

УДК [556.531.4:574.64](282.247.32)

*П. Н. Линник, В. А. Жежеря***ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ
«ДОННЫЕ ОТЛОЖЕНИЯ — ВОДА» ПРИ СНИЖЕНИИ
рН И ПОВЫШЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ
ФУЛЬВОКИСЛОТ**

Приведены результаты экспериментальных исследований миграции железа, марганца и алюминия в системе «донные отложения — вода» при снижении величины рН и повышении концентрации фульвокислот. Показано, что совместное воздействие этих факторов приводит к существенному усилению миграции металлов из донных отложений в контактирующую с ними воду. Обмен железом между донными отложениями и водой происходит за счет свободных (гидратированных) ионов Fe^{2+} и комплексных соединений с органическими веществами, что обусловлено процессами восстановления и комплексообразования с участием главным образом фульвокислот. Миграция марганца обусловлена, прежде всего, анаэробными условиями и снижением рН. Однако повышенные концентрации фульвокислот стали причиной появления в воде, наряду со свободными ионами Mn^{2+} , анионных комплексных соединений этого металла. Интенсивное поступление алюминия из донных отложений связано преимущественно со снижением рН в экспериментальных системах и повышением содержания фульвокислот в воде. Рассмотрены особенности распределения металлов между взвешенной и растворенной формами в водной среде под воздействием процессов окисления, адсорбции, осаждения и соосаждения, а также комплексообразования.

Ключевые слова: донные отложения, вода, миграция, железо, марганец, алюминий, взвешенные и растворенные формы, рН, фульвокислоты, анаэробные условия.

Донные отложения водоемов с замедленным водообменом являются активными накопителями разнообразных химических веществ, в том числе с выраженными токсическими свойствами [4, 5]. В силу этих причин они способствуют самоочищению водной среды, что является положительным явлением в функционировании водных экосистем. В то же время повышается уровень загрязнения донных отложений, особенно в зонах так называемого экологического риска.

В настоящее время известно, что донные отложения водоемов могут оказывать не только положительное воздействие на формирование качества водной среды, но и изменять химический состав воды, часто ухудшая его вследствие возрастания концентрации ряда химических ингредиентов, в том числе и небезопасных для развития и жизнедеятельности гидробионтов [4, 5, 12].

© Линник П. Н., Жежеря В. А., 2011

Вопросам миграции веществ в системе «донные отложения — вода» посвящена обширная литература [3—5, 12, 22, 32]. В наибольшей степени изучено влияние кислородного режима, так как в зависимости от степени насыщения воды кислородом в водном объекте происходит либо самоочищение водной среды, или вторичное ее загрязнение. Такие исследования проводились как в натуральных условиях, так и экспериментальным путем [4, 5, 7, 13, 14, 21]. Полученные результаты оказались взаимодополняемыми. В условиях достаточного насыщения воды кислородом в водоеме доминирует самоочищение. Вторичное загрязнение водной среды за счет миграции веществ из донных отложений происходит при формировании дефицита растворенного кислорода и анаэробных условий в придонном слое воды. Уровень вторичного загрязнения в значительной степени зависит от продолжительности воздействия этого фактора.

В ряде наших экспериментальных исследований по изучению миграции веществ в системе «донные отложения — вода» уделялось внимание выяснению влияния на этот процесс не только степени кислородного насыщения, но и других важных факторов, в частности таких, как снижение величины рН, повышение концентрации в воде гумусовых веществ (ГВ) и минерализации воды [6, 11, 14, 19]. Это дало возможность оценить миграционную подвижность некоторых групп органических веществ, биогенных элементов и соединений металлов при воздействии указанных факторов.

Настоящая работа посвящена изучению одновременного воздействия на миграцию металлов в системе «донные отложения — вода» таких факторов, как снижение значения рН и повышение концентрации в воде фульвокислот (ФК). Исследовались особенности миграции в таких условиях железа, марганца и алюминия — металлов, которые в наибольшей степени чувствительны к таким воздействиям и способны менять свою миграционную подвижность. ФК выбраны из тех соображений, что они являются доминирующей группой среди растворенных органических веществ (РОВ) поверхностных вод [16, 28, 31].

Материал и методика исследований. Экспериментальное моделирование проводили в стеклянных аквариумах ёмкостью по 12 дм³. В первом аквариуме находилась природная вода, отобранная из верхнего участка Каневского водохранилища. В остальные четыре аквариума вносили свежесобранные донные отложения из этого же участка водохранилища и природную воду в соотношении 1 : 10. Во втором аквариуме какие-либо дополнительные изменения условий взаимодействия воды и донных отложений не проводились, тогда как в трех остальных аквариумах значение рН воды снижали до 5,6—6,0 с помощью раствора СН₃СООН. В четвертый и пятый аквариумы, кроме того, дополнительно вносили ФК, выделенные из бурого угля (Леонардит, Венгрия)¹, из расчета 30,0 и 50,0 мг/дм³. Донные отложения, по данным гранулометрического анализа, характеризовались следующим со-

¹ Используемые ФК могут отличаться своими свойствами от ФК, содержащихся в поверхностных водах. В частности, как было нами установлено [18], они характеризуются более высокими значениями молекулярной массы составляющих их фракций, и в силу этих причин их способность к адсорбции на взвешенных частицах и к комплексообразованию может быть несколько иной, чем у ФК, выделенных из поверхностных вод.

ставом: песок ($> 0,15$ мм) — 55,6%, ил крупный (0,15—0,05 мм) — 27,2%, ил средний (0,05—0,015 мм) — 11,4%, ил мелкий (0,015—0,005 мм) — 3,8%, глина (0,005—0,0015 мм) — 2,0%. Влажность донных отложений составляла 29%, а содержание в их составе органических веществ, по данным о потерях при прокаливании, — 11,7%. Донные отложения подвергали постадийному экстрагированию с целью выделения обменной, карбонатной, оксидной, органической и остаточной фракций [37]. Затем в этих фракциях определяли содержание изучаемых металлов.

На следующий день после заполнения аквариумов на дно опускались ловушки (чашки Петри диаметром 7,0 см), в которых собиралась взвесь в течение всего эксперимента. По завершении исследований их аккуратно вынимали и образовавшуюся в них суспензию пропускали через мембранный фильтр Супрог (Чехия) с диаметром пор 0,4 мкм. В конце эксперимента собирали также пленку с водной поверхности последних трех аквариумов, которую вместе с попавшей водой фильтровали, как и суспензию взвеси из ловушек.

Эксперимент продолжался в течение 14 сут, на протяжении которых поддерживались изначально заданные условия. Пробы воды объемом 250 см^3 отбирали почти ежедневно. В контрольные дни отбора (1-й, 6-й, 10-й и 14-й день) их объем увеличивали до 750 см^3 .

Показатели рН свежееотобранных проб воды измеряли с помощью рН-метра (рН-150МИ, Россия). Концентрацию растворенного кислорода определяли в соответствии с общепринятой методикой Винклера [26]. В пробах фильтрованной воды устанавливали ее цветность по Cr-Co-шкале [26] и находили содержание растворенных алюминия, железа и марганца, используя методики фотометрического и хемилюминесцентного анализа [25, 26, 29]. В контрольные дни определяли также перманганатную окисляемость воды (метод Кубеля) [24]. Содержание исследуемых металлов в составе взвеси определяли после «мокрого сжигания» высушенных до постоянной массы при комнатной температуре мембранных фильтров со взвесью в смеси концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 (х. ч.) [1].

Концентрацию растворенных металлов в пробах воды и вытяжках из донных отложений (первые четыре фракции) измеряли после их фотохимического окисления. Для этого аликвоты проб объемом 10—20 см^3 помещали в кварцевые стаканы, доводили рН до 1,0—1,5 концентрированной H_2SO_4 (х. ч.), добавляли к ним по 2—3 капли 30%-ного раствора H_2O_2 и облучали ртутно-кварцевой лампой ДРТ-1000 в течение 2,0—2,5 ч. Содержание металлов в составе остаточной фракции донных отложений определяли после ее гидротермальной обработки в растворе КОН (8,0 моль/ дм^3) при 150°C в течение 5 ч [37]. После этого полученный раствор подкисляли до рН 1,0 концентрированной HCl (х. ч.).

В пробах воды из пятого аквариума, кроме того, исследовали распределение металлов среди комплексных соединений с РОВ различной химической природы. Разделение РОВ на кислотную, основную и нейтральную группы достигалось путем последовательного пропускания фильтратов воды через

колонки с целлюлозными ионитами ДЭАЭ (диэтиламиноэтилцеллюлоза) и КМ (карбоксиметилцеллюлоза).

Молекулярно-массовое распределение комплексных соединений Al(III) с РОВ анионной группы как доминирующей в поверхностных водах и в наших экспериментальных системах изучали методом гель-хроматографии с использованием стеклянной колонки, заполненной гелем Toyopearl HW-50F (Япония). Схема проведения хроматографических исследований подробно изложена в работе [17].

Результаты исследований и их обсуждение

Данные о содержании металлов в отдельных фракциях донных отложений, использованных в экспериментальных исследованиях, свидетельствуют о различном их распределении (рис. 1). Большая часть железа была обнаружена в оксидной, органической и остаточной фракциях. Наибольшее количество марганца (около 80%) находилось в карбонатной и оксидной фракциях, а алюминия (также почти 80%) — в остаточной фракции, что согласуется с литературными данными [27, 32, 34, 37]. Преобладание Al(III) в остаточной фракции донных отложений обусловлено его вхождением в кристаллические решетки различных минералов.

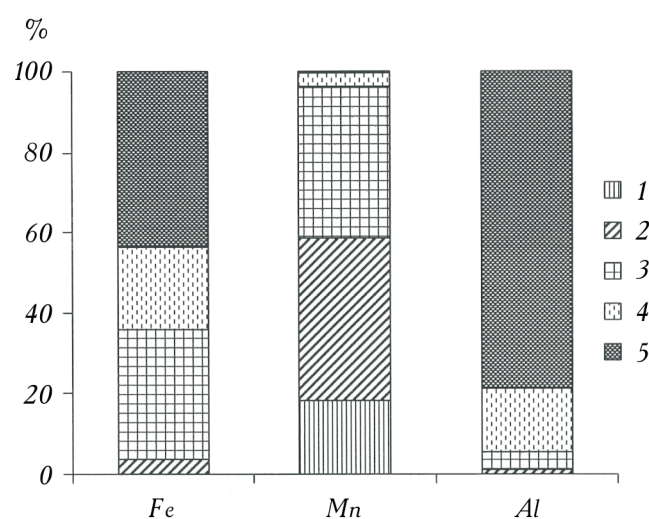
Интенсивность миграции металлов из донных отложений в контактирующую с ними воду в природных поверхностных водоемах зависит от проявления множества факторов. Важнейшим из них является кислородный режим, ухудшение которого нередко сопровождается усилением миграционной подвижности веществ и их переходом из твердой фазы в жидкую.

Наиболее чувствительным к изменениям кислородного режима водоемов и водотоков является марганец, о чем нами неоднократно сообщалось ранее [7, 13]. При возникновении дефицита растворенного кислорода и формирования анаэробных условий на границе раздела фаз марганец переходит в воду в значительном количестве. Его концентрация повышается в 25—50 раз. Уменьшение содержания растворенного O₂ в воде является важнейшей предпосылкой миграции марганца из донных отложений. Однако при одновременном снижении не только содержания кислорода, но и pH придонной воды этот процесс существенно усиливается.

Миграция алюминия из донных отложений наблюдается в наибольшей степени при снижении величины pH воды в придонном слое, о чем свидетельствуют данные натурных и экспериментальных исследований. Например, в воде озер Скандинавии и Северной Америки концентрация растворенного алюминия при pH 6,0—7,8 не превышает 50 мкг/дм³, а при pH 4,1—5,3 она составляет уже свыше 600 мкг/дм³ [6, 8, 35].

Железо также характеризуется значительной миграционной подвижностью при уменьшении содержания растворенного кислорода и pH воды, контактирующей с донными отложениями. Считается, что эти факторы играют ключевую роль в его обмене, в частности в зимний подледный период, так как происходит накопление восстановленного железа в поровой воде в

виде ионов Fe^{2+} , обладающих высокой миграционной способностью [3, 4, 11]. В то же время часть железа может находиться в составе комплексных соединений, и его переход, как и многих других металлов, из донных отложений в воду лимитируется, поскольку зависит от интенсивности миграции органических веществ, с которыми оно связано в комплексы [32]. Возрастающие концентрации органических веществ в воде, контактирующей с донными отложениями, также усиливает поступление железа из последних вследствие комплексообразования и извлечения его за счет этого из твердых субстратов. Особенно если образуются комплексные соединения с относительно невысокой молекулярной массой.

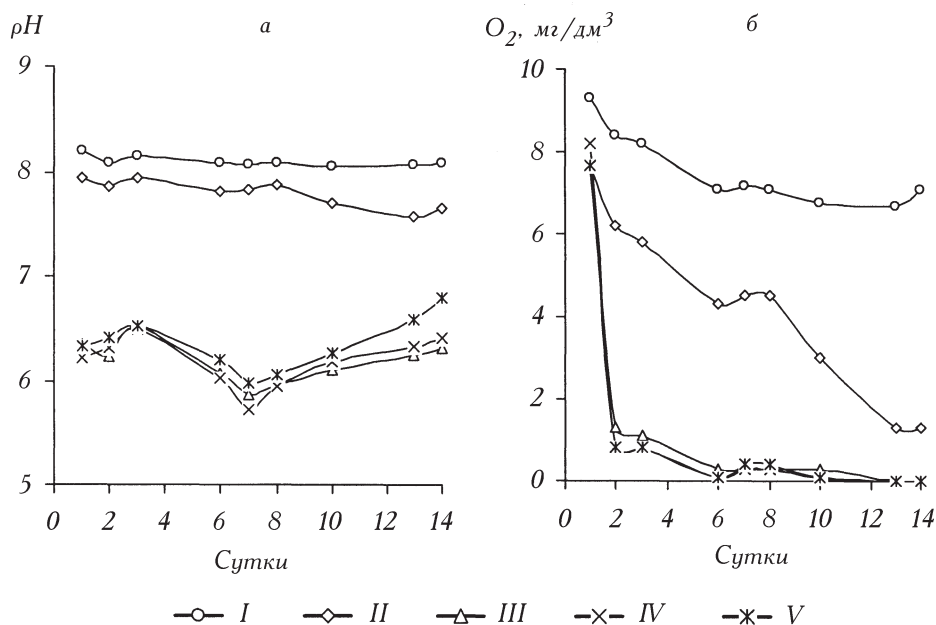


1. Фракционное распределение железа, марганца и алюминия в донных отложениях, использованных в экспериментальных исследованиях: 1 — обменная; 2 — карбонатная; 3 — оксидная; 4 — органическая; 5 — остаточная фракции.

Приведенные данные убеждают в том, что перечисленные факторы играют немаловажную роль в миграции исследованных металлов в системе «донные отложения — вода». Поэтому наше внимание было сконцентрировано на изучении их совместного воздействия.

Ниже (рис. 2) приведены данные об изменениях величины pH и концентрации растворенного кислорода в воде экспериментальных систем. В природной воде в отсутствие ее контакта с донными отложениями эти показатели не претерпевали существенных изменений в ходе эксперимента. При взаимодействии с донными отложениями величина pH воды снижалась незначительно, а содержание O_2 с каждым днем заметно уменьшалось, что обусловлено его расходом на окисление веществ как в воде, так и в донных отложениях, а также и тех, что мигрируют из состава последних. К концу эксперимента концентрация растворенного кислорода во второй экспериментальной системе не превышала $1,3 \text{ мг/дм}^3$ (примерно 15,0% насыщения). Во всех остальных системах значение pH изначально поддерживалось на уровне 5,7—6,2², а содержание O_2 уже через двое суток эксперимента резко снизилось и в дальнейшем не превышало $0,0$ — $0,8 \text{ мг/дм}^3$. Возникшие

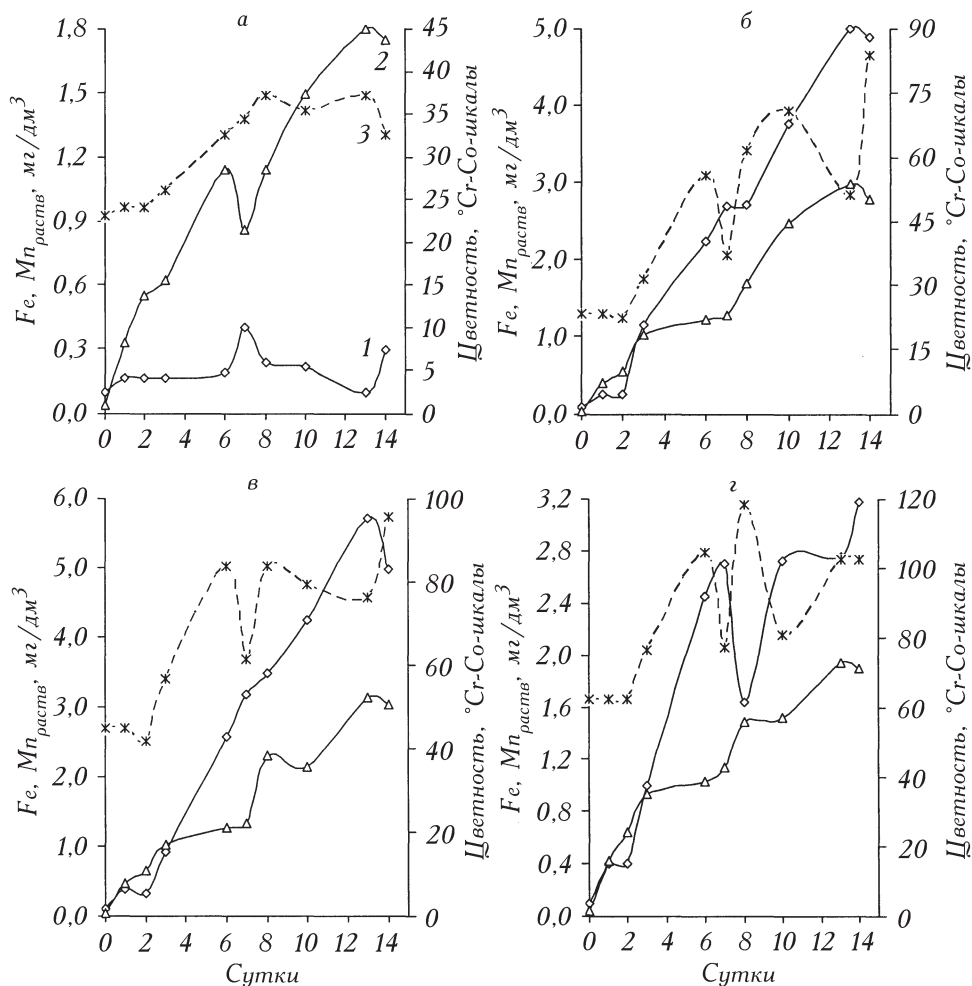
² Заданное значение pH трудно было стабилизировать из-за постоянного его изменения вследствие процессов, происходивших в системе «донные отложения — вода».



2. Изменение величины рН (а) и концентрации растворенного кислорода (б) в воде экспериментальных систем после ее взаимодействия с донными отложениями (ДО). Здесь и на рис. 9: I — природная вода; II — природная вода + ДО; III — природная вода + ДО, рН \approx 6,0; IV — природная вода + ДО + ФК (30,0 мг/дм³), рН \approx 6,0; V — природная вода + ДО + ФК (50,0 мг/дм³), рН \approx 6,0.

условия в значительной степени влияли на миграционную подвижность металлов и их переход из донных отложений в воду.

Растворенные формы металлов. Из исследованных металлов железо выделялось из донных отложений и переходило в воду в наибольших количествах (рис. 3). Исключением является первая экспериментальная система (см. рис. 3, а), где не проводилось искусственное снижение величины рН. В этой системе заметной миграции растворенного железа не наблюдалось, хотя содержание растворенного кислорода к концу эксперимента было довольно низким и сформировался его дефицит (см. рис. 2, кривая II). В то же время концентрация растворенного марганца в указанной системе резко возрастала по мере снижения содержания O_2 . Полученные данные убеждают в том, что дефицит кислорода в придонном слое воды способствует увеличению миграции марганца из донных отложений и в меньшей степени влияет на миграцию железа. Это обусловлено рядом обстоятельств. Во-первых, Fe(III) при формировании анаэробных условий в донных отложениях восстанавливается медленнее, чем Mn(IV) [2, 30]. Поэтому и скорость его поступления из них в контактирующую воду ниже. Во-вторых, часть железа, как уже было отмечено, может находиться в поровой воде в составе комплексных соединений с природными органическими лигандами, миграционная подвижность которых ниже, чем свободных ионов. Она зависит в значительной степени от молекулярной массы органических комплексов [12]. Вне всякого сомнения, наибольшую способность к обмену имеют комплексные сое-



3. Изменение концентрации растворенного железа (1), растворенного марганца (2) и цветности воды (3) в экспериментальных системах после ее взаимодействия с донными отложениями (ДО). Здесь и на рис. 4: *a* — вода + ДО; *б* — вода + ДО, pH ≈ 6,0; *в* — вода + ДО + ФК (30,0 мг/дм³), pH ≈ 6,0; *г* — вода + ДО + ФК (50,0 мг/дм³), pH ≈ 6,0.

динения с относительно невысокой молекулярной массой (< 1—2 кДа), что не противоречит закону о молекулярной (ионной) диффузии веществ. Это подтверждается в значительной степени результатами натурных и экспериментальных исследований [14, 15].

Снижение величины pH в следующих трех системах оказалось весомым фактором усиления миграции из донных отложений как железа, так и марганца. Максимальная их концентрация в воде увеличилась соответственно до 3,2—6,0 и 1,8—3,0 мг/дм³. В условиях дефицита O₂ и при одновременном снижении значения pH миграция марганца существенно усиливалась. По-видимому, это касается и железа.

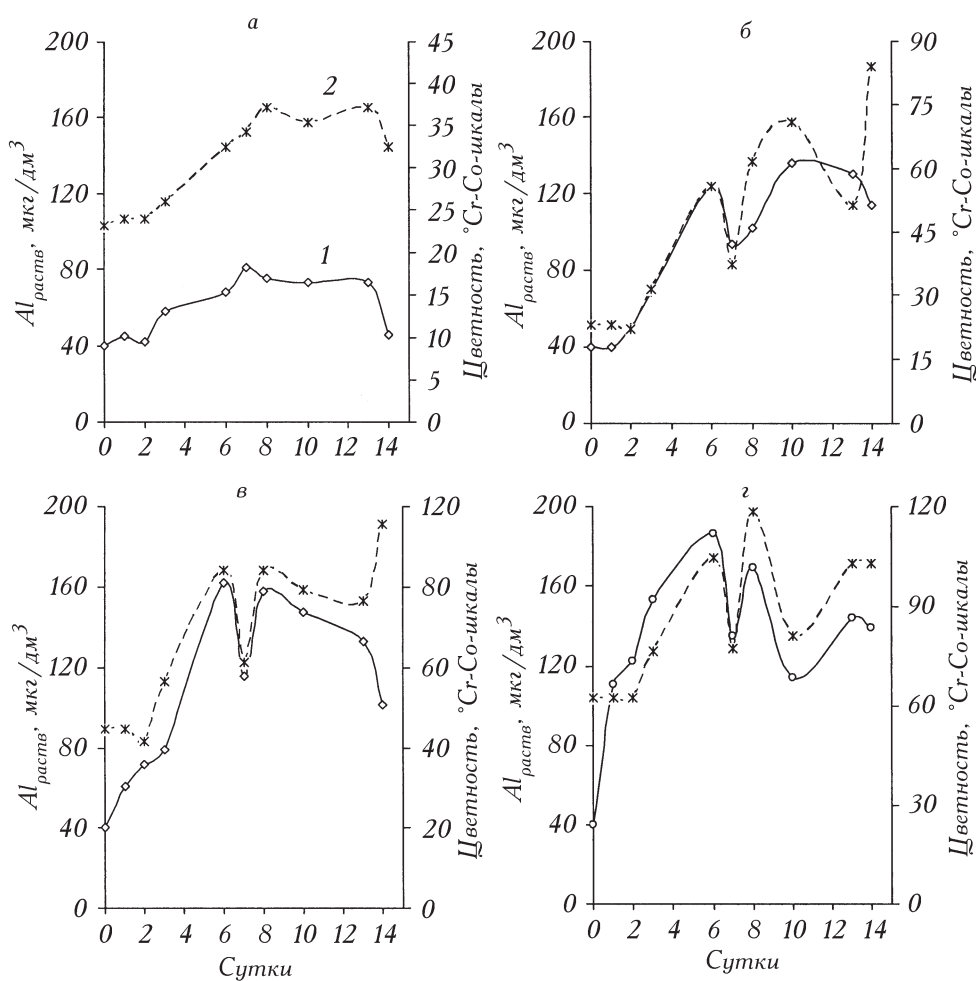
В восстановительной среде и при низких величинах рН происходит растворение оксидов железа. За счет этого значительная его часть накапливается в поровом растворе не только в составе комплексных соединений с РОВ, но и в виде свободных ионов (вероятно, Fe^{2+}), благодаря чему усиливается переход в растворенном виде в воду, контактирующую с донными отложениями.

Увеличение цветности воды, по-видимому, также способствует повышению концентрации растворенного железа в воде вследствие образования довольно прочных комплексных соединений с ГВ, в частности с ФК [9, 20]. Цветность в наших экспериментальных системах была обусловлена наличием именно ФК, что и позволяет утверждать это. Однако установить здесь четко выраженную связь трудно, поскольку накладывается несколько факторов, влияющих на миграцию этого металла. Рост концентрации марганца, по всей видимости, в меньшей степени связан с увеличением цветности воды, что обусловлено его слабо выраженными комплексообразующими свойствами [20]. Тем не менее, как будет показано ниже, часть растворенного марганца оказалась в составе комплексов именно с анионной фракцией РОВ, в которой доминирующее положение занимают ГВ. Следовательно, эти данные свидетельствуют о связывании ионов Mn^{2+} фульвокислотами.

Содержание растворенного алюминия ($\text{Al}_{\text{раств}}$) в воде экспериментальных систем характеризуется намного меньшими величинами, чем железа и марганца (рис. 4). В первой экспериментальной системе концентрация $\text{Al}_{\text{раств}}$ была наименьшей, поскольку величина рН воды снизилась незначительно, а дефицит растворенного кислорода, наметившийся к концу эксперимента, практически не влиял на миграционную подвижность этого металла. Эти данные согласуются с результатами ранее проведенных нами исследований [6]. Содержание $\text{Al}_{\text{раств}}$ повысилось всего лишь в 1,6—1,8 раза. В остальных системах миграция алюминия из донных отложений оказалась заметней, причем увеличение его концентрации происходило синхронно с повышением цветности воды. Это говорит о том, что снижение рН воды оказалось одним из важнейших факторов усиления миграции $\text{Al}(\text{III})$ из донных отложений. Однако определенную роль сыграло также повышение содержания в воде ФК, благодаря чему происходило связывание $\text{Al}(\text{III})$ в комплексы и его извлечение из донных отложений. Ранее проведенные исследования показали, что $\text{Al}(\text{III})$ активно образует комплексные соединения с ФК именно в слабокислой среде [18].

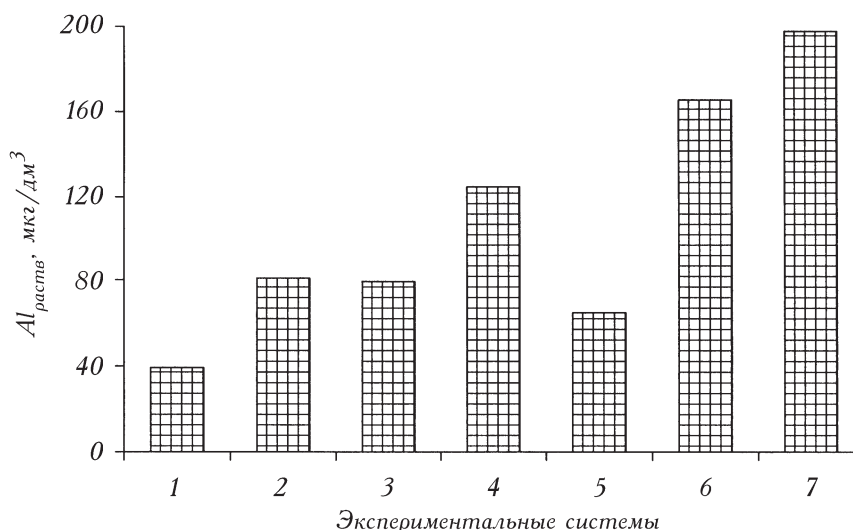
Для сравнительной оценки роли отдельных факторов в миграции алюминия из донных отложений в контактирующую с ними природную воду нами приведены максимальные величины его концентрации в воде экспериментальных систем, обнаруженные в течение экспериментов (рис. 5). Здесь учтены также результаты ранее проведенных исследований [6], в том числе и неопубликованные³.

³ Они касаются изучения влияния ФК на миграцию $\text{Al}(\text{III})$ в системе «донные отложения — вода» при обычных значениях рН (7,6—7,8), мало отличающихся от величин, характерных для природных поверхностных водоемов.



4. Изменение концентрации растворенного алюминия (1) и цветности воды (2) в экспериментальных системах после ее взаимодействия с донными отложениями.

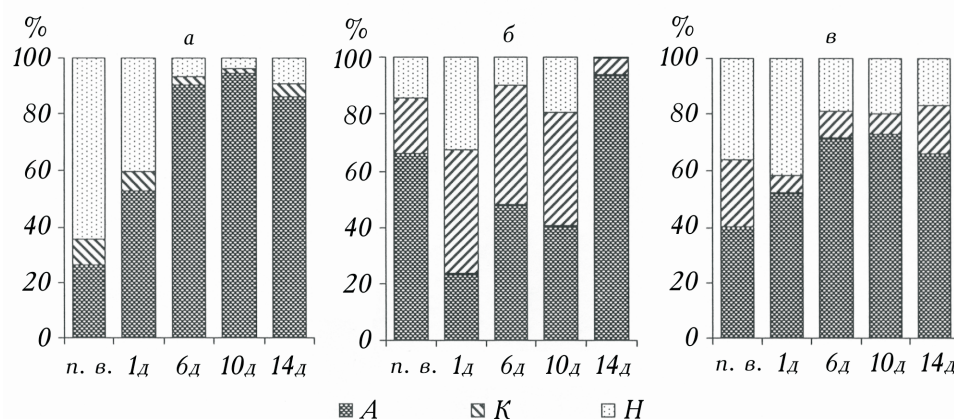
Приведенные данные показывают, что наибольшее влияние на миграцию $Al_{\text{раств}}$ из донных отложений оказывает совокупное воздействие снижения pH природной воды и повышения концентрации в ней ФК. Характерно, что в нейтральной и слабощелочной среде миграция растворенного алюминия в присутствии ФК была даже меньшей, чем в аэробных или анаэробных условиях, но в отсутствие дополнительного внесения в воду ФК. Вполне возможно, что такое явление обусловлено коагуляцией соединений алюминия и седиментацией части ФК, особенно высокомолекулярной их составляющей, вместе с коагулировавшими частицами. Тем не менее, в слабокислой среде и в присутствии ФК концентрации $Al_{\text{раств}}$ в воде увеличилась примерно в 5 раз, достигнув почти $200 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, и оказалась выше, чем в отсутствие ФК.



5. Максимальные величины концентрации $Al_{\text{раств}}$ в воде экспериментальных систем после ее взаимодействия с донными отложениями (ДО) под влиянием различных факторов: 1 — исходная природная вода; 2 — природная вода + ДО (аэробные условия; pH 7,82, O_2 — 4,3 мг/дм³); 3 — природная вода + ДО (анаэробные условия; pH 7,76, O_2 — 1,3 мг/дм³); 4 — природная вода + ДО (анаэробные условия; pH 6,06, O_2 — 0,3 мг/дм³); 5 — природная вода + ДО + 30,0 мг ФК/дм³ (аэробные условия; pH 7,85, O_2 — 7,3 мг/дм³); 6 — природная вода + ДО + 30,0 мг ФК/дм³ (анаэробные условия; pH 6,02, O_2 — 0,1 мг/дм³); 7 — природная вода + ДО + 50,0 мг ФК/дм³ (анаэробные условия; pH 6,15, O_2 — 0,1 мг/дм³).

Анализ содержания металлов в составе кислотной (преимущественно ГВ), основной (главным образом белковоподобные вещества) и нейтральной (в основном углеводы) фракций РОВ показал, что в исходной природной воде доля анионных комплексов металлов составляла 26—66% суммарного содержания их растворенных форм (рис. 6). При этом анионная составляющая комплексных соединений марганца оказалась наибольшей, хотя известно, что этот металл не очень активно связывается в комплексы с РОВ в поверхностных водах. После взаимодействия воды и донных отложений доля анионных комплексов железа и алюминия существенно повысилась, чего нельзя сказать о марганце. Значительные количества последнего обнаружены в составе основной группы РОВ. Но это не дает основания считать, что весь марганец находился именно в виде катионных комплексов. Вероятней всего, подавляющая его часть была представлена свободными (гидратированными) ионами Mn^{2+} , которые в процессе разделения на колонках с целлюлозными ионитами попадают в эту фракцию РОВ, так как имеют положительный заряд, а разделение веществ происходит именно с учетом знака их заряда. Лишь к концу эксперимента практически весь растворенный марганец находился в составе анионной фракции РОВ, то есть был связан в комплексы с ГВ, прежде всего с ФК.

Для марганца и алюминия характерно также нахождение в составе нейтральных комплексов, доля которых достигала соответственно 0,5—33,0 и



6. Распределение растворенных железа (а), марганца (б) и алюминия (в) среди комплексных соединений с РОВ в экспериментальной системе «вода + донные отложения + ФК (50,0 мг/дм³), рН ≈ 6,0»: п. в. — природная вода до начала эксперимента; 1д, 6д, 10д, 14д — природная вода после взаимодействия с донными отложениями соответственно через 1, 6, 10 и 14 сут эксперимента; А, К, Н — анионные, катионные и нейтральные комплексы металлов с РОВ.

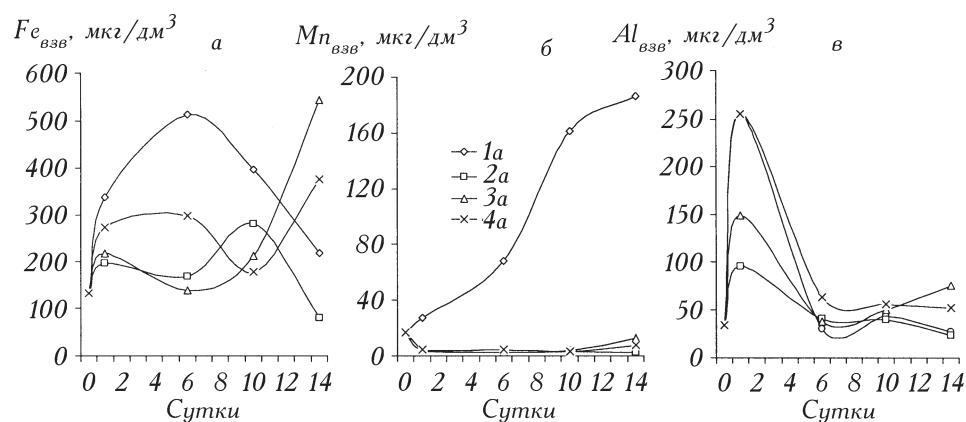
17,0—41,4% их растворенных форм. При этом в воде через сутки эксперимента доля этих же комплексов металлов была максимальной — от 33,0 до 41,4%.

Катионные комплексы металлов, если учитывать результаты распределения алюминия и железа, составляют незначительную часть в общем балансе их комплексных соединений. Больше всего они характерны для алюминия (см. рис. 6).

Анализ результатов молекулярно-массового распределения комплексов Al(III) с органическими веществами анионной фракции РОВ показал, что на протяжении всего эксперимента доминировали соединения с молекулярной массой, не превышающей 2,0 кДа. Их доля в общей сумме анионных комплексов составляла около 70%. С одной стороны, это может свидетельствовать о преобладающем поступлении алюминия из донных отложений в их составе, а с другой — о том, что высокомолекулярные комплексы постоянно сорбировались мелкодисперсной взвесью и осаждались вместе с ней на дно. Седиментация высокомолекулярных фульватных комплексов Al(III) возможна также вследствие агрегации ФК при нейтрализации их заряда в условиях повышенного содержания солей в воде после ее взаимодействия с донными отложениями.

Полученные данные убеждают в том, что комплексообразование с ГВ, в частности с ФК, играет определенную роль в миграции металлов и их обмене между донными отложениями и водой. Это обусловлено, с одной стороны, их доминированием в составе РОВ, а с другой — их важными комплексообразующими свойствами.

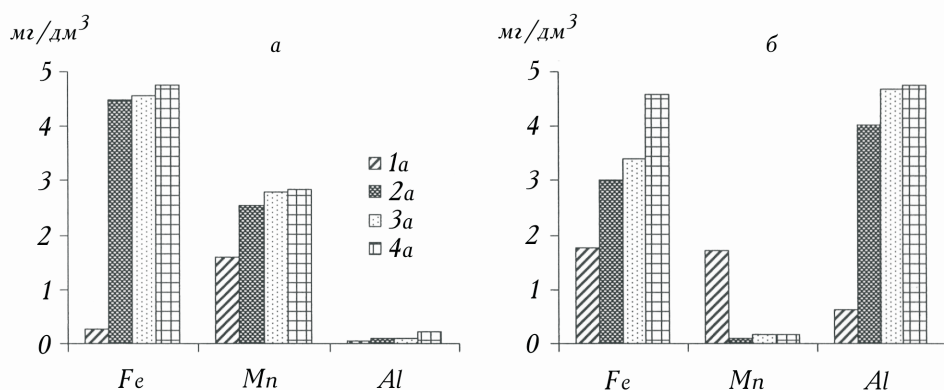
Взвешенные формы металлов. Если сопоставить концентрации металлов в составе взвешенных веществ, находящихся лишь в воде (рис. 7), с их со-



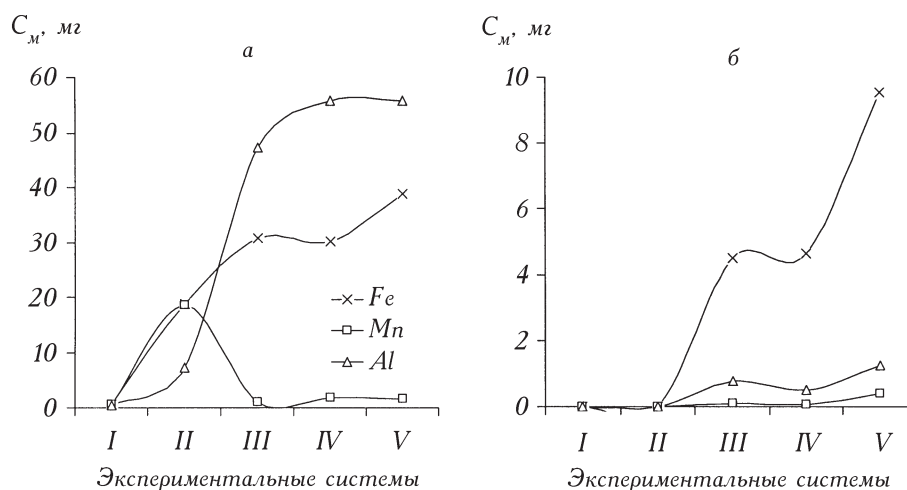
7. Изменение концентрации взвешенных форм металлов (*a* — $\text{Fe}_{\text{взв}}$; *b* — $\text{Mn}_{\text{взв}}$; *c* — $\text{Al}_{\text{взв}}$) в воде экспериментальных систем после ее взаимодействия с донными отложениями (ДО). Здесь и на рис. 8: *1a* — вода + ДО; *2a* — вода + ДО, $\text{pH} \approx 6,0$; *3a* — вода + ДО + ФК ($30,0 \text{ мг/дм}^3$), $\text{pH} \approx 6,0$; *4a* — вода + ДО + ФК ($50,0 \text{ мг/дм}^3$), $\text{pH} \approx 6,0$.

держанием в растворенном виде (см. рис. 3 и 4), то можно убедиться в доминировании растворенных форм. Однако анализ взвесей, содержащихся в ловушках, а также в поверхностной пленке, образовавшейся в экспериментальных системах, показал, что суммарное содержание металлов в этих субстратах и не седиментировавшей из воды взвеси в ряде случаев оказалось несоизмеримо большим, чем их концентрации в воде в растворенном состоянии (рис. 8). Это касается прежде всего алюминия, который был обнаружен преимущественно во взвешенном состоянии. Железо примерно поровну находилось в растворенном виде и во взвеси. Марганец, в отличие от этих двух металлов, преобладал в растворе в тех экспериментальных системах, где снижалось значение pH и дополнительно вносились ФК. Однако в системе, где находились вода и донные отложения и не проводились какие-либо дополнительные воздействия, он распределился примерно поровну между растворенной и взвешенной формами.

Как следует из приведенных данных, железо в экспериментальных системах находилось как в растворенном состоянии, так и в составе взвешенных веществ, седиментировавших в ловушках. Это позволяет утверждать, что в его поведении важную роль играют как комплексообразование с участием РОВ, так и образование оксидов вследствие окисления Fe^{2+} . Определяющую роль в связывании железа имели ФК. На этом нами акцентировалось внимание ранее. Если учесть, что железо образует с ФК достаточно прочные комплексы, то это является важнейшим условием его нахождения в растворенном состоянии. Известно также, что Fe(II) в составе фульватных комплексов не подвергается реакциям окисления и гидролиза [10, 23, 38]. Некоторая часть железа могла поступать из донных отложений в виде ионов Fe^{2+} , так как в восстановительной среде происходило растворение его оксидов, входящих в состав донных отложений. Окисление и гидролиз поступившего в такой форме железа в воде способствовали образованию частиц оксидов и гидроксидов, которые, по мере их агрегации, седиментировали на дно аквариумов (в нашем случае собирались в ловушках, рис. 9, *a*). Важно



8. Содержание растворенных (а) и взвешенных (взвесь в воде + взвесь в ловушках + взвесь поверхностной пленки) (б) форм металлов в экспериментальных системах после завершения эксперимента (14-е сутки).



9. Суммарное содержание металлов (C_m) в составе взвешенных веществ, содержащихся в ловушках, в пересчете на всю поверхность дна аквариумов (а), и в поверхностной пленке (б) по завершению эксперимента (14-е сутки). Масса взвесей, осевших на поверхность дна в течение всего эксперимента, и в поверхностной пленке экспериментальных систем, мг: I — 24,3 и 0,0; II — 236,0 и 0,0; III — 237,0 и 3,8; IV — 264,0 и 3,6; V — 261,0 и 211,0.

также отметить, что в окислительных условиях Fe(II), в отличие от Mn(II), окисляется быстрее [33, 36]. Можно предполагать, что значительная часть кислорода расходовалась на окисление именно Fe(II). Поэтому его окисление происходило в первую очередь, а на окисление марганца кислорода попросту не хватало.

В поверхностной пленке обнаружено главным образом железо (см. рис. 9, б), что свидетельствует об активном его окислении также в поверхностном слое воды с участием атмосферного кислорода.

Характерно, что окисление $Mn(II)$ и образование соответствующих оксидов этого металла происходило лишь во второй экспериментальной системе (см. рис. 9, *a*), где концентрация кислорода снижалась постепенно к концу эксперимента. В ловушке этой системы и был обнаружен марганец в составе взвешенных частиц. В ловушках остальных систем взвешенный марганец находился в следовых количествах, что является подтверждением отсутствия заметного окисления $Mn(II)$. И это понятно, поскольку в указанных системах в самом начале исследований сформировался дефицит растворенного кислорода, продолжающийся до конца эксперимента (см. рис. 2). Не происходило заметного окисления $Mn(II)$ и в поверхностной пленке, о чем свидетельствуют его следовые количества.

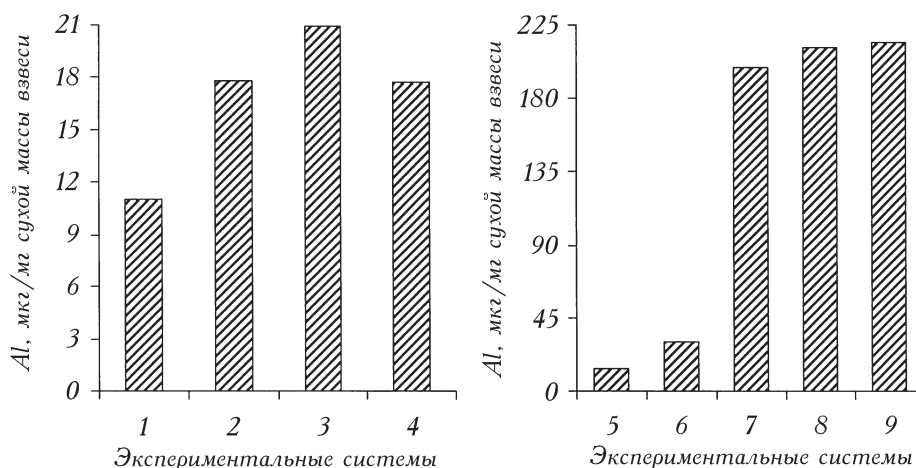
Наибольшее количество взвешенного алюминия обнаружено во взвесах ловушек, извлеченных из третьей, четвертой и пятой экспериментальных систем (см. рис. 9, *a*). Причем оно намного больше, чем количество взвешенного железа. Мы полагаем, что соединения $Al(III)$ активно сорбировались мельчайшими частицами оксидов и гидроксидов железа и вместе с ними осаждались на дно аквариумов. При этом адсорбции могли подвергаться также и высокомолекулярные комплексы $Al(III)$, образовавшиеся с участием ФК. Агрегация ФК вследствие нейтрализации их заряда при увеличении концентрации солей в воде, контактирующей с донными отложениями, приводит к седиментации, прежде всего, высокомолекулярных их составляющих, а с ними алюминия и других связанных металлов. Нельзя недоучитывать в этом также важной роли соосаждения («захвата» соединений алюминия седиментирующими частицами оксидов и гидроксидов железа) [23]. В поверхностной пленке, по сравнению со взвесями ловушек, алюминий обнаружен в небольших количествах, что свидетельствует о преимущественной его седиментации на дно.

Как отмечалось выше, снижение pH воды, контактирующей с донными отложениями, играет определяющую роль в поступлении алюминия из последних. Нами рассчитано количество $Al(III)$, приходящееся на 1 мг взвеси, которая седиментировала на дно аквариумов в различных условиях проведения экспериментальных исследований (рис. 10). Оказалось, что при снижении pH это количество существенно выше (более чем на порядок величин, см. рис. 10, экспериментальные системы 7—9), чем в условиях, когда величины pH были близкими к естественным, характерным для поверхностных вод (см. рис. 10, экспериментальные системы 1—4). При этом масса взвесей в отдельных экспериментальных системах отличалась незначительно.

Таким образом, полученные данные указывают на то, что объективная оценка миграции металлов из донных отложений в воду под воздействием различных факторов может быть в том случае, если учитывается взвешенная составляющая и ее роль в миграционном процессе.

Заключение

Результаты экспериментальных исследований позволили установить, что pH воды и повышенное содержание в ней фульвокислот оказывают существенное



10. Содержание алюминия в составе взвешенных веществ ловушек через 14 сут эксперимента: 1, 5 — природная вода; 2, 6 — природная вода + ДО (без искусственного снижения pH); 3 — природная вода + ДО + 15,0 мг ФК/дм³ (без снижения pH); 4, 8 — природная вода + ДО + 30,0 мг ФК/дм³ соответственно без снижения и со снижением pH ($\approx 6,0$); 7 — природная вода + ДО (pH $\approx 6,0$); 9 — природная вода + ДО + 50,0 мг ФК/дм³ (pH $\approx 6,0$).

воздействие на миграцию железа, марганца и алюминия из донных отложений в контактирующую с ними воду. При одновременном воздействии этих факторов в воде экспериментальных систем резко снижается концентрация растворенного кислорода и формируются анаэробные условия.

Миграция железа значительно усиливается, по крайней мере, по двум важным причинам. Во-первых, в слабоокислой среде и при длительном дефиците растворенного кислорода формируется восстановительная обстановка, способствующая восстановлению Fe(III) до Fe(II) и растворению оксидной фракции донных отложений. Поэтому не исключено, что определенная часть железа в поровых растворах находится в виде так называемых свободных ионов Fe²⁺. Во-вторых, известно, что железо активно связывается в комплексы с гумусовыми веществами, вследствие чего часть его может быть представлена органическими комплексными соединениями с различной молекулярной массой. Миграция этих форм железа из донных отложений существенно различается. Наиболее склонны к миграции свободные (гидратированные) ионы Fe²⁺, а миграционная способность комплексных соединений железа с природными органическими лигандами в значительной степени зависит от их молекулярной массы. Наиболее подвижны и склонны к обмену соединения с относительно невысокой молекулярной массой, не превышающей 1,0—2,0 кДа.

Оказалось, что мигрировавшее из донных отложений железо примерно поровну распределялось между растворенной и взвешенной формами. Растворенные его соединения представлены комплексами с органическими веществами, прежде всего с фульвокислотами как доминирующей группой в их составе. Однако значительная часть железа оказалась в составе взвешенных веществ, содержащихся в ловушках и в поверхностной пленке, что свидетельствует об обра-

зовании мелких частиц оксидов и гидроксидов, впоследствии агрегировавших и седиментировавших. Следовательно, в экспериментальных системах происходило постоянное окисление Fe(II) до Fe(III), что служит косвенным доказательством поступления первого (по крайней мере, некоторой его части) из донных отложений в виде свободных ионов Fe²⁺. Восстановление железа в донных отложениях происходит медленнее, чем марганца, а окисление в воде, наоборот, быстрее. Поэтому растворенный кислород расходовался в первую очередь на окисление Fe(II), а на окисление Mn(II) его попросту не хватало. Образовавшиеся оксиды и гидроксиды железа служат активными сорбентами многих веществ и в процессе своей седиментации способствуют их осаждению и соосаждению.

В отличие от железа, подавляющая часть растворенного марганца в воде экспериментальных систем с низкими значениями pH и повышенным содержанием фульвокислот оказалась в растворенном состоянии. С одной стороны, этому способствовали анаэробные условия, препятствующие окислению свободных ионов Mn²⁺, в виде которых этот металл чаще всего мигрирует из донных отложений. В поровых растворах марганец находится главным образом в этой форме (90—95%), что и предопределяет его высокую миграционную подвижность и способность к обмену. Из-за постоянного и длительного дефицита кислорода его окисление не наблюдалось ни в водной толще, ни в поверхностной пленке. С другой стороны, определенная часть растворенного марганца была обнаружена в составе комплексных соединений с органическими веществами анионной группы, то есть с гумусовыми веществами. Следовательно, имело место комплексобразование, хотя известно, что марганец менее активно связывается в комплексы, в отличие от многих других металлов, включая железо. Нахождение его в составе комплексных соединений следует рассматривать как важный фактор стабилизации в растворе.

Алюминий, в отличие от первых двух металлов, был обнаружен преимущественно в составе взвешенных веществ, находящихся в ловушках. Растворенная его часть была совсем незначительной. И это очень часто является причиной недооценки его миграции из донных отложений в контактирующую с ними воду. Действительно, концентрация растворенного алюминия увеличилась всего лишь примерно в 5 раз по сравнению с его содержанием в воде до начала эксперимента (из 40,0 до 190,0 мкг/дм³). Причем большая часть растворенного алюминия содержалась в составе комплексов с анионной группой органических веществ, в которой преобладали гумусовые кислоты. Высокое содержание взвешенного алюминия явилось подтверждением весьма активной его миграции из донных отложений в условиях снижения величины pH воды и повышения содержания в ней фульвокислот. Переход алюминия во взвешенное состояние происходил, вероятней всего, вследствие его адсорбции на поверхности мелкодисперсных частиц оксидов и гидроксидов железа, а также путем соосаждения в процессе их седиментации. Не исключено, что даже высокомолекулярные фульватные комплексы алюминия подвергались подобной трансформации.

**

Наведено результати експериментальних досліджень міграції феруму, мангану і алюмінію в системі «донні відклади — вода» при зниженні pH і підвищенні концентрації фульвокислот. Показано, що за сумісної дії цих чинників міграція металів із донних відкладів у воду, що з ними контактує, істотно посилюється. Обмін ферумом

між донними відкладами і водою відбувається за рахунок вільних (гідратованих) іонів Fe^{2+} і комплексних сполук з органічними речовинами, що зумовлено процесами відновлення та комплексоутворення за участю фульвокислот. Міграція мангану зумовлена, насамперед, анаеробними умовами та зниженням рН. Однак підвищені концентрації фульвокислот стали причиною появи у воді поряд з вільними іонами Mn^{2+} аніонних комплексних сполук цього металу. Інтенсивне надходження алюмінію з донних відкладів викликане переважно зниженням рН в експериментальних системах і підвищенням вмісту фульвокислот у воді. Розглянуто особливості розподілу металів між розчинною та завислою формами у водному середовищі за дії процесів окиснення, адсорбції, осадження і співосадження та комплексоутворення.

**

Results of experimental studies of iron, manganese and aluminium migration in the system «bottom sediments — water» at decrease in value of pH and increase of concentration of fulvic acids are given. It is shown that compatible influence of these factors leads to essential strengthening of metal migration from the bottom sediments to contacting water. The exchange of iron between the bottom sediments and water occurs due to free (hydrated) ions Fe^{2+} and complex compounds with organic substances that is caused by processes of reduction and complexation with participation mainly of fulvic acids. Migration of manganese is caused, first of all, by anaerobic conditions and decrease of pH. However the increased concentration of fulvic acids became the reason of occurrence in water along with free ions Mn^{2+} the anionic complex compounds of this metal. Intensive migration of aluminium from the bottom sediments is connected mainly with decrease of pH and increase of the concentration of fulvic acids in water of experimental systems. Features of metal distribution between the suspended and dissolved forms in the aquatic environment under influence of oxidation, adsorption, precipitation and coprecipitation as well complexation are considered.

**

1. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии Пер. с англ. / Под ред. А. И. Бусева и Н. В. Трофимова. — М.: Химия, 1984. — 432 с.
2. Волков И.И., Севастьянов И.И. Перераспределение химических элементов в диагенезе осадков Черного моря // Геохимия осадочных пород и руд. — М.: Наука, 1968. — С. 134—182.
3. Денисова А.И., Нахшина Е.П. Процессы обмена биоэлементов в системе вода — донные отложения в водохранилищах днепровского каскада // Взаимодействие между водой и седиментами в озерах и водохранилищах. — Л.: Наука, 1984. — С. 106—114.
4. Денисова А.И., Нахшина Е.П., Новиков Б.И., Рябов А.К. Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды. — Киев: Наук. думка, 1987. — 164 с.
5. Денисова А.И., Тимченко В.М., Нахшина Е.П. и др. Гидрология и гидрохимия Днестра и его водохранилищ. — Киев: Наук. думка, 1989. — 216 с.
6. Жежеря В.А., Линник П.М. Експериментальне дослідження міграції алюмінію з донних відкладів залежно від концентрації розчиненого кисню і величини рН води // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб. — К.: Обрії, 2010. — Т. 2(19). — С. 129—137.
7. Журавлева Л.А., Линник П.Н. Факторы формирования экстремальных ситуаций в гидрохимическом режиме Днепровско-Бугского лимана // Гидробиол. журн. — 1989. — Т. 25, № 3. — С. 69—73.

8. Заиков Г.Е., Маслов С.А., Рубайло В.Л. Кислотные дожди и окружающая среда. — М.: Химия, 1991. — 144 с.
9. Инцкирвели Л.Н. Исследование и определение форм железа в природных водах: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — М., 1975. — 31 с.
10. Крайнов С.Р., Швец В.М. Основы геохимии подземных вод. — М.: Наука, 1980. — 285 с.
11. Линник П.М., Морозова А.О. Десорбція сполук азоту, фосфору і заліза з донних відкладів за дії різних чинників // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія: Наук. зб. — К.: Обрії, 2006. — Т. 10. — С. 73—81.
12. Линник П.Н. Донные отложения водоемов как потенциальный источник вторичного загрязнения водной среды соединениями тяжелых металлов // Гидробиол. журн. — 1999. — Т. 35, № 2. — С. 97—109.
13. Линник П.Н. Причины ухудшения качества воды в Киевском и Каневском водохранилищах // Химия и технология воды. — 2003. — Т. 25, № 4. — С. 384—403.
14. Линник П.Н. Влияние различных факторов на десорбцию металлов из донных отложений в условиях экспериментального моделирования // Гидробиол. журн. — 2006. — Т. 42, № 3. — С. 97—114.
15. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Зубенко И.Б. Роль донных отложений во вторичном загрязнении водной среды водохранилищ органическими веществами и тяжелыми металлами // Химия и технология воды. — 1999. — Т. 21, № 1. — С. 30—46.
16. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П. Гумусовые вещества природных вод и их значение для водных экосистем (обзор) // Гидробиол. журн. — 2004. — Т. 40, № 1. — С. 81—107.
17. Линник П.Н., Жежеря В.А. Особенности распределения алюминия среди сосуществующих форм в поверхностных водоемах разного типа // Там же. — 2009. — Т. 45, № 6. — С. 92—109.
18. Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П. О некоторых особенностях комплексообразования Al(III) с гумусовыми веществами // Методи та об'єкти хімічного аналізу. — 2009. — Т. 4, № 1. — С. 73—84.
19. Линник П.Н., Зубко А.В., Зубенко И.Б. и др. Влияние pH на миграцию различных форм металлов в системе «донные отложения — вода» в экспериментальных условиях // Гидробиол. журн. — 2009. — Т. 45, № 1. — С. 99—109.
20. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 270 с.
21. Линник П.Н., Тимченко О.В., Зубко А.В. и др. Кислородный режим водоемов как важнейший фактор миграции различных форм металлов в системе «донные отложения — вода» // Гидробиол. журн. — 2008. — Т. 44, № 6. — С. 94—116.
22. Мартынова М.В. Состояние и основные направления исследования обмена азотом и фосфором в системе вода — донные отложения // Взаимодействие между водой и седиментами в озерах и водохранилищах. — Л.: Наука, 1984. — С. 139—146.

23. *Мартынова М.В.* Формы нахождения соединений железа в пресноводных отложениях (аналитический обзор) // Вод. ресурсы. — 2010. — Т. 37, № 4. — С. 452—460.
24. *Методи гідроекологічних досліджень поверхневих вод* / За ред. В. Д. Романенка. — К.: ЛОГОС, 2006. — 408 с.
25. *Набиванец Б.И., Линник П.Н., Калабина Л.В.* Кинетические методы анализа природных вод. — Киев: Наукова думка, 1981. — 140 с.
26. *Набиванець Б.Й., Осагчий В.І., Осагча Н.М., Набиванець Ю.Б.* Аналітична хімія поверхневих вод. — К.: Наук. думка, 2007. — 456 с.
27. *Нахшина Е.П., Белоконь В.Н.* Формы нахождения тяжелых металлов в донных отложениях водохранилищ Днепра. I. Марганец // Гидробиол. журн. — 1990. — Т. 26, № 1. — С. 76—81.
28. *Перминова И.В.* Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. — М., 2000. — 50 с.
29. *Савранский Л.И., Наджафова О.Ю.* Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазуолом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ // Журн. аналит. химии. — 1992. — Т. 47, № 9. — С. 1613—1617.
30. *Хатчинсон Д.* Лимнология. — М.: Прогресс, 1969. — 592 с.
31. *Humic substances in soil, sediment and water* / Ed. by G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw and P. MacCarthy. — New York: John Wiley and Sons, Inc., 1985. — 692 p.
32. *Linnik P.M., Zubenko I.B.* Role of bottom sediments in the secondary pollution of aquatic environments by heavy-metal compounds // Lakes and Reservoirs: Research and Management. — 2000. — Vol. 5. — P. 11—21.
33. *Pankow J.F., Morgan J.J.* Kinetics for the aquatic environment // Environ. Sci. Technol. — 1981. — Vol. 15, N 11. — P. 1306—1313.
34. *Polyák K., Hlavay J.* Environmental mobility of trace metals in sediments collected in the Lake Balaton // Fresenius' J. Anal. Chem. — 1999. — Vol. 363. — P. 587—593.
35. *Salomons W., Förstner U.* Metals in the Hydrocycle. — Berlin: Springer-Verlag, 1984. — 352 p.
36. *Stumm W., Morgan J.J.* Aquatic chemistry. — New York: Wiley-Interscience publ., 1970. — 583 p.
37. *Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.* Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Analyt. Chem. — 1979. — Vol. 51. — P. 844—851.
38. *Theis T.L., Singer P.C.* Complexation of iron (II) by organic matter and its effect on iron (II) oxygenation // Environ. Sci. Technol. — 1974. — Vol. 8, N 6. — P. 569—573.