металлы, способен накапливаться в донных отложениях. При рассмотрении миграционных процессов никель характеризуется средней подвижностью, в отличие от Fe(III) и Mn(II), обладающих высокой подвижностью, или Cu(II) как слабоподвижного элемента [9–10, 12–13].

Таким образом, в ряду тяжелых металлов никель характеризуется как металл со средними комплексообразующими свойствами. Возможность вторичного загрязнения водоемов соединениями Ni(II) тесным образом связана с формами его существования в иловых водах. Если принять, что степень связывания ионов никеля в комплексы с гумусовыми веществами составляет в среднем 50 %, то поступление его из донных отложений в толщу воды будет характеризоваться средней скоростью молекулярной диффузии.

На формы существования железа влияние pH начинается уже в нейтральной среде, когда содержание комплекса $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ начинает уменьшаться и гидролизуясь переходит в $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$.

Проведенный статистический корреляционный анализ показывает, что на содержание железа в воде водохранилища оказывает влияние карбонатная жесткость ($r > 0,75$). Увеличение содержания HCO_3^- (до 146,8 мг/л) и pH (до 8,15) в осенний период приводит к образованию $[\text{Fe}(\text{HCO}_3)]^{2+}$. Гидрокарбонатные комплексы железа неустойчивы ($\lg K_{\text{уст}} = 5,0$), гидролизуются и образуют гидроксиды железа, которые в виде малорастворимых комплексных соединений могут мигрировать в донные отложения. Это объясняет возрастание миграционной способности железа из воды в ДО в осенний период ($\lg K_{\text{распр}} = 2,82$) [8, 12–13].

Отличительной особенностью цинка от исследуемых металлов является то, что он может находиться в свободном незакомплексованном виде при достаточно высоких значениях pH среды. В отсутствие органических комплексообразователей доминирующими формами цинка являются карбонатный и гидрокарбонатный комплексы. С увеличением pH среды наблюдаются процессы гидролиза комплексов Zn до образования $[\text{Zn}(\text{OH})]^+$.

Подавляющая часть Zn(II) переносится речными водами во взвешенном состоянии, и в значительной мере это определяется количеством взвешенных частиц и их природой. Для цинка весьма характерны сорбционные процессы на глинистых частицах, гидроксидах Fe, Mn, Al, силикатных минералах. Скорость молекулярной диффузии цинка из донных отложений в толщу воды должна быть промежуточной по сравнению с таковой для Fe и Cu.

В природных водных системах свинец может существовать, как в свободной ионной форме, так в виде гидролизованых или закомплексованных форм. Расчеты формообразования показывают, что при $\text{pH} > 7$ свинец существует в основном в виде карбонатных комплексов $[\text{Pb}(\text{CO}_3)]^0$ и $[\text{Pb}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$, что подтверждается результатами наших исследований.

Установлено, что при максимальном содержании гидрокарбонатов в воде (до 146,8 мг/л) и $\text{pH} = 8,15$ в осенний период наблюдается высокое содержание свинца в ДО водохранилища и возрастание интенсивности миграции металла из воды в донные отложения ($\lg K_{\text{распр}} = 3,76$).

Несмотря на достаточно выраженные комплексообразующие свойства и способность существовать в воде в растворенном состоянии, подавляющая часть Pb(II) в поверхностных пресных водах обнаруживается в составе взвесей. Для природных водоемов эта величина достигает 90 %. Этому способствует в значительной мере высокое сродство ионов свинца к природным адсорбентам.

Наличие комплексообразователей, включая высокомолекулярные органические вещества естественного происхождения, благоприятствует адсорбции Pb(II) на взвешенных частицах природных вод. Фульвокислоты благоприятствуют адсорбции ионов свинца на глинистых частицах в основном в слабокислой среде ($\text{pH} = 6,0$). При более высоких значениях pH среды вследствие образования устойчивых растворенных комплексов процесс адсорбции значительно подавляется.

Кадмий в условиях поверхностных водоемов присутствует только в степени окисления +2. Среди растворенных форм в большинстве случаев доминируют свободная незакомплексованная форма Cd^{+2} , составляющие не менее 50 % валового содержания. По сравнению с другими тяжелыми металлами (Cu, Pb, Zn) кадмий менее активно вступает в реакции комплексообразования. Элемент обладает способностью образовывать прочные комплексы с ионами органических кислот, особенно фульвинового и гуминового ряда. Прочность его гуматных и фульватных комплексов намного уступает таковой комплексов перечисленных металлов с гумусовыми веществами [1, 3, 5, 9–10].

Таким образом, в доминирующих формах металлов, присутствующие в водохранилище, основными лигандами могут выступать ионы OH^- , HCO_3^- и фульвокислотные остатки.

Заключение

Исследованы миграционные процессы тяжелых металлов (Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb) в системе вода – донные отложения Куйбышевского водохранилища посредством отслеживания влияния ряда факторов (pH, Eh, карбонатная жесткость). Установлено, что при повышении pH водной среды в осенний период возрастает миграция и накопление всех исследуемых тяжелых металлов

из воды в донные отложения. Возрастание карбонатной жесткости воды в осенний период определяет влияние данного фактора на накопление железа, никеля и свинца в донных отложениях. Окислительные условия в водной экосистеме преобладают в весенний период ($E_h = +240$ мВ), когда наблюдается повышенное содержание растворенного кислорода (9,95 мг/л) в воде. В летне-осеннее время за счет понижения концентрации растворенного кислорода и его интенсивного расходования на биохимические процессы в поверхностном слое донных отложений могут устанавливаться восстановительные условия.

Проведена оценка сезонной динамики миграционной способности металлов из воды в донные отложения с использованием коэффициента распределения. Наиболее интенсивные процессы осаждения в донные отложения отмечены для никеля ($\lg K_{\text{распр}} = 4,02$), свинца ($\lg K_{\text{распр}} = 3,76$), цинка ($\lg K_{\text{распр}} = 3,60$). Средний характер миграции наблюдается для меди ($\lg K_{\text{распр}} = 3,36$) и кадмия ($\lg K_{\text{распр}} = 3,38$). Для железа коэффициент распределения имеет минимальное значение ($\lg K_{\text{распр}} = 2,82$), что может говорить о протекании конкурирующих обратных процессов миграции металла из донных отложений в воду.

Рассмотрены присутствующие в водохранилище доминирующие формы металлов, в которых основными лигандами могут выступать ионы OH^- , HCO_3^- и фульвокислотные остатки.

Литература

1. Никаноров, А.М. Гидрохимия / А.М. Никаноров. – СПб.: Гидрометеиздат, 2001. – 444 с.
2. Трифонов, К.И. Физико-химические процессы в техносфере / К.И. Трифонов, В.А. Девислов. – М.: ИНФРА-М, 2010. – 240 с.
3. Линник, П.Н. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
4. Moore, J.M. Inorganic contaminants of surface water: research and monitoring priorities / J.M. Moore. – New York: Springer-Verlag, 1991. – 366 p.
5. Гликина, Ф.Б. Химия комплексных соединений / Ф.Б. Гликина, Н.Г. Ключников. – М.: Просвещение, 1982. – 160 с.
6. Влияние физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов в водных экосистемах: монография / О.А. Давыдова, Е.С. Климов, Е.С. Ваганова, А.С. Ваганов; под ред. Е.С. Климова. – Ульяновск: УлГТУ, 2014. – 167 с.
7. Ваганова, Е.С. Физико-химические аспекты самоочищения малых рек от тяжелых металлов (на примере Ульяновской области) / Е.С. Ваганова, О.А. Давыдова // Вода: Химия и Экология. – 2012. – № 3. – С. 21–26.
8. Физико-химические аспекты загрязнения и очистки поверхностных вод от тяжелых металлов и нефтепродуктов природными сорбентами / О.А. Давыдова, А.А. Лукьянов, Е.С. Ваганова и др. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2014. – Т. 16, № 4(3). – С. 523–525.
9. Сорбционная способность и факторы формирования химического состава донных отложений Куйбышевского и Нижнекамского водохранилищ / Н.Ю. Степанова, В.З. Латыпова, О.К. Анохина, Р.Г. Таиров // Экологическая химия. – 2003. – № 12(2). – С. 105–116.
10. Нахшина, Е.П. Тяжелые металлы в системе «вода – донные отложения» водоемов (обзор) / Е.П. Нахшина // Гидробиол. журнал. – 1985. – № 2. – С. 80–90.
11. Пространственная и временная изменчивость химического состава вод Куйбышевского водохранилища / Р.Ч. Юранец-Лужаева, О.Ю. Тарасов, Р.Р. Шагидуллин, А.С. Бодяжин // Георесурсы. – 2011. – № 5(41). – С. 18–21.
12. Экологическое состояние водных объектов Ульяновской области / Е.С. Ваганова, А.С. Ваганов, О.А. Давыдова и др. // Современные наукоемкие технологии. – 2010. – № 7. – С. 78–79.
13. Физико-химические и экологические аспекты сезонной динамики содержания тяжелых металлов в водных экосистемах на территории Ульяновской области / О.А. Давыдова, А.А. Лукьянов, Е.С. Ваганова, И.Т. Гусева // Сб. науч. тр. VI Междунар. науч.-практ. конф. «Теоретические и прикладные аспекты современной науки». – Белгород, 2014. – Ч. 1. – С. 77–80.
14. Tessier, A. Trace Metal Speciation in the Yamaska and St. Francis Rivers (Quebec) / A. Tessier, H.G. Campbell, M. Bisson // Canadian Journal of Earth Sciences. – 1989. – Vol. 17. – P. 90–105.

Давыдова Ольга Александровна – доктор химических наук, профессор кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: olga1103@inbox.ru

Коровина Елена Владимовна – кандидат биологических наук, доцент кафедры безопасности жизнедеятельности, Московский государственный университет экономики, статистики и информатики. 119501, г. Москва, ул. Нежинская, 7. E-mail: korovina.e.v@yandex.ru

Ваганова Екатерина Сергеевна – кандидат химических наук, доцент кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: katrin_sv@bk.ru

Гусева Ирина Тимуровна – кандидат педагогических наук, доцент, заведующая кафедрой химии, Ульяновский государственный педагогический университет им. И.Н. Ульянова. 432000, г. Ульяновск, пл. 100-летия со дня рождения В.И. Ленина, 4. E-mail: chemistry73@yandex.ru

Красун Богдан Александрович – аспирант кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: chemest@ulstu.ru

Исаева Мария Александровна – аспирант кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: tsyganova.masha@mail.ru

Марцева Татьяна Юрьевна – аспирант кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: tanya_7393@mail.ru

Мулюкова Виктория Ваитовна – аспирант кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: vika.mulyukova.91@mail.ru

Климов Евгений Семенович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: eugen1947@mail.ru

Бузаева Мария Владимировна – доктор химических наук, профессор кафедры «ХТКМиПЭ», Ульяновский государственный технический университет. г. Ульяновск, 432027, г. Ульяновск, ул. Северный Венец, 32. E-mail: m.buzaeva@mail.ru

Поступила в редакцию 3 марта 2016 г.

DOI: 10.14529/chem160205

PHYSICAL-CHEMISTRY ASPECTS OF MIGRATORY PROCESSES OF HEAVY METALS IN NATURAL AQUEOUS SYSTEMS

O.A. Davydova¹, olga1103@inbox.ru

E.V. Korovina², korovina.e.v@yandex.ru

E.S. Vaganova¹, katrin_sv@bk.ru

I.T. Guseva³, chemistry73@yandex.ru

B.A. Krasun¹, chemest@ulstu.ru

M.A. Isaeva¹, tsyganova.masha@mail.ru

T.Y. Martseva¹, tanya_7393@mail.ru

V.V. Mulyukova¹, vika.mulyukova.91@mail.ru

E.S. Klimov¹, eugen1947@mail.ru

M.V. Buzaeva¹, m.buzaeva@mail.ru

¹ *Ulyanovsk State Technical University, Ulyanovsk, Russian Federation*

² *Moscow State University of Economy, Statistics and Informatics, Moscow, Russian Federation*

³ *Ulyanovsk State Pedagogical University of I.N. Ulyanova, Ulyanovsk, Russian Federation*

Is investigated influence of physical-chemistry factors on accumulation and distribution of heavy metals (Fe, Zn, Cu, Ni, Cd, Pb) in system water – bottom deposits of Kuybyshev reservoir. Is carried out estimation of seasonal dynamics of migratory ability of metals from water into bottom deposits with use of separation factor. Are examined prevailing forms of metals being present in reservoir, in which as basic ligands can come out ions OH^- , HCO_3^- and fulvic acid remainders.

Keywords: heavy metals, bottom deposits, aqueous ecosystem, physical-chemistry factors, migratory processes.

References

1. Nikanorov A.M. *Gidrokimiya* [Hydrochemistry]. St. Petersburg, Gidrometeoizdat Publ., 2001. 444 p.
2. Trifonov K.I., Devisilov V.A. *Fiziko-khimicheskie protsessy v tekhnosfere* [Physical-chemistry Processes in Technosphere]. Moscow, INFRA-M Publ., 2010. 240 p.
3. Linnik P.N., Nabivanets B.I. *Formy migratsii metallov v presnykh poverkhnostnykh vodakh* [Forms of Migration of Metals in Fresh Surface Water]. Leningrad, Gidrometeoizdat Publ., 1986. 270 p.
4. Moore J.M. *Inorganic Contaminants of Surface Water: Research and Monitoring Priorities*. New York, Springer-Verlag Publ., 1991. 366 p.
5. Glikina F.B., Klyuchnikov N.G. *Khimiya kompleksnykh soedinenij* [Chemistry of Complex Compounds]. Moscow, Education Publ., 1982. 160 p.
6. Davydova O.A., Klimov E.S., Vaganova E.S., Vaganov A.S. *Vliyaniye fiziko-khimicheskikh faktorov na sodержaniye tyazhelykh metallov v vodnykh ehkositemakh: monografiya* [Influence of Physical-chemistry Factors on Content of Heavy Metals in Aqueous Ecosystems: Monograph]. Ulyanovsk, UISTU Publ., 2014. 167 p.
7. Vaganova E.S., Davydova O.A. Physical-chemistry Aspects of Self-purification of Small Rivers from Heavy Metals (Based on Example to Ulyanovsk Province) [Fiziko-khimicheskie aspekty samoochishheniya malykh rek ot tyazhelykh metallov (na primere Ul'yanovskoy oblasti)]. *Voda: Khimiya i Ehkologiya. [Water: Chemistry and Ecology]*, 2012, no. 3, pp. 21–26. (in Russ.)
8. Davydova O.A., Lukyanov A.A., Vaganova E.S., Shushkova I.V., Kochetkova K.V., Faizov R.R., Guseva I.T. Physical-chemistry Aspects of Pollution and Removal of Heavy Metals and Petroleum Products from Surface Water by Natural Sorbents [Fiziko-khimicheskie aspekty zagryazneniya i ochistki poverkhnostnykh vod ot tyazhelykh metallov i nefteproduktov prirodnymi sorbentami]. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossijskoy akademii nauk. [Bulletin of Samara Scientific Center of Russian Academy of Sciences]*, 2014, vol. 16, no. 4(3), pp. 523–525. (in Russ.)
9. Stepanova N.Yu., Latypova V.Z., Anokhina O.K., Tairov R.G. Sorption Capacity and Factors of Formation of Chemical Composition of Bottom Deposits of Kuybyshev and Nizhnekamsk of Reservoirs [Sorbtsionnaya sposobnost' i faktory formirovaniya khimicheskogo sostava donnykh otlozhenij Kujbyshevskogo i Nizhnekamskogo vodokhranilishh]. *Ehkologicheskaya khimiya. [Ecological Chemistry]*, 2003, no 12(2), pp. 105–116. (in Russ.)
10. Nakhshina E.P. Heavy Metals in System Water – Bottom Deposits of Reservoirs (Survey) [Tyazhelye metally v sisteme voda – donnye otlozheniya vodoemov (obzor)]. *Gidrobiol. zhurnal. [Hydrobiological Journal]*, 1985, no 2, pp. 80–90. (in Russ.)
11. Yuranets-Luzhaeva R.Ch., Tarasov O.Yu., Shagidullin P.P., Bodyazhin A.S. Three-dimensional and Temporary Changeability of Chemical Composition of Waters Kuybyshev Reservoir [Prostranstvennaya i vremennaya izmenchivost' khimicheskogo sostava vod Kujbyshevskogo vodokhranilishha]. *Georesursy. [Georesources]*, 2011, no 5(41), pp. 18–21. (in Russ.)
12. Vaganova E.S., Vaganov A.S., Davydova O.A., Kuznetsov P.N., Klimov E.S. Ecological State of Aqueous Objects of Ulyanovsk Province [Ehkologicheskoe sostoyaniye vodnykh ob"ektov Ul'yanovskoy oblasti]. *Sovremennye naukoemkie tekhnologii [Contemporary Science-intensive Technologies]*, 2010, no 7, pp. 78–79. (in Russ.)
13. Davydova O.A., Lukyanov A.A., Vaganova E.S., Guseva I.T. Physical-chemistry and Ecological Aspects of Seasonal Dynamics of Content of Heavy Metals in Aqueous Ecosystems in Territory of Ulyanovsk Province [Fiziko-khimicheskie i ehkologicheskie aspekty sezonnoy dinamiki sodержaniya tyazhelykh metallov v vodnykh ehkositemakh na territorii Ul'yanovskoy oblasti]. *Sbornik nauchnykh*

trudov VI Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferentsii «Teoreticheskie i prikladnye aspekty sovremennoj nauki» [Proc. VI International Scientific-Practical Conference «Theoretical and Applied Aspects of Contemporary Science»]. Belgorod, Russia, 2014, vol. 1, pp. 77–80.

14. Tessier A., Campbell H.G., Bisson M. Trace Metal Speciation in the Yamaska and St. Francols Rivers (Quebec). *Canadian Journal of Earth Sciences*, 1989, vol. 17, pp. 90–105.

Received 3 March 2016

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Физико-химические аспекты миграционных процессов тяжелых металлов в природных водных системах / О.А. Давыдова, Е.В. Коровина, Е.С. Ваганова и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2016. – Т. 8, № 2. – С. 40–50. DOI: 10.14529/chem160205

FOR CITATION

Davydova O.A., Korovina E.V., Vaganova E.S., Guseva I.T., Krasun B.A., Isaeva M.A., Martseva T.Y., Mulyukova V.V., Klimov E.S., Buzaeva M.V. Physical-Chemistry Aspects of Migratory Processes of Heavy Metals in Natural Aqueous Systems. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2016, vol. 8, no. 2, pp. 40–50. DOI: 10.14529/chem160205
