

УДК [556.531.4:546.3] (282.247.32)

Линник П.М., Зубко О.В.

Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

ОСОБЛИВОСТІ МІГРАЦІЇ РІЗНИХ ФОРМ МЕТАЛІВ З ДОННИХ ВІДКЛАДІВ ЗА ДІЇ ДЕЯКИХ ЧИННИКІВ СЕРЕДОВИЩА

Ключові слова: донні відклади; вода; метали; форми міграції; фактори середовища; вторинне забруднення.

Вступ. Значна частина металів при надходженні у поверхневі водойми здатна накопичуватися у донних відкладах, що часто розглядається як позитивне явище, оскільки відбувається самоочищення водного середовища [1, 2]. Найбільшою накопичувальною здатністю характеризуються, зазвичай, мулисті донні відклади. Однак це не слід розглядати як самоочищення водної екосистеми в цілому, бо донні відклади дуже часто залишаються забрудненими. Накопичення металів у донних відкладах не сприяє їхньому незворотному вилученню з водного середовища, а це означає, що за дії певних чинників цілком вірогідне їхнє повторне надходження у воду, що контактує з донними відкладами [1, 2]. До найважливіших чинників, що сприяють зростанню міграційної рухливості металів у системі “донні відклади – вода”, належать, насамперед, погіршення кисневого режиму у водоймі, наявність у воді підвищеного вмісту органічних речовин та мінеральних солей, зниження рН водного середовища та деякі інші, прояв яких може відбуватися як сукупний.

Повторне надходження сполук металів із донних відкладів призводить до істотного зростання їхньої концентрації у придонній воді, а це неминуче супроводжується погіршенням її якості як за формальними, так і за фактичними ознаками [3].

З екологічних позицій надзвичайно важливо знати, наскільки це небезпечно для життєздатності і розвитку гідробіонтів, оскільки відомо, що деякі метали характеризуються не лише певними токсичними, але і канцерогенними властивостями [4–6]. Переконали відповідь на це питання можна отримати лише у тому випадку, коли відомо, у вигляді яких форм домінує той чи інший метал у водному середовищі. На сучасному етапі досліджень відомо, що токсичність води, забрудненої сполуками металів, зокрема тих, що належать до групи важких, визначається значною мірою домінуванням у ній так званих вільних (гідратованих) іонів або аквакомплексів металів. Комплексоутворення за участю неорганічних і особливо природних органічних лігандів призводить до істотного зниження

або повного зникнення токсичності металів [7–9]. Це наводить на думку, що у процесі дослідження рівня вторинного забруднення води сполуками металів важливо звертати увагу не лише на загальну їхню концентрацію, але і на вміст і співвідношення різних форм, зокрема вільних іонів і комплексних сполук з розчиненими органічними речовинами (РОР). Зазначене набуває особливої актуальності як з екологічної точки зору, так і з позицій розшифровки надходження окремих форм металів у загальному балансі їхньої міграції з донних відкладів.

Мета досліджень полягала у встановленні форм металів, у вигляді яких вони мігрують з донних відкладів за дії анаеробних умов, підвищеного вмісту у воді органічних речовин і мінеральних солей та зниження рН.

Матеріал і методи досліджень. У процесі досліджень використано низку ізольованих скляних акваріумів місткістю 12 або 18 дм³, заповнених природною водою і свіжовідібраним мулом з верхньої ділянки Канівського водосховища у співвідношенні 10:1. Дефіцит розчиненого кисню з одночасним зниженням рН води до 6,0 досягалися шляхом додавання до природної води з мулом розчинів сульфату натрію (Na₂SO₃) та оцтової кислоти (CH₃COOH) в кількостях відповідно до проведених розрахунків. Підвищений вміст у воді органічних речовин створювали додаванням до природної води гумінових або фульвокислот (ГК, ФК). Для цього використовували ГК фірми “Fluka” з початковою концентрацією 500,0 мг/дм³ та ФК, попередньо вилучені з води верхньої ділянки Канівського водосховища. Концентрація доданих ГК і ФК у воді акваріумів становила відповідно 4,0, 10,0 і 20,0 мг/дм³ та 8,0, 16,0 і 32,0 мг/дм³. Підвищена мінералізація природної води створювалася розчиненням у ній відповідних солей у пропорції, близькій до складу води східної ділянки Дніпровсько-Бузького лиману [10]. Загальна мінералізація води в акваріумах з мулистими донними відкладами дорівнювала відповідно 0,3 г/дм³ (початкова природна вода без додавання солей), 2,3 та 4,9 г/дм³. Для зниження величини рН природної води з 8,3 до 7,0 і 6,0 та підтримання її на рівні цих значень у процесі експерименту використовувався розчин CH₃COOH.

Концентрацію металів у воді, що контактувала з донними відкладами за дії різних чинників, визначали за допомогою високочутливих хемілюмінесцентних методів (Mn, Cu) та методу анодної інверсійної вольтамперометрії (Zn, Pb) [11]. Характерною особливістю цих методів є не лише їхня висока чутливість (аналіз ведеться безпосередньо у воді без попереднього її концентрування), але і можливість визначення концентрації різних форм металів, зокрема вільних іонів і комплексних сполук з РОР. Загальний вміст розчинених у воді металів знаходять після повного фотолізу (фотохімічного розкладу) РОР за дії УФ-світла, а концентрацію комплексів – за різницею між загальним вмістом і концентрацією вільних іонів.

Хімічну природу комплексів металів і їхній молекулярно-масовий розподіл досліджували методами іонообмінної та гель-хроматографії. У першому випадку використовували скляні колонки, заповнені іонообмінними целюлозами ДЕАЕ (діетиламіноетилцелюлоза) і КМ

(карбоксиметилцелюлоза). У другому – скляну колонку з TSK-гелем HW-50F (Японія).

Результати досліджень та їх обговорення. Серед досліджених нами металів (Mn, Cu, Zn, Pb) Mn(II) мігрував в найбільших кількостях, що зумовлено, з одного боку, високим його вмістом у поровому розчині порівняно з іншими металами, а з іншого – домінуванням у вигляді вільних іонів Mn^{2+} , що характеризуються найбільшою рухливістю порівняно з іншими формами знаходження. Нижче (рис. 1) для співставлення наведено відповідні дані щодо максимального вмісту розчинених форм металів у воді після їхнього надходження з донних відкладів.

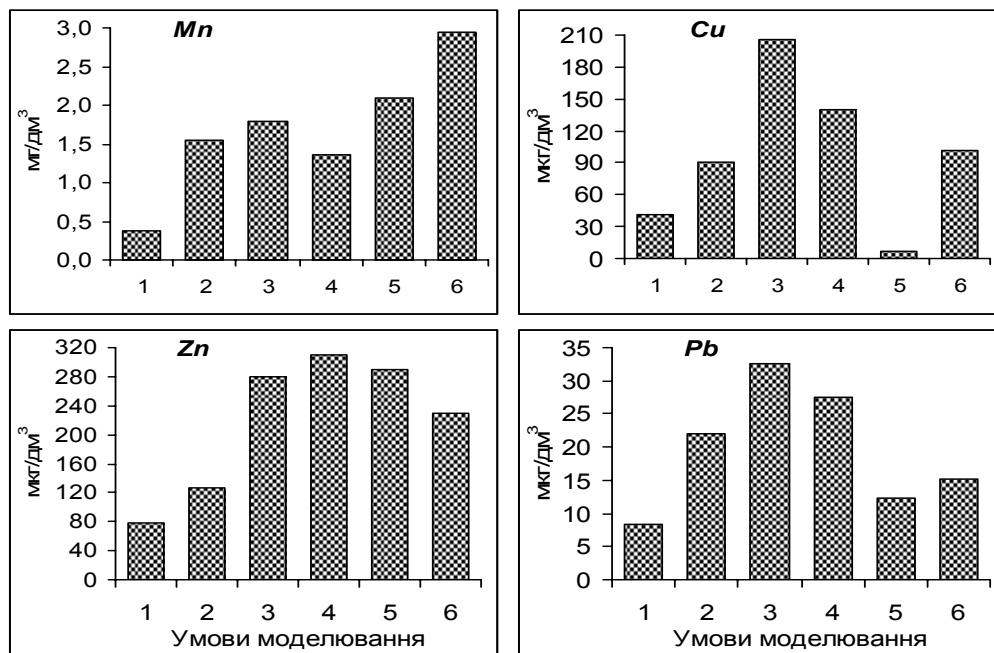


Рис. 1. Максимальні концентрації розчинених металів у природній воді, що контактувала з мулистими донними відкладами за дії різних чинників середовища. Тут і на рис. 2: 1–6 – донні відклади і природна вода у співвідношенні 1:10 відповідно в аеробних (1) і анаеробних (2) умовах, з добавками 20,0 мг/дм³ ГК (3), 32,0 мг/дм³ ФК (4), 4,9 г/дм³ солей (5) і рН води 6,0 (6)

Можна пересвідчитися у тому, що концентрація розчинених металів після надходження з донних відкладів істотно зростала в анаеробних умовах, тобто за повного дефіциту O_2 . Однак найбільша міграція металів, крім Mn(II), спостерігалася за підвищеного вмісту у воді гумусових речовин (ГР). Це пояснюється тим, що іони Cu^{2+} , Zn^{2+} і Pb^{2+} активно зв'язуються в комплексні сполуки з цими природними органічними речовинами, на відміну від іонів Mn^{2+} , які утворюють, зазвичай, слабкі комплексні сполуки із зазначеними лігандами [7]. Крім того, підвищений вміст ГР у воді спричинив формування анаеробних умов у експериментальних системах, оскільки ці органічні кислоти характеризуються певними відновлювальними властивостями [12], а тому витрати розчиненого кисню на їхнє окиснення істотно зростали. За таких умов у досліджуваних системах відбувався сукупний прояв дефіциту кисню і комплексоутворення, що і зумовило активне надходження металів з донних відкладів.

Підвищена мінералізація води по-різному впливає на міграцію металів з донних відкладів [13]. Надходження Mn(II) і Zn(II) було досить активним, тоді як Pb(II) і особливо Cu(II) істотно знизилося. Найвірогідніше, це пояснюється зростанням коагуляції ГР внаслідок нейтралізації їхнього заряду через збільшення у воді солей (катіонів металів), агрегації частинок та подальшої їхньої седиментації. З ними осідали також метали, що були зв'язані у комплексні сполуки. Однак це стосується меншою мірою мангану і цинку, бо їхнє надходження з донних відкладів могло відбуватися також шляхом іонного обміну при збільшенні у воді мінеральних солей. Це знайшло своє підтвердження при дослідженні співвідношення між часткою вільних іонів металів і часткою їхніх комплексних сполук з РОР, про що йтиметься нижче. Зниження величини рН найбільше вплинуло на надходження Mn(II) з донних відкладів. Це зумовлено тим, що міграція мангану зростає за умов дефіциту кисню, але вона стає набагато істотношою при одночасному зниженні концентрації O₂ та значення рН води, що контактує з донними відкладами.

Частка вільних іонів металів відрізнялася не лише для різних металів, досліджуваних нами, але й істотно змінювалася за дії окремих чинників, у чому можна пересвідчитися на прикладі даних, наведених на рис. 2.

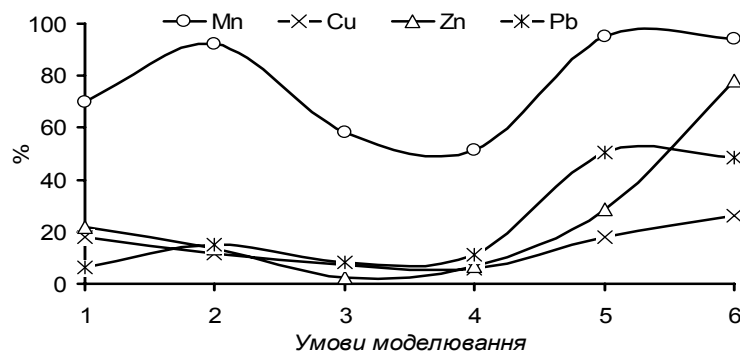


Рис. 2. Частка вільних іонів у загальній концентрації розчинних металів у природній воді після її взаємодії з донними відкладами за дії різних чинників середовища

Манган мігрує з донних відкладів переважно у вигляді вільних іонів Mn²⁺, частка яких становить 70–98%. Відносний вміст цієї його форми істотно знижується (до 50–60%) лише за наявності у воді підвищеного вмісту ГР, що пов'язано з комплексоутворенням. Надходження інших металів з донних відкладів відбувається головним чином у вигляді комплексних сполук з РОР. Частка таких комплексів у воді досягала для Cu(II) 82–95%, Zn(II) – 78–98%, Pb(II) – 86–95%. Це свідчить про домінування останніх у поровому розчині мулистих донних відкладів. Здатність до обміну комплексних сполук металів з РОР залежить від величини їхньої молекулярної маси. Комплекси з меншою молекулярною масою характеризуються, зазвичай, більшою рухливістю і здатністю до обміну між донними відкладами і водою, що контактує з ними. Однак за впливу підвищеної мінералізації води або зниження значення її рН відносний вміст вільних іонів металів зростає. Особливо помітним це було для Zn(II) і Pb(II) (див. рис. 2). За підвищеного вмісту солей у воді певна

частина металів внаслідок іонного обміну надходить з донних відкладів спочатку до порового розчину, а потім потрапляє шляхом дифузії у воду, що взаємодіє з ними. Тому і збільшується частка вільних іонів серед розчинних форм металів. Підкислення води та подальше істотне зниження концентрації розчиненого кисню як наслідок цього призводять до розчинення твердих субстратів і вивільнення із їхнього складу адсорбованих ними металів, що також супроводжується підвищенням частки вільних іонів серед розчинених форм.

За хімічною природою більша частина комплексних сполук металів належить до аніонної фракції РОР, тобто зв'язування іонів металів у комплекси відбувається головним чином за участю ГР, які складають основу цієї фракції як у поровому розчині донних відкладів, так і у воді після її взаємодії з останніми. Частка аніонних комплексів металів досягає 50–80%. Решту складають катіонні (переважно з білковоподібними речовинами) та нейтральні (в основному з вуглеводами) комплексні сполуки. Співвідношення комплексних сполук металів з РОР різної хімічної природи може змінюватися залежно від впливу того чи іншого чинника середовища. Наприклад, при взаємодії з донними відкладами води з підвищеною мінералізацією частка аніонних комплексів металів, зокрема Zn(II) і Pb(II), дещо знижується (рис. 3), оскільки відбувається нейтралізація заряду ГР, їхня агрегація та седиментація. Певна частина металів у такому випадку також седиментує, оскільки зв'язана з ГР.

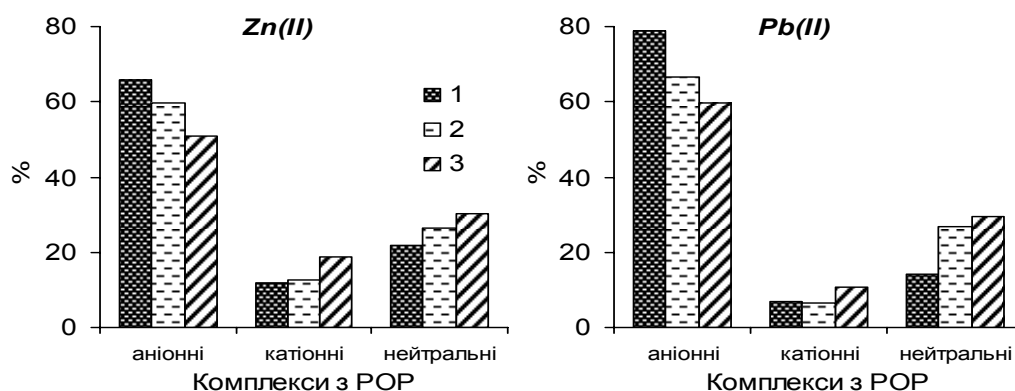


Рис. 3. Розподіл Zn(II) і Pb(II) серед комплексних сполук з РОР різної хімічної природи у природній воді з різними величинами мінералізації після її взаємодії з мулистими донними відкладами. 1, 2, 3 – мінералізація води відповідно 0,3, 2,3 і 4,9 г/дм³

Результати дослідження молекулярно-масового розподілу комплексів металів з РОР аніонної фракції як найпоширенішої показали, що переважна частина металів мігрує з донних відкладів у вигляді сполук, молекулярна маса яких не перевищує 2,0 кДа. У природній воді після її взаємодії з донними відкладами частка таких комплексів у загальній сумі аніонних комплексних сполук (переважно з ГР) досягала 75–87% для Zn(II) і 68–85% для Pb(II), про що свідчать відповідні дані, наведені на рис. 4.

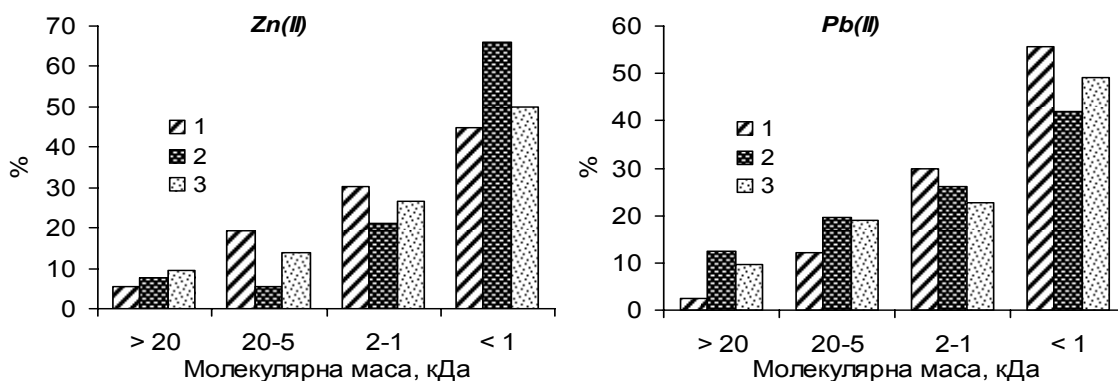


Рис. 4. Розподіл Zn(II) і Pb(II) серед комплексних сполук з РОР аніонної фракції у природній воді після її взаємодії з мулистими донними відкладами за дії різних чинників. 1 – анаеробні умови, 2 – концентрація ФК, доданих до природної води, 32,0 мг/дм³, 3 – мінералізація води 4,9 г/дм³

Одержані результати є вагомою підставою вважати, що міграція металів з донних відкладів відбувається переважно за рахунок або їхніх вільних іонів (Mn^{2+}), або комплексних сполук з РОР з відносно невисокими значеннями молекулярної маси (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} та інші).

Висновки. Таким чином, сукупний прояв низки чинників, а саме дефіциту розчиненого у воді кисню, збільшення в ній концентрації органічних речовин та мінеральних солей і зниження величини рН, призводить до зростання міграційної рухливості металів у донних відкладах та їхньої здатності до обміну і переходу у водне середовище. Вторинне забруднення природної води сполуками металів веде до погіршення її якості через істотне зростання їхніх концентрацій. Однак з екологічних позицій важливо знати про співвідношення вільних іонів металів і їхніх комплексних сполук з РОР, що відрізняються за ступенем своєї токсичності для живих організмів. Наявність у воді високих концентрацій вільних іонів Mn^{2+} небажана, оскільки сприяє посиленню дефіциту O_2 внаслідок зростання його витрат на їхнє окиснення. Формування анаеробних зон сприяє накопиченню у воді елементів у відновленій формі (NH_4^+ , H_2S тощо), що також поглиблює токсичність водного середовища. Водночас, переважне знаходження більшості металів у воді у складі комплексних сполук з РОР варто оцінювати як позитивне явище, бо саме за рахунок комплексоутворення знижується ступінь їхньої токсичності для гідробіоти. Зниження величини рН води та підвищення в ній вмісту мінеральних солей можуть бути одними з чинників, що зумовлюють деяке зростання концентрації вільних іонів металів, а заодно і підсилення токсичності води.

Список літератури

1. Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды / А.И. Денисова, Е.П. Нахшина, Б.И. Новиков, А.К. Рябов. – К. : Наук. думка, 1987. – 164 с.
2. Линник П.Н. Донные отложения водоемов как потенциальный источник вторичного загрязнения водной среды соединениями тяжелых металлов / П.Н. Линник // Гидробиол. журн. – 1999. – Т. 35, № 2. – С. 97–109.
3. Методика екологічної оцінки якості поверхневих вод за відповідними категоріями / В.Д. Романенко, В.М. Жукинський, О.П. Оксіук та ін. – К. :

Символ-Т, 1998. – 28 с. 4. Dirilgen N. Speciation of chromium in the presence of copper and zinc and their combined toxicity / Dirilgen N., Dogan F. // *Ecotoxicol. and Environ. Safety.* – 2002. – Vol. 53. – P. 397–403. 5. Pickering W.F. General strategies for speciation // *Chemical speciation in the environment* / Ed. A.M. Ure, C.M. Davidson. – L.: Blackwell, 1995. – P. 9–31. 6. *Chemistry of the Environment (Second Edition)* / Bailey R.A., Clark H.M., Ferris J.P., Krause S., Strong R.L. – Academic Press, 2002. – 835 p. 7. *Линник П.Н.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах / П.Н. Линник, Б.И. Набиванец. – Л. : Гидрометеоздат, 1986. – 270 с. 8. *Мур Дж.В.* Тяжелые металлы в природных водах: контроль и оценка влияния / Дж.В. Мур, С. Рамамурти. – М. : Мир, 1987. – 288 с. 9. *Моисеенко Т.И.* Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология / Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. – М. : Наука, 2006. – 261 с. 10. Днепроовско-Бугская эстуарная экосистема / Жукинский В.Н., Журавлева Л.А., Иванов А.И. и др. – К. : Наук. думка, 1989. – 240 с. 11. Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод / За ред. В.Д. Романенка. – К. : Логос, 2006. – 408 с. 12. Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции / П.Н. Линник, Т.А. Васильчук, Р.П. Линник, И.И. Игнатенко // *Методы и объекты химического анализа.* – 2007. – Т. 2, № 2. – С. 130–145. 13. *Линник П.М.* Вплив мінералізації на міграцію Zn(II) і Pb(II) в системі “донні відклади – вода” / П.М. Линник, О.В. Зубко // *Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія.* – 2007. – Т. 13. – С. 146–152.

Особенности миграции разных форм металлов с донных отложений под влиянием некоторых факторов среды

Линник П.М., Зубко О.В.

Розглянуті особливості міграції різних форм металів з донних відкладів у воду під впливом дефіциту розчиненого кисня, підвищеного вмісту розчинених органічних речовин та мінеральних солей і зниження рН. Виявилось, що дефіцит O_2 і зниження рН у переважно впливають на міграцію марганця. Вплив дефіциту кисня і підвищений вміст у воді гумусових речовин сприяють максимальному переходу з донних відкладів інших металів (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}). При взаємодії води з підвищеною мінералізацією і донних відкладів міграція одних металів (Mn^{2+} , Zn^{2+}) посилюється, а інших (Cu^{2+} , Pb^{2+}), навпаки, уповільнюється. Міграція металів відбувається переважно за рахунок або вільних іонів (Mn^{2+}), або комплексних сполук з РОВ (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) невисокої молекулярної маси до 2,0 кДа. Це сприяє зростанню долі вільних іонів металів в загальному вмісті розчинених форм, що мігрують з донних відкладів.

Ключові слова: донні відклади; вода; метали; форми міграції; фактори середовища; вторинне забруднення.

Особенности миграции различных форм металлов из донных отложений под влиянием некоторых факторов среды

Линник П.Н., Зубко А.В.

Рассмотрены особенности миграции различных форм металлов из донных отложений в контактирующую с ними воду под влиянием дефицита растворенного кислорода, повышенного содержания в ней растворенных органических веществ и минеральных солей и снижения величины рН. Обнаружено, что дефицит O_2 и снижение рН в наибольшей степени влияют на миграцию марганца. Воздействие дефицита кислорода и повышенное содержание в воде гумусовых веществ способствуют максимальному переходу из донных отложений других исследованных металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}). При взаимодействии воды с повышенной минерализацией и донных отложений миграция одних металлов (Mn^{2+} , Zn^{2+}) усиливается, тогда как других (Cu^{2+} , Pb^{2+}), наоборот, замедляется. Миграция металлов из донных отложений происходит преимущественно за счет либо свободных ионов (Mn^{2+}), либо комплексных соединений с РОВ (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+}) относительно невысокой молекулярной массы, не превышающей

2,0 кДа. Повышенное содержание в воде солей или снижение ее величины pH способствуют возрастанию доли свободных ионов металлов в общем содержании растворенных форм, мигрирующих из донных отложений.

Ключевые слова: донные отложения; вода; металлы; формы миграции; факторы среды; вторичное загрязнение.

Features of migration of metal various forms from the bottom sediments under influence of some factors of environment

Linnik P.N., Zubko O.V.

Features of migration of various metal forms from the bottom sediments to contacting water under influence of deficiency of the dissolved oxygen, the increased concentration in water of the dissolved organic substances and mineral salts and decrease in pH value are considered. It is revealed, that deficiency O₂ and decrease in pH to the greatest degree influence on migration of manganese. Influence of oxygen deficiency and the increased concentration of humic substances in water promote the maximal transition of other investigated metals (Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺) from the bottom sediments. At interaction of water with the increased mineralization and bottom sediments migration of one metals (Mn²⁺, Zn²⁺) amplifies, whereas others (Cu²⁺, Pb²⁺), on the contrary, is slowed down. Migration of metals from the bottom sediments occurs mainly due to or free ions (Mn²⁺), or complex compounds with DOM (Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺) concerning the low molecular weight which is not exceeding 2,0 kDa. The increased concentration of salts in water or decrease in its pH value promote increase of a share of metal free ions in the total content of their dissolved forms migrating from the bottom sediments.

Keywords: bottom sediments; water; metals; migration forms; environment factors; second pollution

Надійшла до редколегії 20.01.10

УДК [(574.64: 556.531.4):502.51]:001.891

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ МІГРАЦІЇ АЛЮМІНІЮ З ДОННИХ ВІДКЛАДІВ ЗАЛЕЖНО ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНЕНОГО КИСНЮ І ВЕЛИЧИНИ pH ВОДИ

Жежеря В.А., Линник П.М.

Інститут гідробіології НАН України, м. Київ

Ключові слова: алюміній; донні відклади; кисень; pH; форми міграції

Постановка та актуальність проблеми. До 60-х років 20 ст. Al(III) вважали інертним та нетоксичним металом, але згодом було з'ясовано, що цей метал може негативно впливати на фізіологічні процеси в живих організмах як на клітинному, так і на більш високому рівні організації живої матерії. При вживанні питної води з підвищеним вмістом Al(III) виникають проблеми з функціями нервової системи та, в кінцевому рахунку, виникає хвороба Альцгеймера. До інших порушень функціонування організму людини слід віднести анемію, остеомаляцію, зниження вмісту гормону паращитовидної залози у крові. Токсичний вплив Al(III) на водяних тварин

Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2010. – Т.2(19)