

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИДНОЙ ФРАКЦИИ НА ПОВЕДЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

Е.И. Третьякова, Т.С. Папина, А.Н. Эйрих

В статье рассматривается роль сульфидной фракции донных отложений в процессах накопления и перераспределения тяжелых металлов в донных отложениях. Установлено, что связанные в виде прочных соединений (малорастворимых сульфидов) тяжелые металлы мало подвижны и их переход из донных отложений в толщу воды затруднен.

В водных экосистемах между донными отложениями (ДО) и водой происходят непрерывные процессы обмена веществами. В этой связи большой интерес представляет изучение влияния донных отложений на загрязнение воды в результате вторичного загрязнения. Этот процесс наблюдается, когда ранее перешедшие из толщи воды загрязняющие вещества в результате различных внутриводоемных процессов (изменение окислительно-восстановительной обстановки, биохимические процессы и т.д.) могут переходить из ДО в воду, вновь загрязняя её [1].

Среди множества токсикантов, попадающих в природные воды, особое значение имеют тяжелые металлы (ТМ). Активно включаясь в миграционные циклы, они аккумулируются в различных компонентах водных экосистем. Особая опасность ТМ заключается в том, что, в отличие от токсикантов органической природы, в большей или меньшей степени разлагающихся в природных водах, ТМ в них стабильны и изменяют только свои формы нахождения.

Интересный подход к изучению процессов накопления и распределения тяжелых металлов (ТМ) в ДО предложен Environmental Protection Agency (EPA). Согласно предложенной теории, ТМ входящие в состав прочных соединений, например, трудно растворимых сульфидов (MeS), малоподвижны и их переход из ДО в поровые воды затруднен [2].

Целью настоящей работы является изучение влияния сульфидной фракции ДО на процессы накопления и перераспределения ТМ в системе «ДО-поровая вода» в поверхностных водах бассейна р. Обь.

Объектами исследований были выбраны поверхностные воды бассейна р. Обь с различным типом минерализации. В качестве вод малой минерализации изучались Чемальское водохранилище и озеро Ая; вод средней минерализации - реки Обь и Барнаулка; вод повышенной минерализации - водные объекты Кулундинской зоны.

Отбор проб. Донные отложения отбирали дночерпателем Петерсона на глубину до 10 см от поверхности их залегания. Пробы ДО, для анализа на легкоподвижные сульфиды, помещали в полиэтиленовые банки с двойными крышками. Для исключения возможности окисления проб кислородом воздуха банки заполняли инертным газом - азотом или аргоном и до начала анализа хранили замороженными. Поровые воды получали путем отжима проб ДО на центрифуге ($w = 1000$ об/мин., $t = 30$ мин). Для предотвращения окисления поровой воды кислородом воздуха центрифугирование проводили в плотно закрытых пробирках.

Методы анализа. Определение легкоподвижных сульфидов в ДО проводили спектрофотометрическим методом после их выделения из проб соляной кислотой [3]. Определение ТМ проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии: для Cu и Zn использовали пламенный вариант атомизации (пламя: ацетилен-воздух), для Cd и Pb - вариант электротермической атомизации.

В таблице 1 приведены полученные значения Eh и концентрации ТМ в ДО различных водных экосистемах бассейна р. Обь. Отрицательные значения Eh и высокие концентрации сульфид-ионов в ДО позволяют говорить о прохождении в них биохимических процессов сульфат редукции разной степени интенсивности и возможности образования сульфидных форм металлов. Для подтверждения или отрицания образования в ДО сульфидов металлов нами был использован, предложенный рядом авторов и поддержанный агентством по охране окружающей среды США метод, который позволяет установить какие из присутствующих ТМ в ДО связаны в виде MeS. Согласно этому методу, металлы в ДО находятся в виде сульфидов, если выполняется условие: $\sum S^{2-} / \sum Me > 1$; где $\sum S^{2-}$ - сумма сульфидных форм в ДО (S^{2-} , HS^- , $\mu\text{моль/г}$), $\sum Me$ - сумма ТМ ($\mu\text{моль/г}$) в ДО,

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1-2 2008

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИДНОЙ ФРАКЦИИ НА ПОВЕДЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

имеющих значение ПР сульфидов меньше, чем у Fe и Mn [5, 6].

Таблица 1
Интервалы варьирования показателей химического состава ДО

Водный объект	Eh, mV	S ²⁻ , мкг/г	Cu, мкг/г	Pb, мкг/г	Cd, мкг/г	Zn, мкг/г
Чемальское водохр.	-10÷-90	0,13-16,3	26-44	1,1-1,6	0,32-1,3	103-295
Оз. Ая	-190÷-80	192-315	26-50	1,1-1,4	0,63-0,74	84-138
Оз. Плотавы	-192	706	1,59	0,34	1,05	32,9
Оз. Кулундинское	-18÷-228	24-887	1,2-6,0	0,27-0,92	0,16-0,76	2,1-19
Оз. Кучук	-43÷-243	16-1840	0,85-37	0,11-1,2	0,17-2,3	2,3-75
р. Обь	-10÷-93	0,10-2,10	8,0-26	0,4-2,0	0,13-0,63	19-74
р. Барнаулка	+135÷-410	<0,05-258	0,8-9,4	0,04-3,4	0,02-0,35	69-108
р. Кучук	-238÷-242	1806-1522	23-29	1,9-2,8	0,49-0,57	62-73
р. Кулунда	-235÷-376	1306-1434	7,1-19	0,85-2,4	0,18-0,26	24-41

Примечание: концентрации всех компонентов приведены на сухой вес

Сделанные нами расчеты показывают, что, независимо от величины минерализации, для ДО с анаэробными условиями (озера Ая, Кулундинское, Кучук; р. Кулунда, Кучук) условие критерия легкоподвижных сульфидов выполняется. Это указывает на присутствие Cu, Pb, Cd и Zn в ДО этих вод в виде их сульфидов. В донных отложениях с аэробными условиями (Чемальское водохранилище, р. Обь) критерий легкоподвижных сульфидов нарушен, что свидетельствует о нахождении ТМ в других формах. В ДО р. Барнаулка, где наблюдались как аэробные, так и анаэробные условия их залегания, приведенный критерий выполняется только для нескольких точек. Об образовании сульфидов металлов в ДО также свидетельствуют полученные высокие коэффициенты корреляции между концентрациями ТМ и сульфид-ионов (табл. 2).

Таблица 2
Коэффициенты корреляции ТМ с S²⁻ в ДО

Водный объект	Коэффициент корреляции			
	Cu	Pb	Cd	Zn
Оз. Ая	0,99	0,75	0,96	0,68
Чемал. водохр.	0,17	0,18	0,10	0,01
оз. Кулундинское	0,90	0,98	0,99	0,61
оз. Кучук	0,96	0,92	0,98	0,99
р. Барнаулка	0,71	0,69	0,77	0,61
р. Обь	0,26	0,24	0,02	0,05

Общепризнанно, что перераспределение ТМ в системе «ДО - поровая вода» напрямую связано с формами их нахождения. Если ТМ в ДО связаны в прочные неорганические или органические соединения, то их подвижность невелика и, следовательно, переход в поровые воды ограничен. В качестве меры подвижности ТМ в ДО мы использовали коэффициент накопления металлов в поровых водах (К_{пв}). Его расчет проводился по формуле: К_{пв} = С_{пв}/С_{до} × 100 (%), где С_{пв} и С_{до} концентрации ТМ в поровых водах (мкг/г) и ДО (мкг/г), соответственно (табл. 3).

Подвижность ТМ в донных отложениях хорошо отражают составленные нами убывающие ряды их коэффициентов накопления в поровых водах:

Zn(0,08%)>Cd(0,07%)>Pb(0,04%)>Cu(0,03%) – оз. Ая

Zn (0,2%)>Cd (0,16%)>Pb (0,13%)>Cu (0,1%) – р. Барнаулка (т. 1 и 6)

Cd (15,8%)> Cu (2,2%)> Pb (1,9%)>Zn (0,3%) – р. Барнаулка (т. 2 - 5, 7)

Cd(2,9 %) > Pb(0,58%)>Zn(0,05%)> Cu(0,02%) – Чемальское водохранилище

Pb (0,52%)>Cd(0,17%)>Zn(0,1%)>Cu(0,004%) - р. Обь

Для ДО с восстановительными условиями (оз. Ая и р. Барнаулка) увеличение содержания ТМ в поровых водах хорошо согласуется с величинами ПР сульфидов металлов. Так, наибольшая растворимость ZnS обеспечивает максимальное накопление Zn в поровых водах, малая растворимость сульфида меди – минимальное.

Таблица 3
Содержание ТМ (мкг/л) и их коэффициенты накопления (К_{пв}, %) в поровых водах ДО

Точка отбора	Cu		Pb		Cd		Zn	
	С _{пв}	К _{пв}	С _{пв}	К _{пв}	С _{пв}	К _{пв}	С _{пв}	К _{пв}
Чемальское водохранилище								
1	0,52	0,001	5,2	0,3	5,4	0,7	75	0,05
2	6,5	0,02	11	0,7	7,9	2,5	64	0,02
3	5,6	0,02	6,8	0,6	6,5	1,9	36	0,03
4	6,5	0,01	1,0	0,08	19	4,6	79	0,05
5	13	0,03	12	0,9	75	5,8	67	0,07
6	5,1	0,01	12	0,8	19	2,2	71	0,06
Оз. Ая								
1	6,9	0,03	0,5	0,05	4,3	0,09	75	0,09
2	9,9	0,02	0,2	0,01	5,8	0,06	91	0,07
3	14	0,03	0,8	0,06	5,6	0,07	109	0,08
Р. Обь (район г. Барнаул)								
1	0,4	0,002	8,0	0,8	3,2	1,5	28	0,1
2	0,3	0,77	9,0	1,1	8,2	1,3	29	0,04
3	0,5	0,003	0,4	0,06	2,4	1,0	52	0,1
4	0,1	0,001	1,3	0,07	13	3,3	48	0,1
5	0,2	0,002	3,3	0,37	3,1	1,3	36	0,1
Р. Барнаулка								
1	4,5	0,09	1,0	0,13	0,32	0,16	221	0,21
2	29	3,7	0,5	0,6	1,6	4,0	204	0,24
3	42	2,5	0,8	1,6	4,8	24	245	0,27
4	50	2,5	0,4	1,0	5,8	29	288	0,30
5	31	1,0	3,9	4,3	4,3	3,1	312	0,34

В отличие от ДО, залегающих в анаэробных условиях, в окисленных донных отложениях Чемальского водохранилища и рек Обь и Барнаулка (т. 2 - 5, 7) подвижность ТМ контролируется другими связующими фракциями. Для их выявления проведено сопоставление убывающих рядов коэффициентов накопления с величинами логарифмов произведений растворимости соединений металлов, таких как карбонаты и гидроксиды. Для ДО Чемальского водохранилища сравнительный анализ выявил хорошее соответствие значений К_{пв} со значениями логарифмов произведений растворимости гидроксидов металлов:

$Cd (2,9 \%) > Pb(0,58\%) > Zn(0,05\%) > Cu (0,02\%)$

$Ig \text{ ПР}(\text{Me}(\text{OH})_2):$

$Cd(\text{OH})_2 > Pb(\text{OH})_2 > Zn(\text{OH})_2 > Cu(\text{OH})_2$
 $- 14,23 > - 15,28 > - 16,86 > - 19,08$

Так, наиболее растворимому из изучаемого набора металлов гидроксиду кадмия соответствует самый высокий коэффициент накопления в поровых водах ДО, а наименее растворимой гидроксида меди - минимальный. Это указывает на то, что ТМ в ДО Чемальского водохранилища находятся преимущественно в гидроксидной форме, которая и контролирует их подвижность. Аналогичное сопоставление для ДО рек Обь и Барнаулка (точки 2 - 5, 7) такую зависимости не выявляет. Вероятно, это связано с тем, что в тяжелые металлы связаны в комплексы с органическим веществом, и, следовательно, их подвижность регулируется содержанием этой фракции.

Влияние сульфидной фракции ДО на подвижность ТМ хорошо прослеживается на примере р. Барнаулка (рис. 1-3). Видно, что при увеличении концентраций сульфид-ионов значения коэффициентов накопления невелики, и наоборот, при снижении концентраций S²⁻ - значения коэффициентов накопления резко возрастают. Таким образом, проведенные исследования показали:

1. Для донных отложений с анаэробными условиями, независимо от степени минерализации воды, процессы накопления и подвижность тяжелых металлов контролирует сульфидная фракция ДО. Образование сульфидов металлов в ДО ограничивает подвижность металлов и обуславливает их минимальное поступление в поровый раствор.

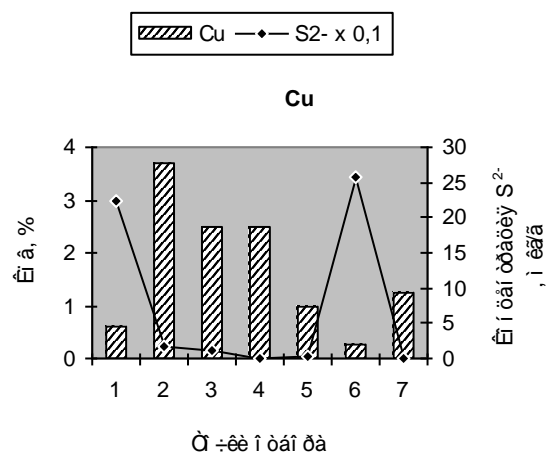


Рис. 1. Изменение коэффициентов накопления Cu в поровых водах ДО р. Барнаулка в зависимости от содержания в них S²⁻

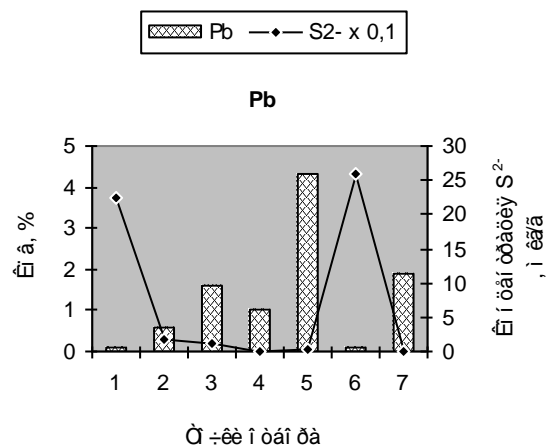


Рис. 2. Изменение коэффициентов накопления Pb в поровых водах ДО р. Барнаулка в зависимости от содержания в них S²⁻

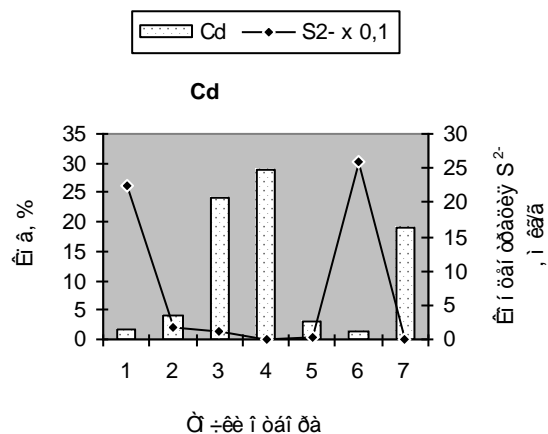


Рис. 3. Изменение коэффициентов накопления Cd в поровых водах ДО р. Барнаулка в зависимости от содержания в них S²⁻

2. Для донных отложений с аэробными условиями залегания накопление ТМ и их ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1-2 2008

ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИДНОЙ ФРАКЦИИ НА ПОВЕДЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

подвижность контролируется содержанием других компонентов: гидроксидов, органического вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник по гидрохимии / Под ред. А.М. Никанорова – Л.: Гидрометеиздат, 1989.

2. EPA-SAB-EPEC-95-020. U.S. Environmental Protection Agency. In SAB report: Review of the agencies approach for developing sediment criteria for five metals. Office of Water. – Washington, DC. – 1995.

3. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энцикл. справочник, 2-е изд., Протектор, Москва, 1992.

4. Di Toro, D.M., J.D. Mahony, D.J. Hansen et al. Toxicity of Cd in sediments: The role of acid volatile sulfide // Environ. Toxicol. Chem. - 1990.- Vol. 9. - P. 1489-1504.

5. Ankley G.T., Toro D. M.Di, Hansen D.J. Technical basis and proposal for deriving sediment quality criteria for metals // Environ. Toxicol. and Chem. – 1996. - Vol. 15, - P. 2056-2066.

6. EPA 823-D-96-002. U.S. Environmental Protection Agency. The national sediment quality survey. A report to Congress on the extent and severity of sediment contamination in surface waters of the United States. Office of Water. – Washington, DC. – 1996