
© М.И. ДИНУ, Т.И. МОИСЕЕНКО, Т.А. КРЕМЛЕВА

fulva@rambler.ru, moiseenko@geokhi.ru, kreml-ta@yandex.ru

УДК 574.64

**ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ НА ФОРМЫ МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ
В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ЗОН СЕВЕРНОЙ ТАЙГИ И ЛЕСОСТЕПИ
ТЮМЕНСКОЙ ОБЛАСТИ***

АННОТАЦИЯ. Работа посвящена оценке влияния комплексообразования ионов металлов с гумусовыми веществами природных вод на распределение металлов по формам. Применены литературные данные о величинах условных констант устойчивости комплексов для описания активности металла в природных средах. Рассмотрены различные подходы к оценке комплексообразующих способностей ионов металлов в природных водах, степени их токсичности и миграционной активности. Проанализированы особенности химического состава вод зон лесостепей и северной тайги и спрогнозировано влияние этих особенностей на распределения металлов по формам. Приведены результаты расчетов с учетом протекания конкурентных реакций за счет наличия в системе различных катионов и анионов для вод зоны северной тайги и лесостепей Тюменской области. Показано, что результаты имеют значение для определения степени токсичности вод при загрязнении их ионами металлов, и позволяют внести корректировки в нормативы качества вод (ПДК) с учетом процессов инактивации металлов гумусовыми веществами вод.

SUMMARY. Work is devoted assessing the impact of complexation of metal ions with humic substances of natural waters on the distribution of metals into molds. Applied to published data on the values of the conditional stability constants of complexes to describe theactivity of the metal in the environment. The different approaches to the estimation of complexing ability of metal ions in natural waters, the degree of toxicity and migratory activity. The features of the chemical composition of water and forest-steppe zones of the northern taiga and predict the impact of these characteristics on the distribution of metals into molds. The results of calculations based on the flow of competitive reactions due to the presence in the system of various cations and anions for the water area of the northern taiga and forest Tumen region. Shows that the results are important for determining the toxicity ofwater pollution in their metal ions, and can make adjustments to the water quality standards (WQS) with the process of inactivation of metals humic substances waters.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220 от 09 апреля 2010 г. «О мерах по привлечению ведущих ученых в российские образовательные учреждения высшего профессионального образования» (договор № 11.G34.31.0036 от 25.11.2010 г.) и при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (соглашение № 14.B37.21.1255)

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА. Гумусовые вещества, комплексообразования, формы нахождения металлов.

KEY WORDS. Humic substances, complex, forms of occurrence of metals.

Природные воды как сложнейшие многокомпонентные гетерофазные полидисперсные системы характеризуются различными формами нахождения ТМ в них [1-6].

Процессы взаимодействия компонентов в водах многообразны: гидролиз, полимеризация, образование коллоидов и взвесей, комплексообразование. Эти и множество других реакций обуславливают одну из главных особенностей состава природных вод — присутствие в растворе ряда существующих химических форм для каждого компонента [1-4]. Химические формы элементов различаются по миграционной способности, реакционной способности, устойчивости в природных водах.

В сумму состояний металлов в природных поверхностных водах включены различные фазы и биосистемы и металл редко остается в одной фазе. При изменении физико-химических условий происходит перемещение металла из одной фазы в другую [1-4], [6-18]. В зависимости от условий среды (рН, окислительно-восстановительного потенциала, количества лиганда и других факторов) металлы существуют в разных степенях окисления и входят в состав различных соединений. Кроме того, все металлы в водной фазе стремятся к равновесному состоянию, при котором формы существуют в соответствии с их физико-химическими особенностями.

Изучение процессов комплексообразования металлов с гумусовыми веществами (ГВ) вод, хотя и не дает полной картины распределения металлов по формам, позволяет прогнозировать долю растворенной и колloidной форм конкретных металлов и, как следствие, уровень токсичности вод. Растворенная форма металлов характерна в природной среде лишь для незагрязненных вод с малой мутностью (содержание взвесей менее 5-10 мг/л) [1-4], [9]. Истинно растворенные формы представлены свободными аква-ионами металла, ионными парами, металлоорганическими и низкомолекулярными органическими соединениями. Низкие значения pH и Eh, небольшие количества взвеси, высокое содержание ГВ [1-4], [10-18] способствуют растворению металлов, существованию их в ионной форме.

Ионные формы [6-8], как наиболее подвижные и химически активные, обладают наибольшей токсичностью. Поэтому аномально кислые воды помимо непосредственного отрицательного влияния транспортируют в повышенном количестве многие ионы металлов. Катионы Cr(III), например, могут переноситься лишь в весьма кислых средах и осаждаются при повышенной щелочности [5], [12-18]. Можно говорить о том, что кислые и слабокислые растворы с pH<6 благоприятны для переноса большинства микроэлементов в форме ионов. Увеличение pH среды в основном способствует снижению подвижности за счет осаждения, как указывалось выше.

Комплексы металлов с ГВ в зависимости от молекулярной массы представляют собой растворенные и колloidные формы, как указывалось выше, каждая из которых характеризуется определенной степенью устойчивости. Изменение устойчивости комплексов ТМ с ГВ определяется, во-первых, физико-химическими

особенностями металлов, во-вторых, качественным составом органической компоненты [12-13], в третьих, молекулярным весом ГВ [1-4], [9].

Важную роль в процессе комплексообразования ионов металлов играют концентрации реагирующих веществ. В работе [9] с помощью математического моделирования выявлены особенности передвижения металлов в почвенных водах: миграция $Mn(II)$ и $Cu(II)$ определяется в основном их органическими соединениями, связь подвижных форм $Pb(II)$ с содержанием гумуса велика лишь в восстановительной среде. Соединения $Cr(III)$ с органическим веществом легкоподвижны и поэтому выносятся из почвенного профиля в водную среду.

Обобщая литературные данные, можно утверждать, что одним из важных процессов, определяющих миграционную способность микроэлементов в поверхностных водах, является взаимодействие ионов металлов с ГВ вод, которое оказывает существенное влияние, как на подвижность, так и на распределение металлов по формам.

Целью проводимой работы был теоретический расчет форм нахождения металлов в природных водах зоны лесостепи и северной тайги по результатам детальных исследований природных водных объектов на территории Тюменской области. В ходе работы были использованы следующие показатели: содержание ионов металлов, количество органического вещества вод, pH, содержание неорганических анионов. В ходе расчетов учитывалось протекание конкурентных реакций, материальный баланс и электронейтральность системы. Данные об условных константах комплексов металлов с гумусовыми веществами были использованы из работы [18] с учетом специфики гумусовых веществ. В табл. 1 представлены общие параметры, влияющие на распределение металлов по формам, в табл. 2 показано содержание металлов в природных водах.

Результаты и их обсуждение. Каждый природный водный объект — индивидуальная химическая система, в которой множество факторов влияет на формы нахождения металлов. Из основных можно выделить pH среды, количество ГВ, химический состав природных вод. Наличие в системах неорганических анионов и катионов влияет на процесс комплексообразования с ГВ, за счет протекания конкурирующих реакций. Анализ литературных данных и полученные нами экспериментальные и расчетные результаты выявили также влияние функциональных особенностей гумусовых веществ различных почв на форму нахождения металлов.

Природные воды зоны северной тайги характеризуются более низкими показателями pH и общей щелочности (табл. 1), чем воды зоны лесостепи, что влияет на распределение металлов, склонных к гидролизу. К таковым относятся алюминий, медь, никель. Также данный факт влияет на образование карбонатных комплексов ионов щелочноземельных металлов. Если в природных водах лесостепной зоны (табл. 4) большая часть щелочноземельных металлов связана в карбонатные комплексы, то в водах зоны северной тайги более распространены ионные формы нахождения металлов. Согласно полученным данным, стронций, как представитель щелочно-земельных металлов, находится в ионной форме в природных водах указанных зон. Низкие концентрации щелочноземельных металлов в природных водах зоны северной тайги (табл. 2) в присутствии высоких (>100 мкг/л) концентраций алюминия и железа способствуют низкому связыванию ионов кальция и магния с гумусовыми веществами вод, особенно при содержании органических веществ менее 10 мг О/л.

Таблица 1
**Общие параметры, влияющие на формы нахождения металлов в природных водах зоны северной тайги и лесостепей
(п — число водных объектов, числитель — минимум-максимум, знаменатель — среднее)**

Природная зона	п	Перманганатная окисляемость, мг О ₂ /л / COD Mn, mg O ₂ /л	pH, ед. pH	Цветность, град. / Color, °	Щелочность, мкэкв/л Alk, мэк / л	SO ₄ , mg/l Мг/л	Cl, mg/l Мг/л
северная тайга	6	<10	5,7-6,4 5,9	9,4-134 38,0	112-305 182	0,3-0,7 0,4	0,5-8,2 1,9
	11	10-20	5,1-5,5 5,3	36,5-62,0 50,5	80-132 119	0,3-0,7 0,4	0,3-3,3 0,9
	6	20-30	5,0-5,6 5,2	130,0-170,0 151,3	0-100 78	0,5-2,3 1,4	0,5-5,5 2,8
	1	<10	8,8 8,8	21,3 21,3	6079 6079	34,0 34,0	155,5 155,5
лесостепи	6	10-20	7,5-8,3 7,6	29,1-41,1 34,5	5845-713 6363	2,0-42,0 14,4	24,0-210,0 139,6
	4	20-30	7,6-7,9 7,9	31,0-89,0 44,8	7296-12304 8012	0,5-324,0 64,7	22,5-911,0 247,1

Таблица 2

Концентрации некоторых металлов (Ca, Mg — мг/л (mg/l); остальные — мкг/л (μ /l); числитель — минимум-максимум, знаменатель — среднее)

Природная зона	ПО/ COD Mn, мг О/л	Ca	Mg	Al	Fe	Cu	Ni	Co	Zn	Mn	Sr	Pb	Cr	Cd
северная тайга	<10	0,8-1,6	0,2-1,5	6,5-30,0	92,6-150,0	0-4,5	0-9,0	0-0,1	0,2-1	0-2,0	0-14,0	0-7,7	0-0,3	0,0
	10-20	1,7	0,7	19,7	111,4	2,8	5,2	0,1	0,5	1,0	8,6	7,7	0,2	0,0
	20-30	2,1-2,9	0,4-0,7	26,0-202,0	311,0-1416,0	2,6-4,5	0-5,2	0-0,3	0-0,7	0-6,2	6,3-14,0	0-6,0	0,1-0,4	0,0
	>30	2,5	0,7	126,0	50,2-204,0	112,0-1416,0	0,2-7,6	0-1,2	0-0,15	0,1-1,7	0,1-15,2	0,8-12,7	0-0,3	0,3-0,9
лесостепи	<10	27,5	34,5	55,9	40,7	5,7	4,0	0,0	0,7	5,7	8,3	0,2	0,6	0,1
	10-20	27,5	34,5	55,9	40,7	5,7	4,0	0,0	6,7	4,3	3827,0	8,7	0,8	0,0
	20-30	41,0	38,4	14,3	74,3	4,6	1,5	0,0	1,4	7,4	392,2	0,4	3,5	0,2

Ионы Fe(III) и Al(III) содержатся в высоких количествах (более 100 мкг/л) и в природных водах зоны северной тайги, и в природных водах зоны степей (табл. 2). Стоит отметить высокую степень связывания ионов железа с гумусовыми веществами во всех исследуемых объектах (табл. 3-4). Al(III) является менее изученным ионом, что не позволяет сравнить полученные результаты с работами других авторов. Известно, что ионы Al(III) способны образовывать комплексы с ГВ наравне с ионами Fe(III) [6-8], но из-за разнообразного химического состава водных объектов степени связывание с ГВ может сильно варьироваться.

Например, в природных водах зоны лесостепей (табл. 4) различия между акаационными и комплексными формами Al(III) составляют более 50-70%. Низкие концентрации ионов меди, цинка и свинца (меньше 2 мкг/л) в природных водах зоны лесостепей по правилу Ле Шателье обуславливают преимущественно акаационный тип миграции металлов, но в природных объектах зоны северной тайги степени связывания ионов меди с гумусовыми веществами вод достигают 20%. Кадмий в природных водах зоны северной тайги и степей находится в ионной форме, чему способствуют низкие условные константы устойчивости комплексов [18] и низкое содержание кадмия в природных водах. Комплексообразование ионов никеля в отдельных водных объектах зоны степей и зоны северной тайги при низкой конкурентной среде и количествах гумуса более 10 мг О/л достигает 70%, что связано с низкой конкуренцией за гумусовые вещества в данном объекте. Mn(II) в природных водах Тюменского региона находится в ионной форме, что объясняется невысокими константами устойчивости комплексов и малыми концентрациями металла. Cr(III) в природных объектах находится преимущественно в виде гидроксокомплексов и практически не образует соединений с гумусовыми веществами вод.

Анализируя формы нахождения металлов, можно сделать заключение о большой вариабельности форм распределения металлов, в природных водах, которые определяются составом и концентрацией микроэлементов и особенностями гумусового вещества. Химические свойства ГВ в природных водах зависят, в свою очередь, от свойств почв, расположенных на водосборе и соответственно имеют зональную специфику.

Исходя из распределения металлов по формам, опасные свойства таких металлов как алюминий, железо, медь проявляются в природных водах с низким содержанием гумусовых веществ высокой общей щелочностью. Токсичные свойства кадмия, свинца, никеля, цинка проявляются в присутствии больших количеств ионов железа, меди, алюминия, то есть при наличии в системе сильных конкурентов в комплексообразовании с гумусовыми веществами.

Существуют сложные механизмы связывания и распределения форм нахождения металлов в природных водах, которые определяются не только свойствами самих ионов металлов, сколько общим химизмом вод, включая весь комплекс содержаний металлов, а также индивидуальными качественными особенностями гумусовых веществ в них. Каждая водная система имеет уникальный набор химических компонентов и ГВ. Физико-химические свойства ионов металлов, их содержания, а также концентрации катионов и анионов обуславливают специфические тенденции в миграции металлов.

Таблица 3

Формы нахождения некоторых металлов в природных водах зоны северной тайги
 (числитель — минимум-максимум, знаменатель — среднее)

металл	ПО, мг О / л	pH	M-ГВ	M-OH	M-SO4	M-Cl	M-HCO3	M ⁿ⁺
Ca(II)	<10	5,7-6,4 5,9	0-0,03 0,02	0 0	0-08 0	0 0	0-1,5 0,94	98,5-99,0 99,04
	10-20	5,1-5,5 5,3	0-0,02 0,02	0 0	0-07 0,01	0 0	1,3-1,4 1,36	98,6-99,0 98,62
	20-30	5,0-5,6 5,2	0-0,06 0,05	0 0	0-08 0	0 0	0-1,5 0,67	98,6-99 99,28
	<10	5,7-6,4 5,9	0-0,02 0,01	0 0	0 0	0 0	0-2 1,16	98-99 98,82
	10-20	5,1-5,5 5,3	0-99 9,01	0 0	0 0	0 0	0-1,5 1,03	0-99 89,97
	20-30	5,0-5,6 5,2	0-100 33,25	0 0	0 0	0 0	0-0,7 0,32	0-99 66,43
Mg(II)	<10	5,7-6,4 5,9	98-99,5 99,23	0,1-1,5 0,48	0 0	0-0,5 0,30	0 0	0 0
	10-20	5,1-5,5 5,3	99-100 99,84	0 0,10	0 0	0-0,2 0,06	0 0	0 0
	20-30	5,0-5,6 5,2	99-100 99,98	60-90 0,02	0 0	0-0,06 0,02	0 0	0 0
	<10	5,7-6,4 5,9	0-85 15,17	0-99 37,68	0-05 0	0 0	0 0	0 0
	10-20	5,1-5,5 5,3	4-100 20,64	0-100 54,23	6 0	0 0	0 0	0 0
	20-30	5,0-5,6 5,2	3-100 31,66	0-100 16,25	3 0	0 0	0 0	0 0
Fe(III)								
Al(III)								

Таблица 4

Формы нахождения некоторых металлов в природных водах зоны степей
(числитель — минимум-максимум, знаменатель — среднее)

металл	ПО Mn, мг О/л	pH	M-ГВ	M-OH	M-SO ₄	M-Cl	M-HCO ₃	M ^{m+}
Ca(II)	<10	8,8 8,8	0 0	0 0	6,0 6,0	0 0	46,4 46,4	47,9 47,9
	10-20	7,5-8,3 7,6	0 0	0 0	5,2-6,4 5,9	0 0	6,0-77,3 38,7	17,3-88,0 55,4
	20-30	7,6-7,9 7,9	0 0	0 0	3,4-5,3 4,3	0 0	3,5-27,0 16,1	68,0-93,0 79,6
	<10	8,8 8,8	0 0	0 0	0 0	0 0	100 100	0 0
Mg(II)	10-20	7,5-8,3 7,6	0 0	0 0	0 0	0 0	9-100 75,0	0-90 25,0
	20-30	7,6-7,9 7,9	0 0	0 0	0 0	0 0	5,5-39,0 24,0	61,0-95,0 76,0
	<10	8,8 8,8	97,0 97,0	0 0	6,0 6,0	2,3 2,3	0 0	0 0
	10-20	7,5-8,3 7,6	78-99 92,0	0 0	0 0	0-22 7,3	0 0	0 0
Fe(III)	20-30	7,6-7,9 7,9	0-99 26,0	60-90 63,0	0-36,0 9,4	0-1 0,4	0 0	0 0
	<10	8,8 8,8	100 100	0 0	0 0	0 0	0 0	0 0
	10-20	7,5-8,3 7,6	0-100 50	0-100 50	0 0	0 0	0 0	0 0
	20-30	7,6-7,9 7,9	0-100 25,0	0-100 25,0	0 0	0 0	0 0	0 0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Линник И.А., Набиванец Б.И. Комплексообразование ионов металлов в природных водах // Гидробиол. журнал. 1983. Т. 19. № 3. С. 82-95.
2. Линник И.А., Набиванец Б.И. Оценка физико-химического состояния тяжелых металлов в водах Дуная // Водные ресурсы. 1993. Т. 2. С. 449-464.
3. Линник И.А., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометиздат, 1986. 272 с.
4. Линник И.А., Набиванец Б.И. Формы существования тяжелых металлов в иловых растворах как важная характеристика их подвижности в системе «вода — донные отложения» // М-лы республ. семинара. Ереван: Изд-во АН АрмССР, 1987. С. 139-143.
5. Веницианов Е.В., Кудряшова Ж.Н. // Водные ресурсы. 1980. № 2. С. 80-91.
6. Черных Н.А., Милещенко Н.З. Экотоксикологические аспекты загрязнения почв тяжелыми металлами.: М.: Агроконсалт, 1999. 200 с.
7. Заварзина А.Г., Ванифатова Н.Г., Степанов А.А. Фракционирование гуминовых кислот по относительной гидрофобности, заряду и размеру методом высаливания // Почвоведение. 2008. № 12. С. 1466-1474.
8. Лапин И.А., Красюков В.Н. Влияние гуминовых кислот на поведение тяжелых металлов в эстуариях // Океанология. 1986. Т. 26. С. 621-627.
9. Манская С.М., Дроздова Т.В. Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1995. 305 с.
10. Варшал Г.М. Формы миграции фульвокислот и металлов в природных водах // Автореф. дисс. ... д-ра хим. наук. М.: Институт геохимии и аналитической химии РАН, 1994.
11. Никаноров А.М., Жулидов А.В. Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах. СПб.: Гидрометиздат, 1991. 312 с.
12. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Мир. 1990. 325 с.
13. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв: М.: Автореф. дисс. ... д-ра биол. наук. М.: МГУ, 1973. 40 с.
14. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты. М.: Изд-во МГУ, 1974. 332 с.
15. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992. 259 с.
16. Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. Органическое вещество почв РФ. М.: Наука, 1996. 256 с.
17. Орлов Д.С., Содовников Л.К., Лазановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа, 2002. 99 с.
18. Дину М.И. Влияние функциональных особенностей гумусовых веществ на процессы комплексообразования с ионами металлов (модельные эксперименты и расчеты). Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М., 2012. 23 с.