

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА¹

© 2013 г. Т. И. Моисеенко*, М. И. Дину*, Н. А. Гашкина*, Т. А. Кремлева**

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
119991 Москва ГСП-1, ул. Косыгина, 19

**Тюменский государственный университет
625003 Тюмень, ул. Семакова, 19

E-mail: moiseenko@geokhi.ru; marinadinu@rambler.ru

Поступила в редакцию 10.03.2011 г.

Приведены результаты экспериментальных исследований состава и особенностей гумусового вещества, выделенного из типичных почв природных зон. Определены численные значения констант устойчивости комплексов металлов с гумусовым веществом. На основе полученных данных в эксперименте рассчитаны формы нахождения металлов в природных водах зон тайги, лесов и степей. Показано, что формы нахождения металлов определяются не столько константами устойчивости комплексов с органическим веществом, сколько общим химизмом природных вод.

Ключевые слова: токсичность, ионы металлов, гумусовые вещества, комплексообразование, формы нахождения металлов

DOI: 10.7868/S0321059613040093

Важной особенностью металлов как элементов загрязнения является то, что после попадания в окружающую среду их потенциальная токсичность и биодоступность в большой степени определяются формой их нахождения [6, 12–13, 22–27].

Металлы в природных водах находятся в виде как свободных ионов, простых комплексов с неорганическими лигандами и органическими лигандами, так и сорбированных на поверхности минеральных и органических частиц молекул и ионов. Форма нахождения и, соответственно, экотоксичные свойства металлов зависят от химических свойств иона самого металла и его способности к комплексообразованию, химического состава природных вод, способности проникать в живые организмы. Обычно считают, что формы металлов, закомплексованные с природными макромолекулами органического вещества (ОВ) или с сильными синтетическими хелатными агентами, менее доступны водным организмам, в то время как неорганические комплексы или ионы металлов обладают высокой проникающей способностью [2–4, 6, 9–10, 22–27, 31–33, 36–38].

Однако есть исключения: в пресных водах комплексы фторида алюминия быстро проникают в организм, органо-металлические формы некоторых металлов, например метил–ртуть, обладают высокой липофильностью и в этой форме имеют большую проникающую способность [27].

Растворимые формы металлов в природных водах обусловлены, преимущественно, присутствием анионов органической и неорганической природы. Важнейшие органические лиганды – гумусовые вещества (ГВ), вымываемые из почв, неорганические комплексообразователи – гидроксогруппы, гидрокарбонаты, сульфаты, хлориды. Наибольший вклад в инактивацию металлов вносят ГВ природных вод, состоящие из фульвокислот (ФК) и гуминовых кислот (ГК). Их концентрации в поверхностных водах находятся в интервале 1–100 мг/л [2–4, 15, 17, 10]. В меньших концентрациях могут присутствовать экзометаболиты водной биоты (полифенолы, белки, углеводы, полипептиды, аминокислоты и другие специфические ОВ) [33].

В силу специфики формирования вод на территории России широко распространены цветные воды с высокими концентрациями ГВ, которые способны инактивировать металлы и снижать их

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 10-05-00854) и Правительства РФ (проект 11G34.31.0036).

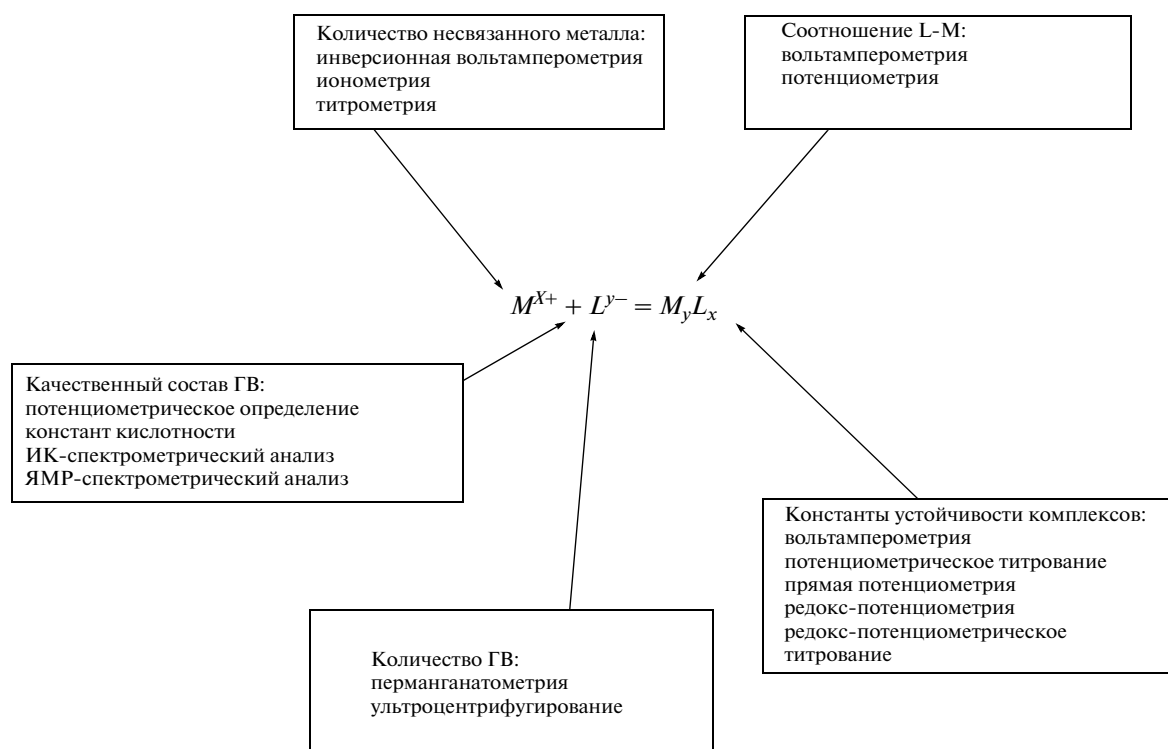


Схема исследования комплексообразования металлов с ГВ и их фракциями.

токсичность в природных водах. Характерная особенность химического состава вод этих регионов — повышенные концентрации Fe, Al, Mn вследствие гумификации водосборов. В последние годы в глобальном (региональном) масштабе отмечается тенденция обогащения вод озер такими опасными элементами, как Pb, Cd, Al, Cr и др. [13–14]. Существующие нормативы качества вод в России по металлам не учитывают региональные и локальные особенности химического состава вод, от которых зависят формы нахождения металлов и их экотоксичные свойства. Однако прямые определения являются чрезвычайно сложной аналитической задачей. Актуальная задача современности — развитие методов, позволяющих по химическому составу вод прогнозировать формы нахождения элементов и токсичность вод.

Цели представляемой работы следующие:

исследовать состав и физико-химические особенности ГВ, выделенных из типичных почв на водосборах зон северной тайги, смешанных лесов и степей;

определить константы устойчивости комплексов ГВ с ионами металлов;

создать теоретическую модель для расчета форм нахождения металлов на основе получен-

ных в эксперименте данных по комплексообразующим свойствам ГВ;

приложить полученные константы устойчивости комплексов металлов с ОВ к расчетам форм нахождения металлов в природных водах с учетом их химического состава, содержания и свойств ОВ.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Работа по исследованию комплексообразующих свойств ГВ состояла из двух этапов: 1) изучение функциональных особенностей ГВ почв и их способности к комплексообразованию; 2) теоретический расчет форм нахождения металлов в различных типах вод. Принималось допущение, что ГВ, поступающие из почв водосбора в водные объекты, сохраняют свои основные характеристики в водных средах.

Выделение ГК проводилось из типичных почв зоны северной тайги (Полярнозоренский район Кольского п-ова), зоны смешанных лесов (Шатурский, Каширский, Одинцовский районы Московской области) и зоны степей (Воронежская область). На основе работ [2, 3, 16] по исследованию качественных особенностей ГВ и определению констант кислотности ГВ, а также многочисленных зарубежных работ [28–30, 32–33, 34–37], посвященных определению констант

устойчивости комплексов металлов с ГВ, была разработана методика, сочетающая в себе качественные исследования функциональных особенностей ГВ и количественный анализ их взаимодействия с ионами металлов (схема).

Изучение качественных особенностей ГВ проводилось методами ЯМР-спектроскопии и ИК-спектроскопии [9, 16]. Константы кислотности ГВ определялись потенциометрическим методом [1, 8, 19–21, 34]. Для определения констант устойчивости комплексов применялся набор физико-химических методов: потенциометрия, вольтамперометрия, ионометрия и ионометрическое титрование [1–2, 8, 19–21].

Полученные константы устойчивости комплексов в дальнейшем были использованы для расчета форм нахождения металлов в водах различных природно-климатических зон. Расчеты были проведены на основе данных по химическому составу вод малых озер, полученных в ходе широкомасштабных исследований. Характеристики использованных методов и данные по химическому составу вод различных природно-климатических зон изложены в [12–13].

Расчет проводился с использованием экспериментально определенных условных констант устойчивости комплексов металлов с ГВ. Также учитывалось протекание конкурентных реакций, таких как реакции образования гидроксокомплексов, гидрокарбонатных, сульфатных, хлоридных комплексов металлов [11]. Расчеты были выполнены для вод 150 озер, в которых была отражена внутри- и межширотная вариабельность основных химических характеристик природных вод.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химические особенности гумусовых веществ

ГВ выбранных типов почв различаются функциональными особенностями [9, 16], эти отличия оказывают сильное воздействие на процесс комплексообразования. Проанализировав результаты экспериментального спектрометрического исследования ГВ выбранных типов почв (табл. 1), можно сделать вывод, что каждый тип характеризуется индивидуальным набором функциональных групп: доминирование кислородсодержащих группировок в ГВ почв зоны тайги; наличие в соизмеримых количествах кислородсодержащих фрагментов, углеводородных составляющих и азотсодержащих компонентов в почвах зоны ле-

Таблица 1. Основные функциональные особенности ГВ природных зон (“+”, “–” – соответственно наличие и отсутствие функциональной группы в спектрах поглощения инфракрасной области ГВ, “+/-” – низкая интенсивность спектра)

Функциональные группы	Природные зоны		
	северная тайга	смешанные леса	степи
-ОН	+	+	+/-
-NH	+	+/-	-
-CH _n	-	+/-	+
-C(O)ОН	+/-	+	-
-C = C-	-	-	+

Таблица 2. Константы кислотности ГВ (lgK), выделенных из различных природно-климатических зон

Ступени диссоциации	Природные зоны		
	северная тайга	степи	смешанные леса
1	3.1	1.7	2.5
2	6.0	2.2	5.0

сов; наличие ароматических и алифатических углеводородов в составе ГВ почв зоны степей.

Функциональные особенности ГВ влияют на их кислотно-основные характеристики. В табл. 2 представлены константы диссоциации ГВ и их фракций по первым двум ступеням, полученные методом потенциометрического титрования. Полученные данные показывают, что ГВ являются достаточно сильными кислотами. Наибольшее значение констант кислотности ГВ характерно для черноземных почв, что может быть обусловлено наличием как ароматического замещенного каркаса, содержащего углеводородные и кислородсодержащие фрагменты, так и алифатических углеводородных структур. Возможно, структурные особенности ГВ зоны степей позволяют, с точки зрения мезомерного и индуктивного эффектов, усиливать их кислотные свойства. Пробы, выделенные из почв зоны смешанных лесов, характеризуются константой на порядок ниже, чем пробы из почв чернозема. Дерново-подзолистые почвы зоны лесов характеризуются константами кислотности более низкими, чем другие типы почв, что, возможно, связано с преобладанием в системе одного типа функциональных групп.

Кислотно-основные характеристики ГВ, в свою очередь, оказывают сильное влияние на константы устойчивости комплексов с ионами

Таблица 3. Логарифмы констант ($\lg K$) устойчивости комплексов ГВ с ионами металлов ($\Delta \pm 0.5$)

Ионы металлов	К	Природная зона		
		степи	смешанные леса	северная тайга
Cu	K1	8	6.5	5.7
	K2		12.9	10.3
Pb	K1	4.5	5.1	6.7
	K2	7.2		
Zn	K1	4.6	5.3	3.7
Cd	K1	3.7	3.7	4.1
Fe	K1	8.2	7.6	10.2
	K2	15.9		
Al	K1	7.5	5.6	6.1
Ni	K1	4.9	5.6	4.4
Co	K1	3.9	4.8	5.8
Cr	K1	2.5	3.05	3.5
Mn	K1	2.4	3.2	2.8
Ca	K1	3.8	2.2	3.0
Mg	K1	2.7	2.2	3.5
Sr	K1	3.4	3.6	3.3

металлов и на количественный состав комплексов. В большинстве литературных источников [2, 4, 10, 33] описаны результаты исследований процессов комплексообразования металлов с ГВ и расчетов соответствующих констант устойчивости комплексов из предположения, что образуются соединения, в которых с одним атомом (ионом) металла связан один атом (ион) ГВ (соотношение 1 : 1).

Проведенные исследования позволили установить различные количественные составы комплексов и определить, сколько лигандов соединяется с одним атомом металла. Комплексы щелочноземельных металлов образуются в соотношении 1 : 1 с ГВ всех выбранных природных зон (табл. 3), что совпадает с данными [10]. Ионы трехвалентного железа способны образовывать комплексы с ГВ зоны степей в соотношении 1 : 2, известны данные о комплексообразовании железа с ГВ в соотношении 1 : 1 [2–3]; данные авторов настоящей статьи совпадают с результатами, сообщаемыми в [9]. В результате эксперимента было выявлено, что ионы Pb связываются с ГВ чернозема в соотношении 1 : 2, что согласуется с данными [9, 34–36].

Величины констант устойчивости комплексов одного и того же иона металла с ГВ разных природных зон различны. Можно заметить, что величина константы устойчивости комплексов железа с ГВ

зоны северной тайги намного выше, чем с ГВ зоны степей, что может быть обусловлено преобладанием в ГВ зоны северной тайги кислородсодержащих фрагментов – так называемых “жестких центров” Пирсона [19]. Ионы трехвалентного Fe, как жесткой кислоты Пирсона, обладают высоким сродством с кислородсодержащими группами. Для комплексов Cu величина константы устойчивости выше в реакциях с ГВ зоны степей; возможно, подобный факт связан с преобладанием более мягких центров Пирсона. Ионы двухвалентной Cu, как более мягкой кислоты Пирсона, чем ион Fe, способны образовывать связи через более мягкие центры.

Основные формы нахождения металлов в природных водах

Природные водные объекты – это индивидуальные химические системы, характеризующиеся различным набором катионов и анионов как органической, так и неорганической природы. Количество органики, pH среды, общая щелочность – важные факторы, влияющие на формы нахождения металлов в природных водах. Однако не меньшее значение имеют весь микроэлементный состав и концентрации ионов металлов, которые участвуют в процессах комплексообразования. Для понимания влияния природных факторов на формы нахождения металлов водные объекты были классифицированы по степени связывания металла в комплексы с ГВ [6, 12, 18]. Результаты представлены в табл. 4–6.

Кальций и магний относятся к группе главных ионов (макрокомпонентов) химического состава природных вод. Согласно полученным результатам, эти металлы практически не связываются с ГВ в водах суши. Ca и Mg в водах трех природно-климатических зон представлены в большей степени ионной или гидрокарбонатной формой и не зависит от pH среды, минерализации и количества ГВ, что согласуется с данными [9, 12–13]. В то же время существуют условия в водах зон северной тайги, смешанных лесов и степей, в которых при отсутствии в системе основных конкурентных металлов (ионов Fe, Al, Cu) степень связывания магния может увеличиться до 90%. В [9] описаны подобные степени связывания щелочноземельных металлов в условиях низкого конкурентного связывания и высокой концентрации ГВ.

Стронций, как щелочноземельный металл, также обладает низким сродством к ГВ, не образует гидрокарбонатных комплексов, поэтому наиболее распространен в ионной форме. Однако, как и в

Таблица 4. Формы нахождения металлов, %, в природных водах зоны северной тайги (здесь и в табл. 5 и 6 комплексы металла: М-ГВ – с ГВ вод, М-ОН – с гидроксогруппами, М-SO₄ – с сульфогруппами, М-Cl – с хлорид-ионами, М-HCO₃ – с гидрокарбонат ионами; M^{m+} – ионы металла; C_{мет} – концентрация металла, для Ca и Mg – в мг/л; Alk – общая щелочность; COD_{Mn} – перманганатная окисляемость; количество водных объектов: n* – в которых отсутствуют ионы железа, n** – в которых отсутствуют ионы Fe и Al)

М-ГВ	М-ОН	М-SO ₄	М-Cl	М-HCO ₃	M ^{m+}	C _{мет} , диапазон, мкг/л	рН	Alk, мкг экв/л	COD _{Mn} , мг О/л	n
Ca										
0–0.08	0	0–0.1	0	0–0.11	99<	0.13–6	4.5–7.5	0–839	0.18–22.8	69
Mg										
0–0.01	0	0	0	0–2.5	97<	0.1–5.23	4.5–7.5	0–839	0.18–19.5	61
99<	0	0	0	0–1	<0.01	0.2–5.23	4.5–7.3	0–839	6.4–22.8	8
Fe										
<10	0–0.1	0	0	0	90<	20–400	4.6–7.2	233	0.18	1
30–50	0–1	0	0	0	<30	20–530	4.6–7.2	0–634	7–13	7
50–70	0–0.1	0	0	0	20–30	20–445	4.6–7.2	0–635	7.8–10.5	4
100	0	0	0–0.5	0	0	4.8–31.60	4.5–7.5	0–636	1.8–22.8	57
100	0	0	0–0.5	0	0	10–277	4.6–6.5	0	1.3–20	9
Al										
<10	0–99	0	0	0	0–95	10–808	4.5–7.5	0–839	0.18–22.4	43
10–20	0–87	0	0	0	0–0.01	97–808	4.5–6.9	0–636	11.4–22.16	3
30–60	0–60	0	0	0	0–60	9–215	4.6–7.5	0–636	1.36–14	11
80<	0	0	0	0	0–0.01	9–346	4.5–7.5	0–839	1.3–16.7	11
2–10	90<	0	0	0	0	60–165	4–6	0–80	7–10	2
2–10	35–80	0	0	0	57–81	215	4–6	183	7	1
2–10	0–0.1	0	0	0	90<	10–428	4–6	0–46	2–22	5
11–15	0	0	0	0	87–88	450–808	4–6	28–43	22.16–22.81	2
11–15	85–87	0	0	0	0	202–208	4–6	63–98	22.16–22.81	2
20–30	0	0–0.01	0	0	60–75	19–185	4–6	0–217	1–20	3
99<	0	0	0	0	0	35–346	4–6	0	1–17	2
26–30	0	0	0	0	70–73	19–185	4.8–5.5	0	2–20	2
5–9	0	0	0	0	91–94	10–33	5.7–5.7	0	2–9	2
2–12	0	0	0	0	87–97	60–208	4.7–4.9	0	8–18	2
99<	0	0	0	0	0	23–346	4.5–6.5	0	1–17	3*
Cu										
0–10	0–0.1	0	0	0	90<	0.2–4.4	4.5–7	0–636	0.18–22.8	64
10–15	0–0.1	0	0	0	80–85	0.2–4.4	4.5–7	0–636	1.3–19.5	4
Ni										
0–1	0	0	0	0	100	0.2–4.7	4.5–7	0–636	0.18–22.8	54
99<	0.01–0.5	0	0	0	0	0.2–4.7	4.5–7	0–636	1.28–19.5	14*
Co										
0–3	0	0	0	0	97<	0.2–0.7	4.5–7	0–636	0.18–22.5	7
50	0	0	0	0	50	0.6	5.3	28	23	1
99<	0.01–0.05	0	0	0	0–0.16	0.2–0.5	4.5–7	0–636	3.1–9.98	60*
Zn										
0–0.13	0	0	0	0	<99	0.2–7.3	4.5–7	0–636	0.18–22.16	24
99<	0–0.1	0	0	0	0–1	0.2–7.3	4.5–7	0–636	1.28–22.8	44*
Mn										
0–0.1	0	0	0	0	99<	0.3–91	4.5–7	0–839	0.19–22.8	68
Sr										
0–0.01	0	0	0	0	99<	2–153	4.5–7	0–839	0.19–22.8	68
Pb										
0–0.01	0–100	0	0	0	0–100	0.3–0.8	4.5–7	0–839	0.19–22.16	58
20–60	0	0	0	0	40–80	0.01–1.1	4.5–7	0–636	1.28–22.8	6
99<	0	0	0	0	0–0.01	0.01–1.1	4.5–7	0–636	1.36–17.76	4*
Cr										
0	0.01	0	0	0	99<	0.1–1.5	4.5–7	0–839	0.19–22.8	68
Cd										
0–1	0	0	0	0	99<	0.05–0.14	4.5–7	0–839	0.19–22.8	59
<99	0	0	0	0	<1	0.02–0.48	4.5–7	0–839	3–10	9*

Таблица 5. Формы нахождения металлов, %, в природных водах зоны смешанных лесов

M-ГВ	M-OH	M-SO ₄	M-Cl	M-HCO ₃	M ^{m+}	C _{мет} , диапа- зон, мкг/л	pH	Alk, мкг экв/л	COD _{Mn} , мг O/л	n
Ca										
0–0.04	0	0–0.02	0	0–0.7	99<	3–68	4.5–8.8	50–3050	3–40	66
Mg										
0–0.05	0	0	0	0–0.2	90<	1–14	4.5–8.8	50–3050	3–40	63
90<	0	0	0	0.15–0.2	0–0.2	3–9	7.1–7.9	150–3000	8.35–12	3
Fe										
99<	0	0	0	0	0	20–530	6.8–7.3	50–3050	12.2–27.6	50
49–50	0–0.04	0	0	0	49–50	17–1100	4.5–8.8	50–3050	3–40	7
Al										
0	99<	0.9–1.36	0	0	0	52–57	7.47–7.64	976–2206	10.6–10.9	2
0.01–0.04	99<	0	0	0	0	3–94	6.64–7.9	900–1900	39424	7
0.05–0.15	99<	0	0	0	0	7–700	7.03–7.62	1015–3050	12.2–27.6	3
6.23	93.5	0.23	0	0	0	5	8	1067	35704	1
10–15	85–90	0–0.7	0	0	0	12–15	7.1–7.7	724–1229	8.14–954	2
94–99	2–6	0.01	0	0	0	9–34	8.01–8.4	200–223	7–25	2*
0.6–1.5	77.6–78.05	0	0	0	21–21.4	7–240	4.7–6.5	200–223	7–25	2
0.02–0.8	48–50	0	0	0	48–50	4–30	6.5–7.8	50–2253	14767	6
0.1–1	0.1–2	0–0.01	0	0	97<	5–180	5.92–8.82	150–1897	4–22	22
Cu										
0–5	0–1	0	0	0	95<	3–15	7.1–7.6	50–3050	3–40	65
90<	0	0	0	0	<10	0.8	40670	1011	12	1*
Ni										
0	0	0	0	0	100	0.5–15	4.5–8.1	50–3050	3–40	50
100	0	0	0	0	0	0.5–5	4.5–8.82	50–3000	6–11	10
Co										
0	0	0	0	0	100	0.1–0.3	4.5–8.1	50–3050	3–40	7
100	0	0	0	0	0	0.1–27	4.5–8.82	200–2250	12971	40
Zn										
99<	0	0	0	0	<1	0.4–20	7.4–8.1	50–3000	4–11	6*
0	0	0	0	0	99<	0.1–20	4.5–8.1	50–3050	3–40	60
Mn										
0	0	0	0	0	100	0.1–144	4.5–8.8	50–3050	3–40	66
Sr										
0	0	0	0	0	100	1–417	4.5–8.8	50–3050	3–40	52
Pb										
0	0	0	0	0	100	0.65–1.8	4.5–8.8	50–3050	3–40	8
Cr										
0	0	0	0	0	100	0.2–5.8	4.5–8.8	50–3050	3–40	43
Cd										
80<	0	0	0	0	<30	0.01–0.25	6.8–8.4	50–3000	4–11	18
0	0	0	0	0	99<	0.01–2	4.5–8.8	50–3050	3–40	25
0	0	0	0	0	100	0.02–0.08	4.5–6	150–2250	4–11	3

Таблица 6. Формы нахождения металлов, %, в природных водах зоны степей

М-ГВ	М-ОН	М-SO ₄	М-Cl	М-HCO ₃	M ^{m+}	C _{мет.} диапа- зон, мкг/л	pH	Alk, мкг экв/л	COD _{Mn} , мг O/л	n
Ca										
0-0.25	0	3-10	0	42-85	13-50	14-116	6.8-9.5	500-8500	2-74	13
Mg										
0-10	0	0	0	37-92	6-63	1-40	6.8-9.4	500-4700	2-11	6
10-50	0	0	0	27-83	0-60	1-41	7-9	500-8300	4-32	4
50-72	0	0	0	29-34	0	4-74	6.9-9.5	1000-8500	15-74	3
Fe										
95<	0	0	0-0.5	0	0	51-204	6.8-9.6	500-4700	2-9.5	5
Al										
100	0	0	0	0	0	2-285	6.7-8.1	500-2400	4-15	5*
0	0	0	0	0	100	3.5-285	6.8-9.4	500-4700	2-11	5
Cu										
0-50	0-0.1	0	0	0	50-100	1-5.5	6.8-8.1	500-4700	2-15	6
99.9<	0-0.1	0	0	0	0	1-4	7.6-9.4	500-8500	7-73	7**
Ni										
0	0	0	0	0	100	0.2-20	6.7-9.3	500-4700	2-11	5
99<	0.01-0.5	0	0	0	0	0.1-20	6.7-9.1	500-8300	4-32	6**
Co										
0	0	0	0	0	100	0.1-0.5	6.8-9.3	500-4700	2-11	5
80<	0.01-0.05	0	0	0	0-16	0.1-0.33	6.7-9.4	500-8300	4-73	8**
Zn										
0	0	0	0	0	100	0.9-18	6.8-9.3	500-4700	2-10	5
99<	0-0.1	0	0	0	0	0.2-18	6.9-9.4	500-8500	4-73	8**
Mn										
0-10	0	0	0	0	90<	0.3-18	6.8-9.3	500-4700	2-11	7
40-60	0	0	0	0	40-60	1-3	6.8-9.4	2200-8300	15-74	4
Sr										
30<	0	0	0	0	70<	22-694	7.2-9.4	500-2200	4-23	5
50<	0	0	0	0	50<	22-694	6.7-9.4	500-4700	2-74	8
Pb										
0	100	0	0	0	0	0.1-4.2	7.2-8.6	1200-4500	6-10	4
0	0	0	0	0	100	0.01	6.7-8.1	500-2400	2-4	2
Cr										
0	0.1	0	0-0.4	0	99<	0.58-7	6.8-9.5	500-8500	2-74	13
Cd										
0	0	0	0	0	100	0.02-7.7	6.7-9.3	500-2600	4-11	1
50<	0-0.01	0	0	0	50<	0.2-7.7	7.3-8.6	500-2400	4-8	5**

случае с Mg, существуют особые условия (отсутствие в системе ионов Fe, Al, Cu) в природных водах степной зоны, когда этот элемент связывается с ГВ. В водах двух других природных зон условий для высокой степени связывания иона стронция с ГВ не выявлено.

Железо. Для этого элемента характерна высокая степень связывания с ГВ, которая для большинства озер с высоким содержанием ОВ, судя по COD_{Mn} , составляет >99%. Однако в условиях низких концентраций ГВ в водах зоны северной тайги и смешанных лесов степень связывания этого металла может быть низкой (не более 50%). Помимо комплексов с ГВ, в ряде озер Fe представлено в виде гидроксокомплексов и хлоридных комплексов, однако концентрация последних очень низка.

Алюминий. Его комплексообразование с ГВ зависит от наличия в водной системе Fe — его основного конкурента. В отсутствие Fe степень связывания Al возрастает до 99%. Такие водные системы встречаются во всех природных зонах (табл. 4–6), но наибольшая их пропорция — в зонах степей. При наличии в водах больших концентраций Fe степень закомплексованности Al снижается до нуля. Особенно явно различие проявляется в водах зоны степей, где степень комплексообразования с ГВ меняется от 0 до 100%.

Как следует из данных табл. 3–5, для Al существует наибольшая вариабельность его форм нахождения. В закисленных водных системах при $\text{pH} < 6$, нулевой щелочности и малых концентрациях ОВ даже в отсутствие Fe этот металл чаще присутствует в форме свободных ионов, что согласуется с литературными данными [11–13]. Особенно большой диапазон в формах нахождения Al проявляется в водах зон северной тайги и смешанных лесов, что связано с высокой вариабельностью химического состава вод. Гидроксо соединения Al и комплексы с сульфат-ионами — достаточно распространенные его формы для вод зоны смешанных лесов из-за высоких показателей общей щелочности, сульфат-ионов и минерализации. В водах зоны северной тайги с более низкими количествами сульфат-ионов и щелочи распространены ионные или связанные с ГВ формы металла. Степени связывания с ГВ находятся в пределах 2–99% благодаря разнообразному химическому составу вод. Для вод зоны степей выявлены два противоположных случая форм нахождения Al — ионная и связанная с ГВ (100% каждая), поскольку именно в этой зоне наиболее сильно проявляется зависимость степени связывания Al с ГВ от присутствия в системе Fe.

Медь. Для Cu прослеживается зависимость степени комплексообразования с ГВ от присутствия в больших концентрациях не только Fe, но и Al. При отсутствии в системе этих металлов (природные воды зоны степей) возможно образование комплексов Cu с ГВ — до 100%, особенно при высоких концентрациях ГВ (ПО >10 мг О/л). Отсутствие только Al или только Fe способствует увеличению комплексообразования Cu с ГВ до 20–30%.

Никель, кобальт, цинк и свинец. Их комплексообразование зависит от наличия в системе Fe, Al, а также Cu. Отсутствие последних в воде увеличивает степень связывания Ni, Co, Zn и Pb до 100% во всех природных зонах. Следует отметить, что повышение фоновых значений Pb наблюдается преимущественно в озерах средней и южной части России, где плотность населения наибольшая и развита транспортная сеть [12–13].

Кадмий. Слабо гидролизуемый элемент Cd чаще встречается в ионном виде. Повышенные концентрации Cd наиболее часто наблюдаются в водах озер северных территорий [12–13]. В ряде озер его концентрации превышают фоновые для региона с учетом порогового значения. На формы нахождения этого элемента, так же как других — Ni, Co, Pb, оказывает влияние отсутствие главных конкурентных ионов: Fe, Al, Cu, а также Ni, Co. В условиях высокой щелочности и низких концентраций ионов Fe, Cu, Al степень связывания Cd с ГВ может достигать 99%.

Хром и марганец проявляют слабые способности к образованию соединений с ГВ, что характерно для всех проанализированных типов вод. В основном эти металлы находятся в ионной форме, только в зоне степей степень связывания Mn может достигать 60% за счет отсутствия ионов Cu, Fe, Al и низких количеств Ni, Co, Pb. В природных водах ионы трехвалентного Cr преобладают над ионами шестивалентного Cr [9, 26], поэтому в расчетах учитывалось комплексообразование с ГВ только трехвалентного Cr.

Итак, можно сделать заключение о большой вариабельности форм распределения металлов в природных водах, которые определяются составом и концентрацией микроэлементов в них и наличием ГВ. Содержание и свойства ГВ в природных водах зависят, в свою очередь, от свойств почв, расположенных на водосборе, и, соответственно, имеют зональную специфику.

Конкурентные ряды металлов за связывание с органическим веществом

Каждый миллиграмм растворенного органического вещества (**РОВ**) связывает приблизительно 1 микроэквивалент металла [31]. Методом прямых измерений 64 проб с различными содержаниями **РОВ** и суммой эквивалентов связанных в органические комплексы металлов (**ΣМ**) была получена экспоненциальная зависимость для северных вод [32]:

$$\Sigma M = 0.059 \text{РОВ}^{2.5},$$

где концентрации **M** выражены в мкэкв/л, а **РОВ** – в мг/л.

По данным [31], предположение верно только при содержании **РОВ** в воде 3 – 5 мг/л. С увеличением концентрации **РОВ** количество связанных в комплексы металлов значительно увеличивается, т.е. количество связывающих координационных центров **ГВ** увеличивается при их общем содержании, увеличивающемся в воде экспоненциально.

По данным авторов настоящей статьи, для комплексообразования ионов металлов с **ГВ** зоны северной тайги сохраняется экспоненциальная зависимость между суммой эквивалентов связанных в органические комплексы металлов и количеством **ГВ**:

$$\Sigma M = 0.1 \text{ГВ}^{0.13},$$

где концентрации **ГВ** выражены в мг О/л.

Процессы комплексообразования в зоне лесов также наиболее достоверно описываются экспоненциальным уравнением

$$\Sigma M = 0.09 \text{ГВ}^{0.1}.$$

Для зоны степей зависимость более достоверно описывается линейной функцией

$$\Sigma M = 0.03 \text{ГВ} - 0.012.$$

Таким образом, в каждой природной зоне состав и свойства **ГВ** определяют его способность к связыванию с **ОВ**.

Металлы в силу своих индивидуальных свойств обладают различным сродством к связыванию с **ГВ**, как было показано выше. Существуют многочисленные данные о преимущественных рядах связывания металлов с **ОВ** природных вод, которые различаются между собой. Например, в [36] представлен следующий конкурентный ряд связывания металлов с **ГВ**: $\text{Ca} < \text{Mg} < \text{Cd} = \text{Fe(II)} < \text{Co} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Fe(III)}$. Из работы [4] известен следующий ряд: $\text{Mn} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Zn} < \text{Cd} < \text{Cu} = \text{Cr} = \text{Al} = \text{Pb} = \text{Fe} = \text{Hg}$. В [34] металлы представлены в несколько другом порядке: $\text{Sr} < \text{Mn} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Al} < \text{Cu} < \text{Fe}$, что со-

гласуется с данными, приведенными в [37]: $\text{Mg} < \text{Mn} < \text{Zn} < \text{Ca} < \text{Pb} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Cu} < \text{Al} < \text{Fe}$.

Из приведенных данных следует, что не существует общих возможностей связывания металлов с **РОВ** и что каждый ряд отражает конкретные условия водной среды. Основной причиной различий в рядах металлов по их преимущественному связыванию с **ОВ** являются особенности химического состава исследованных водных систем. Можно предположить, что существуют более сложные механизмы связывания и распределения форм нахождения металлов в природных водах.

Рассмотрим более детально особенности комплексообразования металлов в природных водах разных природно-климатических зон в зависимости от их химического состава.

Зона тайги. Отличительные черты химического состава вод таежного региона – низкая минерализация и высокая вариабельность концентраций **ГВ**, а также большие содержания здесь **Fe** и **Al**. Природные воды зоны тайги характеризуются большим разнообразием металлов [13–14], одновременное присутствие которых при достаточной щелочности обуславливает следующую закономерность в их преимущественном распределении в связывании в органические комплексы: $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Mg} > \text{Ca} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Sr}$.

В зоне северной тайги присутствуют водные объекты, в которых показатель щелочности и, соответственно, содержание гидроксогрупп близки к нулю. В этом случае распределение металлов по формам в первую очередь зависит от величин условных констант устойчивости комплексов и концентраций **ГВ** и характеризуется рядом: $\text{Fe} > \text{Al} > \text{Cu} > \text{Co} = \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Sr}$.

Исходя из химизма вод этой природной зоны, состава **ГВ** и свойств металлов, можно заключить, что **Fe** и **Al** – главные конкуренты за связывание металлов в органические комплексы и что вероятность инактивации других металлов очень низка, поэтому большая их часть будет находиться в ионной форме. В частности, такие металлы, как **Cd**, **Pb**, **Mn**, **Ni** и др., имеющие экотоксичные свойства, будут находиться в ионной (наиболее опасной) форме.

Зона лесов. Природные воды этой зоны характеризуются более высокими концентрациями минеральных солей, достаточно широким диапазоном значений щелочности и рН, наличием большой группы металлов. Общая закономерность в распределении металлов в этой зоне имеет

вид: $Fe > Cu > Al > Zn > Cd > Pb > Ni > Co > Mg > Ca > Cr > Mn > Sr$.

В этой зоне, как и в зоне тайги, Fe выступает главным элементом в конкуренции за связывание металлов в органические комплексы. Cu занимает второе место по возможности связываться с ГВ и при отсутствии ионов Fe, Cu будет связана с ОВ. Al находится на третьем месте из-за возможного образования гидроксокомплексов и комплексов с сульфат-ионами.

Зона степей. Природные воды этой зоны характеризуются высокими значениями общей щелочности и большой вариабельностью концентраций Al, Fe, Cu вплоть до присутствия или отсутствия их ионов. Указанные особенности проявляются в изменениях степеней связывания металлов. При наличии всех исследованных металлов в системе проявляется, в основном, следующая закономерность в их связывании с ОВ: $Al > Fe > Cu > Zn > Ni > Co > Mg > Ca > Sr > Mn > Cr$.

Отсутствие Fe, Al и Cu значительно изменяет эту закономерность. В этом случае увеличивается степень связывания металлов в следующей последовательности: $Ni > Co > Zn > Sr > Ca > Mg > Mn > Cr$.

Таким образом, количество связанных в комплексы металлов и их конкурентные ряды определяются не столько свойствами самих ионов металлов, сколько общим химизмом вод, включая весь комплекс содержания металлов, а также индивидуальными качественными особенностями ГВ в воде. Следует отметить, что закономерности распределения металлов по формам в природных водах не идентичны распределению металлов только по константам устойчивости комплексов с ГВ (табл. 3), что подтверждает влияние на формы нахождения металлов множества других особенностей природных вод, в частности концентраций в них катионов и анионов, а также содержания самых металлов.

ВЫВОДЫ

Каждая водная система имеет уникальный набор химических компонентов и ГВ, которые определяют миграцию и формы нахождения в ней металлов. Формы нахождения металлов в природных водах зависят от содержания органических лигандов ГВ, вымываемых из почв, а также неорганических анионов (гидроксогрупп, гидрокарбонатов, сульфатов, хлоридов). Наибольший вклад в инактивацию металлов вносят ГВ.

ГВ каждой природно-климатической зоны обладают специфическим набором функциональ-

ных групп, которые оказывают влияние на физико-химические особенности органических кислот. Константы устойчивости комплексов металлов с ГВ определяются их функциональными особенностями: в зоне северной тайги преобладают кислородсодержащие группы, в зоне лесов в равных количествах находятся кислородсодержащие и углеводородные группы, в зонах степей доминируют ароматические и алифатические углеводородные группы.

Экспериментально полученные константы устойчивости металлов с ГВ выражают их сродство к связыванию с ГВ, которое преимущественно определяется их физико-химическими свойствами. Константы устойчивости комплексов металлов с ГВ – важный, но не единственный показатель способности связывания металлов. Физико-химические характеристики природных вод, включая свойства ГВ, наличие и концентрации самих металлов и минеральных солей обуславливают специфические тенденции в миграции металлов.

Каждый из рассмотренных рядов преимущественного связывания металлов с ОВ является достаточно условным и корректным только для конкретных условий водной среды. В то же время полученные ряды отражают влияние специфических, наиболее явных химических особенностей водных объектов на процесс комплексообразования. Отсутствие главных комплексообразующих элементов – Fe, Al в водах зоны степей приводит к более активному связыванию токсичных элементов (Pb, Cd, Ni и др.) в этой зоне, что снижает их токсичность. При низкой и нулевой щелочности в водах зон северной тайги и смешанных лесов появляется высокая конкуренция металлов за органические лиганды ГВ и большая часть металлов (исключая Fe) находится в ионной – наиболее токсичной форме.

При определении нормативов качества вод и оценке экологических последствий загрязнения вод металлами необходимо учитывать формы их нахождения в природных водах, что определяется химическим составом этих вод. Полученные результаты исследований форм миграции металлов в природных водах позволяют внести корректировки в нормативы качества вод и корректно оценивать реальную экотоксикологическую ситуацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Батлер Дж. Ионные равновесия. Л.: Химия, 1973. 448 с.
2. Варшал Г.М. Формы миграции фульвокислот и металлов в природных водах // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. М.: ГЕХИ РАН, 1994. 50 с.

3. *Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С. и др.* Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействие с ионами металлов // Геохимия. 1979. № 4. С. 598–608.
4. *Веницианов Е.В., Лепихин А.П.* Физико-химические основы моделирования миграции и трансформации тяжелых металлов в природных водах. Екатеринбург: РосНИИВХ, 2002. 236 с.
5. *Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э.* Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980. 277 с.
6. *Дёррфель К.* Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 456 с.
7. *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. Л.: Гидрометеоиздат, 1988. № 1. С. 78–82.
8. *Инцеди Я.* Применение комплексов в аналитической химии. Будапешт: Мир, 1979. 377 с.
9. *Ковалевский Д.В.* Исследование структуры ГК методами ЯМР ^1H и ^{13}C // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Изд-во МГУ, 1998. 60 с.
10. *Лапин И.А., Красюков В.Н.* Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и миграции тяжелых металлов в поверхностных водах // Вод. ресурсы. 1986. № 1. С. 134–145.
11. *Линник И.А., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. 272 с.
12. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.
13. *Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А.* Распределение микроэлементов в поверхностных водах суши и особенности их водной миграции // Вод. ресурсы. 2007. Т. 34. № 4. С. 454–468.
14. *Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука, 2006. 261 с.
15. *Никаноров А.М., Жулидов А.В.* Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. Л.: Гидрометеоиздат, 1991. 312 с.
16. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Мир, 1985. 376 с.
17. *Родюшкин И.В.* Основные закономерности распределения металлов по формам в поверхностных водах Кольского Севера // Дис. ... канд. геол.-мин. наук. СПб.: Ин-т озероведения, 1995.
18. *Скуг Д., Уэст Д.* Основы аналитической химии. М.: Мир, 1979. 436 с.
19. *Федоров А.А., Казиев Г.З.* Мониторинг природной среды. М.: Прометей, 2003. 100 с.
20. *Хартли Ф., Бергес К.* Равновесия в растворах. М.: Мир, 1983. 360 с.
21. *Шлефер Г.Л.* Комплексообразование в растворах. М.: Химия, 1969. 340 с.
22. *Eriksund E., Hurlen T.* Humic substances and their role in the environment // J. Electroanal. Chem. 1972. № 36. P. 311–317.
23. *Ernst R., Allen H.E., Mancy K.H.* Characterization of trace metal species and measurement of trace metal stability constants by electrochemical techniques // Water Res. 1975. V. 9. № 11. P. 969–979.
24. *Fish W., Morel F.M.M.* Characterization of organic copper-complexing agents released by *Daphnia magna* // Can. J. Fish. Aquat. Sci. 1983. V. 40. № 8. P. 1270–1277.
25. *Florence T.M.* The speciation of trace elements in waters // Talanta. 1982. V. 5. P. 345–364.
26. *Forstner U., Wittmann G.T.W.* Metall Pollution in the Aquatic Environment. London: Springer-Verlag, 1979. 276 p.
27. *Heath A.G.* Water pollution and fish physiology. London: Lewis Publishers, 2002. 506 p.
28. *Housepian B.K., Shain I.* Corrosion Potentiometry and Potentiometric Titration with Dropping Amalgam Electrode // J. Electroanal. Chem. 1966. V. 12. № 397. P. 347–353.
29. *ISaha S.K., Dutta S.L., Chakravarti S.K.* Polarographic study of nickel-humic acid interaction. Determination of stability constants of Cd and Zn-humic acid complexes at different pH // J. Indian Chem. Soc. 1979. V. 56. № 1. P. 1128–1134.
30. *Knight D.M., Morel F.M.M.* Copper complexation by siderophores from filamentous blue-green algae // Limnol. Oceanogr. 1980. V. 25. № 1. P. 62–71.
31. *Mannio J.* Responses of headwater lakes to air pollution changes in Finland // Academic dissertation. N.Y.: University of Helsinki, 2001. 226 p.
32. *Mantoura R.F.C., Dickson A., Riley J.P.* The complexation of metals with humic materials in natural waters // Estuar. Coastal Mar. Sci. 1978. V. 6. № 15. P. 387–408.
33. *McKnight D.M., Morel F.M.M.* Copper complexation by siderophores from filamentous blue-green algae // Limnol. Oceanogr. 1980. V. 25. № 1. P. 62–71.
34. *Moiseenko T.I.* The fate of metals in Arctic surface waters. Method for defining critical levels // The Science of the Total Environment. 1999. V. 2. № 36. P. 19–39.
35. *Paxeus N., Wedborg M.* Calcium binding in aquatic fulvic acid // Anal. Chim. Acta. 1985. № 169. P. 87–93.
36. *Ramamoorthy S., Manning P.G.* Equilibrium studies of metal-ion complexes of interest to natural waters. Fulvate-phosphate, fulvate-NTA and NTA-phosphate complexes of Pb^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. № 3. P. 695–698.
37. *Schnitzer M., Khan S.U.* Reactions of humic substances with metal ions and hydrous oxides // Humic substances in the environment. N.Y.: Marcel Dekker, 1972. P. 203–251.
38. *Stumm W., Bilinski H.* Trace metals in natural waters: difficulties of interpretation arising from our ignorance of their speciation // Advances in water pollution research. 1979. № 5. P. 39–49.