

УДК 504.455:504.054

**МЕХАНИЗМЫ ДЕТОКСИКАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ
МЕТАЛЛОВ В КОМПОНЕНТАХ ВОДНОЙ ЭКОСИСТЕМЫ
КУЙБЫШЕВСКОГО ВОДОХРАНИЛИЩА**

Н.Ю. Степанова, В.З. Латыпова

Аннотация

В статье рассмотрены основные механизмы детоксикации тяжелых металлов в компонентах водной экосистемы Куйбышевского водохранилища и преимущественные механизмы их удержания в донных отложениях, различающихся по своим сорбционным свойствам.

Среди абиотических факторов водной среды, влияющих на физиологическую активность, в том числе степень токсичности ионов металлов, можно выделить следующие: адсорбция на взвешенных частицах и гидроксидах железа и марганца, образование малорастворимых неорганических соединений (например, сульфидов, фосфатов, карбонатов и др.) и их выпадение из толщи водной массы в осадок, окисление металлов, обладающих несколькими степенями окисления в зависимости от pH и Eh воды (например, Fe, Mn, Cr и др.), поглощение и захоронение ионов металлов донными отложениями водоемов, pH, жесткость и щелочность воды, гидролиз и комплексообразование в условиях природных вод и некоторые другие. Трудно отдать предпочтение какому-либо из этих факторов, поскольку в определенных условиях, в различных по физическим и химическим характеристикам водных объектах, каждый из них может быть доминирующим.

Адсорбция ионов металлов взвешенными частицами и выпадение их в осадок приводят, как правило, к детоксикации, что было показано в исследованиях токсичности дунайской воды, а также модельными опытами [1]. Скорость адсорбции и, по-видимому, связанный с ней детоксицирующий эффект определяются как составом взвесей, так и химической природой элемента. Выявлено, что металлы с высокой энергией стабилизации кристаллического поля, высоким отрицательным электрическим потенциалом или малым ионным радиусом сравнительно быстро сорбируются из раствора взвешенными и коллоидными частицами. Процесс детоксикации ионов тяжелых металлов в присутствии гидроксидов установлен экспериментальным путем на примере меди. В большей мере адсорбционные процессы на взвешенных частицах свойственны для речных вод с высокими показателями мутности. В водоемах замедленного стока (озера, водохранилища) роль взвешенных форм в миграции металлов резко снижается, благодаря чему последние способны накапливаться в донных отло-

жениях. Образование в ощутимых количествах малорастворимых соединений металлов вряд ли возможно в условиях природных вод с низким содержанием металлов. Тем не менее, модельные опыты свидетельствуют о снижении токсичности ионов металлов в случае выпадения их в осадок в виде малорастворимых соединений.

Поскольку растворенные формы металлов физиологически наиболее активны, необходимо четко выделить процессы, контролирующие распределение ионов металлов между взвешенными, коллоидно-дисперсными и истинно растворенными формами. Наиболее характерными из них, как уже отмечалось, являются процессы гидролиза и комплексообразования. Первые, протекающие при повышенных значениях pH и Eh, способствуют осаждению металлов в виде гидроксидов, вторые – образованию комплексов с органическими веществами и накоплению в донных отложениях.

Содержание тяжелых металлов

Приоритетными загрязнителями донных отложений Куйбышевского водохранилища являются тяжелые металлы. Результаты экспериментального определения валового содержания металлов: Fe, Mn, Cu, Zn, Pb, Ni, Cr, Cd, Co и Hg приведены в табл. 1.

Для выявления основных закономерностей формирования элементного состава исследованных донных отложений с учетом известных геохимических свойств элементов [2, 3] использован метод корреляционного анализа. При анализе всего массива данных достоверных зависимостей между содержанием элемента в донных отложениях и основными факторами, определяющими их сорбционные свойства (содержание органических и глинистых веществ, оксидов железа и марганца), обнаружить не удалось. Таким образом, не представляется возможным использовать формулу пересчета содержания каждого элемента в стандартном образце донных отложений, как это принято в Нидерландах и Бельгии [4].

По этой причине все донные отложения были разделены на два основных типа: пески и илы. Предлагаемая типизация донных отложений Куйбышевского водохранилища основана на независимом признаке: «содержание 50 мкм фракции». По этому признаку все пробы были разделены на группу, пробы которой содержат более 50% данной фракции – эта группа условно была названа «пески», и оставшиеся пробы, содержащие 50 мкм фракции менее 50%, – «илы». Данное деление достаточно грубое, но оно позволяет широкому кругу исследователей (для более адекватного сравнения уровня загрязнения различных участков водотока) разделить пробы донных отложений в соответствии с сорбционными свойствами по результатам достаточно простой процедуры мокрого просеивания грунта через сито с соответствующим размером ячеек.

Прежде всего было обнаружено, что содержание каждого из элементов (за исключением Zn и Hg) во всех исследованных пробах донных отложений линейно связано с содержанием железа. Это обнаруживает способность рассматриваемых элементов сорбироваться на оксидах и гидроксидах железа. Подобная двухпараметрическая зависимость содержания элементов от содержания железа обнаружена в той или иной степени как для песчаных, так и для или-

Табл. 1

Средние (1) и предельные значения содержания (минимальные – 2, максимальные – 3) элементов (мг/кг сухого веса) в донных отложениях Куйбышевского водохранилища (содержание железа – в г/кг, ртути – в мкг/кг, н. д. – нет данных)

Элемент	Cu	Fe	Cr	Cd	Pb	Ni	Co	Zn	Mn	Hg	As
Все пробы ($n = 160$)											
1	13.4± 2.0	9.39± 1.41	22.5± 3.9	0.85± 0.25	9.77± 1.46	33.3± 4.9	7.55± 1.13	43.2± 6.5	446± 67	29.9± 4.5	1.94± 0.29
2	0.10± 0.01	1.05± 0.16	0.50± 0.08	0.05± 0.01	0.50± 0.08	0.46± 0.07	0.13± 0.02	2.30± 0.35	28.0± 4.2	1.00± 0.15	1.13± 0.17
3	45.0± 6.7	28.7± 4.3	42.0± 6.3	8.60± 1.29	46.0± 6.9	130± 19	92.0± 13.8	370± 55	1750± 262	180± 27	4.55± 0.68
Песчаные пробы ($n = 96$)											
1	4.80± 0.72	7.26± 1.09	6.43± 0.96	0.55± 0.08	4.28± 0.64	16.8± 2.5	4.73± 0.71	23.6± 3.5	318± 48	5.00± 0.75	–
2	0.0	1.05± 0.16	0.50± 0.08	0.0	0.50± 0.08	0.46± 0.07	0.13± 0.02	2.30± 0.35	28.0± 4.2	1.00± 0.30	–
3	15.0± 2.2	19.5± 2.9	23.0± 3.4	1.40± 0.21	16.0± 2.4	68.0± 10.2	12.5± 1.86	121± 18	1300± 195	18.0± 2.1	–
Илистые пробы ($n = 64$)											
1	19.9± 2.9	17.8± 2.7	23.3± 3.5	1.10± 0.17	17.1± 2.6	47.5± 7.1	9.98± 1.50	60.0± 9.0	556± 83	44.9± 6.7	–
2	8.00± 1.2	4.90± 0.74	1.00± 1.65	0.05± 0.0	6.00± 0.90	10.00± 1.50	4.00± 0.60	7.50± 1.13	300± 45	12.0± 1.8	–
3	45.0± 0.1	28.7± 4.3	42.0± 6.3	8.60± 1.29	46.0± 6.9	130 ± 19	92.0± 13.8	370± 55	1750± 262	180± 27	–

стых проб, исключение составляют Pb и Ni, содержание которых достоверно коррелирует с содержанием железа только в песчаных грунтах (рис. 1, 2).

Однако с использованием метода многопараметрического регрессионного анализа по программе Origin 6.1 были выявлены все три известных фактора формирования химического состава донных отложений (табл. 2).

Так, в заиленных грунтах прослеживается четкая линейная зависимость содержания ряда металлов (Zn, Pb, Cr, Cu, Co, и Hg) от содержания органического вещества, что согласуется со способностью ионов металлов к образованию комплексных соединений с органическими лигандами [1]. В меньшей степени это характерно для песчаных проб: подобная зависимость достоверно обнаружена лишь для Zn, Cr, Cu и Hg, в случае остальных металлов эта зависимость прослеживается лишь в виде некоей тенденции.

Способность ионов металлов к ионному обмену с поглощающим комплексом глинистых частиц подтверждается наличием линейной зависимости между относительным содержанием фракции частиц размером 2 мкм в пробе грунта и содержанием в ней ряда элементов (Ni, Zn, Cr, Pb, Cu, Co и Hg), причем эта зависимость обнаружена лишь для песчаных грунтов. Исключение составляет Ni,

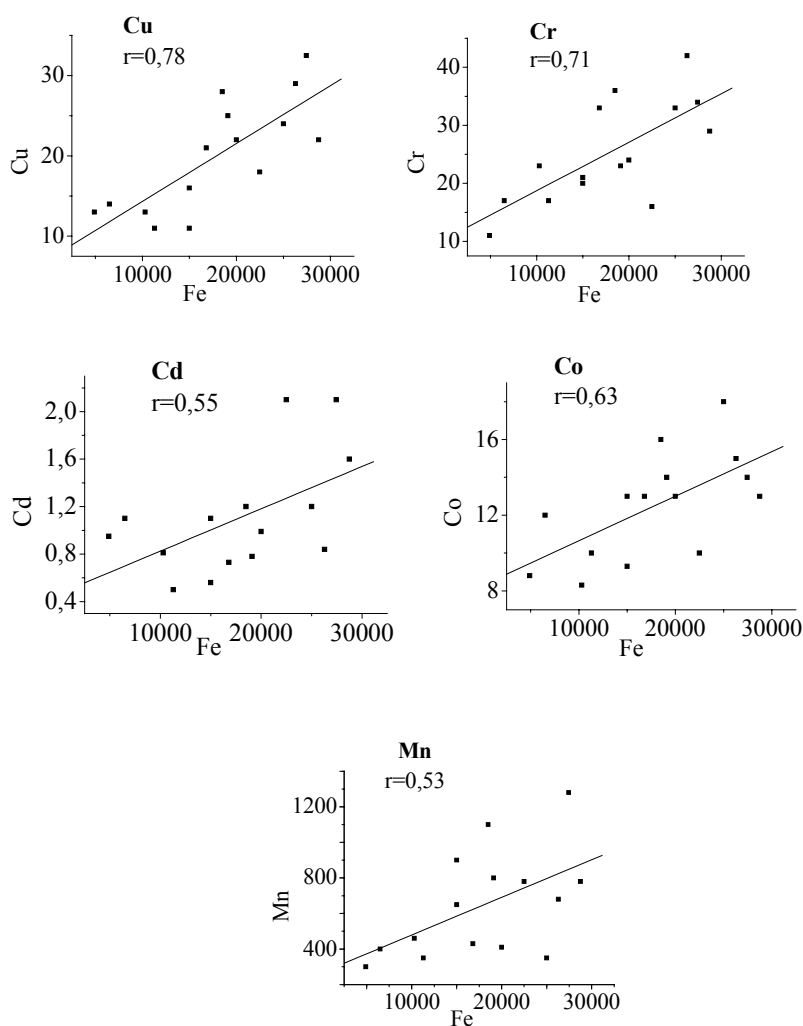


Рис. 1. Зависимость между содержанием отдельных металлов (мг/кг) и оксидов железа (мг/кг) в илистых типах донных отложений

для которого эта зависимость выявлена и в случае илисто-глинистых донных отложений.

Анализ данных, полученных для донных отложений Куйбышевского водохранилища, выявляет все известные [1, 5, 6] механизмы связывания микроэлементов на поверхности взвешенных частиц: от адсорбции на коллоидных частицах гидроксидов металлов и взаимодействия с высокомолекулярным органическим веществом до ионного обмена на границе вода – глинистые минералы.

Отличительной особенностью некоторых из найденных двухпараметрических зависимостей является относительно большой вклад свободного члена (a) в исследуемую величину содержания конкретного элемента, то есть прямая не проходит через начало координат. Это, вероятно, связано с влиянием других, не принятых во внимание факторов формирования химического состава донных отложений.

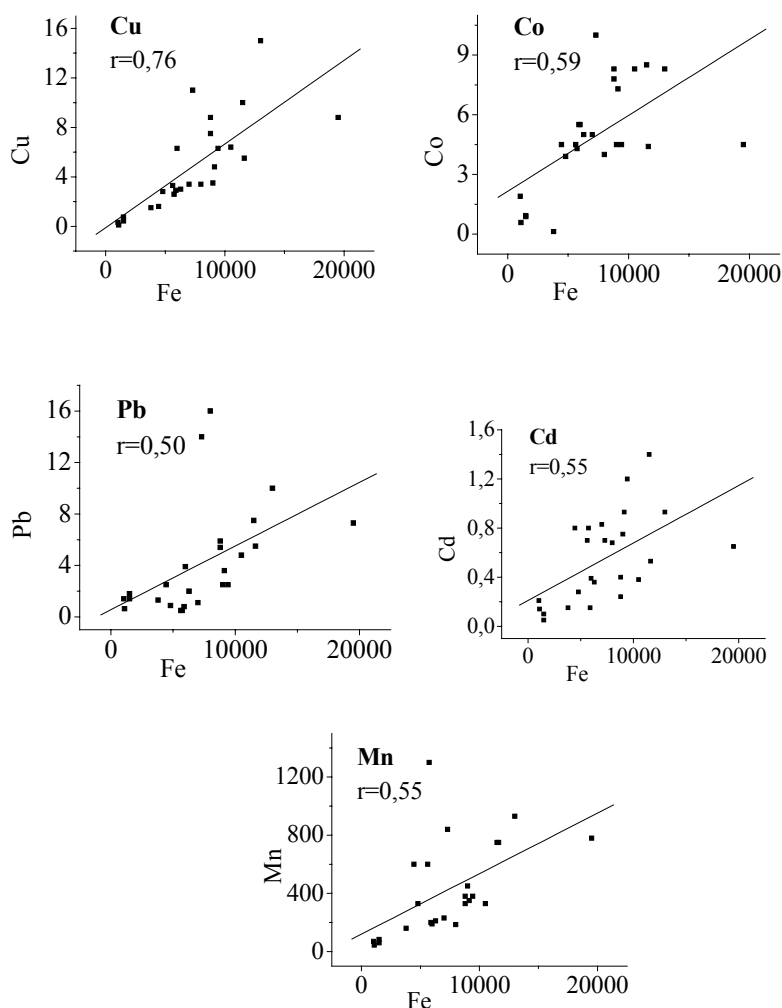


Рис. 2. Зависимость между содержанием отдельных металлов (мг/кг) и оксидов железа (мг/кг) в песчаных типах донных отложений

Полученные результаты (табл. 2) согласуются с поведением отдельных химических элементов в водных экосистемах. По А.И. Перельману [2] исследуемые металлы относятся к группе катионогенных водных мигрантов, которые по способности к водной миграции в наиболее распространенных природных условиях могут быть расположены в следующий ряд: $Zn-Cu > Ni-Cd-Hg-Pb > Co-Mn-Fe > Cr$.

Для ионов Zn не выявлены с достоверностью процессы сорбции на гидроксидах железа и марганца. В формировании элементного состава как песчаных, так и илистых донных отложений в отношении ионов Zn , обладающих наибольшей способностью к водной миграции и бионакоплению, доминируют процессы комплексообразования с органическим веществом на поверхности взвешенных частиц. В условиях дефицита органического вещества в песчаных грунтах отчетливо проявляется также механизм ионного обмена с глинистыми частицами.

Табл. 2

Многопараметрические корреляционные зависимости концентрации металлов (мг/кг) от содержания марганца, железа, органических веществ и глинистой фракции в грунтах различного типа, представленных в виде общего уравнения: $C_{Me} = a + bC_{Mn} + c C_{Fe} + d C_{ОВ} + f C_{Гл}$ (C_{Mn} и C_{Fe} – концентрация Mn и Fe в г/кг, $C_{ОВ}$ и $C_{Гл}$ – содержание органических веществ и глинистых веществ в % от сухого веса)

Металл	$r/r_{крит}$	a	b	c	d	f
Песчаные пробы ($n = 96$)						
Hg	0.83/0.20	$1 \cdot 10^{-3} \pm 0.5 \cdot 10^{-3}$	–	$1.32 \cdot 10^{-4} \pm 0.63 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3} \pm 0.18 \cdot 10^{-3}$	$2.4 \cdot 10^{-4} \pm 1.23 \cdot 10^{-4}$
Cr	0.51/0.20	–	–	–	2.25 ± 0.74	1.29 ± 0.47
Cd	0.43/0.40	0.15 ± 0.12	0.48 ± 0.21	0.03 ± 0.02	–	–
Cu	0.75/0.20	–	–	0.48 ± 0.12	0.42 ± 0.31	0.58 ± 0.22
Pb	0.45/0.20	–	–	0.33 ± 0.17	–	0.89 ± 0.31
Ni	0.74/0.20	6.32 ± 3.06	–	0.88 ± 0.39	–	4.73 ± 0.74
Co	0.49/0.20	2.03 ± 0.82	–	0.29 ± 0.10	–	0.47 ± 0.20
Zn	0.46/0.20	22.69 ± 3.58	–	–	4.63 ± 1.86	2.95 ± 1.19
Илисто-глинистые пробы ($n = 64$)						
Hg	0.83/0.25	–	–	–	$14 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-3}$	–
Cr	0.60/0.25	–	–	0.68 ± 0.23	2.32 ± 1.36	–
Cd	0.59/0.25	–	0.78 ± 0.41	0.05 ± 0.02	–	–
Cu	0.78/0.25	–	7.00 ± 4.00	0.43 ± 0.17	1.98 ± 0.83	–
Pb	0.69/0.25	–	–	–	3.13 ± 0.90	–
Ni	0.58/0.25	–	–	–	–	12.37 ± 4.86
Co	0.61/0.25	6.80 ± 2.31	–	0.18 ± 0.09	1.19 ± 0.54	–
Zn	0.56/0.25	–	–	–	18.46 ± 8.69	–

Соответствующие зависимости для As статистически не значимы.

Для ионов Cu, судя по полученным данным, задействованы все перечисленные выше механизмы связывания. Медь наиболее активно закрепляется в органической форме, кроме того, имеет место четко проявляемый процесс сорбции ее ионов на гидроксидах железа и марганца. В песчаных грунтах процессы комплексообразования с лигандами органического вещества конкурируют с процессом ионного обмена с поглощающим комплексом глинистых минералов: если первые преобладают в илистых осадках, то второй – в песчаных.

Ионы Pb и Ni в песчаных пробах преимущественно сорбированы на гидроксидах железа и поглощаются глинистой фракцией, в заиленных осадках для ионов Pb преобладает механизм комплексообразования с органическим веществом, для ионов Ni – механизм ионного обмена с глинистыми частицами.

В процессе связывания ионов Hg достоверно преобладает механизм образования прочных комплексных соединений с гуминовыми веществами для всех типов донных отложений; в песчаных образцах проб с этим процессом конкурируют процессы сорбции ионов Hg на гидроксидах железа и поглощения глинистой фракцией.

По способности к водной миграции Cd относится к той же группе элементов, что Pb и Ni. Ранее отмечалась способность Cd интенсивно поглощаться

гидроксидами металлов, причем гидроксид Mn(IV) обладает более сильными адсорбционными свойствами по отношению к кадмию, нежели гидроксид Fe(III). Действительно, по полученным данным, основным механизмом связывания ионов Cd для всех типов грунтов является их сорбция на гидроксидах Mn и Fe, причем вклад первого из процессов преобладает ($b \cdot C_{Mn} > c \cdot C_{Fe}$). Следовательно, для Cd преобладающее значение имеют сорбционные формы.

Менее активные водные мигранты – ионы Co и Mn – также находятся в донных отложениях в сорбированном состоянии независимо от типа донных отложений; в заиленных же осадках для ионов Co преобладает механизм комплексообразования с органическим веществом.

Для всех типов донных отложений выявлен преимущественный механизм комплексообразования с органическим веществом и сорбции ионов Cr на поверхности гидроксидов Fe. Следовательно, для ионов Cr как малоподвижных водных мигрантов в большинстве природных условий преобладающее значение имеют сорбционные формы.

Таким образом, с учетом различных механизмов связывания металлов в донных отложениях различного типа можно математически описать зависимость количества определенного металла от содержания в донных отложениях гидроксидов железа, марганца, органического вещества и глинистых частиц.

Пески ($n = 96$) (в скобках коэффициенты корреляции)

$$C_{Hg} = 0.001(1 + 0.1C_{Fe} + 1.5C_{ОВ} + 0.2C_{ГЛ}) \quad (0.83)$$

$$C_{Cr} = 2.25C_{ОВ} + 1.29C_{ГЛ} \quad (0.51)$$

$$C_{Cd} = 0.15 + 0.48C_{Mn} + 0.03C_{Fe} \quad (0.43)$$

$$C_{Cu} = 0.48C_{Fe} + 0.42C_{ОВ} + 0.58C_{ГЛ} \quad (0.75)$$

$$C_{Pb} = 0.33C_{Fe} + 0.89C_{ГЛ} \quad (0.45)$$

$$C_{Ni} = 6.32 + 0.88C_{Fe} + 4.73C_{ГЛ} \quad (0.74)$$

$$C_{Co} = 2.03 + 0.29C_{Fe} + 0.47C_{ГЛ} \quad (0.49)$$

$$C_{Zn} = 22.7 + 4.63C_{ОВ} + 2.95C_{ГЛ} \quad (0.46)$$

Илы ($n = 64$)

$$C_{Hg} = 14C_{ОВ} \quad (0.83)$$

$$C_{Cr} = 0.68C_{Fe} + 2.32C_{ОВ} \quad (0.60)$$

$$C_{Cd} = 0.78C_{Mn} + 0.05C_{Fe} \quad (0.59)$$

$$C_{Cu} = 7C_{Mn} + 0.43C_{Fe} + 1.98C_{ОВ} \quad (0.78)$$

$$C_{Pb} = 3.13C_{ОВ} \quad (0.69)$$

$$C_{Ni} = 12.37C_{ГЛ} \quad (0.58)$$

$$C_{Co} = 6.8 + 0.18C_{Fe} + 1.19C_{ОВ} \quad (0.61)$$

$$C_{Zn} = 18.46C_{ОВ} \quad (0.56)$$

Если обратиться к опыту зарубежных исследователей по пересчету фактического содержания металлов на стандартный образец, то в отличие от апробированного подхода можно предложить свои региональные коэффициенты зависимости содержания металлов от сорбционных характеристик внутри каждого типа донных отложений: пески и илы (табл. 3).

Учитывая географические, климатические, гидрологические особенности региона, влияющие на протекание физико-химических процессов в конкретном водоеме, для оперирования данными по Куйбышевскому водохранилищу можно использовать полученные средние значения содержания органического ве-

Табл. 3

Значения коэффициентов a, b, c, d, f для каждого элемента по данным многопараметрического корреляционного анализа (в числителе представлены значения для песчаных проб, в знаменателе – для илистых)

Элемент	a	b	c	d	f
Кадмий	0.15/0	0.48/0.78	0.03/0.05	0/0	0/0
Ртуть	0.001/0	0/0	0/0	0.002/0.014	0/0
Медь	0/0	0/7.00	0.48/0.43	0.42/1.98	0/0
Никель	6.32/0	0/0	0.88/0	0/0	4.73/12.37
Свинец	0/0	0/0	0.33/0	0/3.13	0.89/0
Цинк	22.69/0	0/0	0/0	4.63/18.46	0/0
Хром	0/0	0/0	0/0.68	–	0/0

Примечание. a – свободный член уравнения; b, c, d и f – коэффициенты зависимости содержания металлов от содержания гидроксидов марганца, гидроксидов железа, органического вещества (ОВ), глинистых веществ соответственно.

Табл. 4

Факторы риска перехода металлов из донных отложений в придонную воду

Элемент	Тип донных отложений	Изменение условий
Cd, Ni	Ил, песок	Понижение pH
Hg, Pb, Zn	Ил	Повышение $C_{ОВ}$ *
Cr, Cu, Co	Ил	Понижение pH, повышение $C_{ОВ}$
Cr, Cu, Co, Pb, Zn, Hg	Песок	Понижение pH

* Содержание органических комплексобразователей.

щества и глинистой фракции, как наиболее полно отвечающие региональным особенностям формирования сорбционных свойств донных отложений.

Таким образом, выражение для пересчета содержания металлов в донных отложениях Куйбышевского водохранилища на единый стандартный образец примет следующий вид:

$$C_{\text{расч}} = C_{\text{факт}} \left(\frac{a + b \cdot 0.04\% + c \cdot 0.73\% + d \cdot 1.28\% + f \cdot 3.25\%}{a + bC_{\text{Mn}} + cC_{\text{Fe}} + dC_{\text{ОВ}} + fC_{\text{ГЛ}}} \right),$$

где $C_{\text{расч}}$ – расчетное содержание анализируемого вещества в донной пробе; $C_{\text{факт}}$ – фактическое содержание анализируемого вещества; C_{Mn} , C_{Fe} , $C_{\text{ОВ}}$, $C_{\text{ГЛ}}$ – фактическое содержание в пробе соответственно гидроксидов марганца, гидроксидов железа, органических и глинистых веществ; 0.04 и 0.73 – среднее процентное содержание гидроксидов марганца и железа для песчаных проб; 1.28 и 3.25 – среднее процентное содержание органического вещества и глинистой фракции соответственно.

Из полученной формулы видно, что вклад железа, и особенно марганца, для песчаных проб невелик, большую роль здесь играет мелкодисперсная глинистая фракция.

Аналогичный подход к илистым пробам дает следующее выражение:

$$C_{\text{расч}} = C_{\text{факт}} \left(\frac{a + b \cdot 0.06\% + c \cdot 1.78\% + d \cdot 5.86\% + f \cdot 9.83\%}{a + bC_{\text{Mn}} + cC_{\text{Fe}} + dC_{\text{ОВ}} + fC_{\text{ГЛ}}} \right),$$

где 0.06 и 1.78 – средние процентные концентрации гидроксидов марганца и железа для илистых проб; 5.86 и 9.83 – среднее процентное содержание органического вещества и глинистой фракции соответственно.

Полученные коэффициенты и средние значения следует рассматривать как первичную информацию, требующую дальнейшего уточнения с привлечением данных других авторов. Приведенные расчеты по унификации данных по содержанию металлов в донных отложениях оставляют неизменным тезис о нецелесообразности сравнения уровня загрязнения песчаных и илистых проб между собой. Полученные зависимости позволяют также выявить основные факторы риска для перехода металлов из донных отложений в воду для каждого типа донных отложений. Основные условия изменения физико-химического состояния в системе донные отложения – придонная вода, которые могут возникнуть в условиях сброса сточных вод, изменения кислородного режима в зимнее время, а также образования застойных зон приведены в табл. 4.

Таким образом, в данной работе показаны основные механизмы детоксикации тяжелых металлов в воде Куйбышевского водохранилища, а также обоснованы преимущественные механизмы их удержания в донных отложениях, различающихся по своим сорбционным свойствам.

Summary

N.Yu. Stepanova, V.Z. Latypova. The main paths of heavy metals detoxication in the components of ecosystem of the Kuybishev water reservoir.

The paper demonstrates the main paths of heavy metals detoxication in the components of ecosystem of the Kuybishev water reservoir and priority mechanisms of it's binding in sediments differ by sorption capacity.

Литература

1. *Линник Л.П., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.
2. *Перельман А.И.* Геохимия. – М.: Недра, 1989. – 348 с.
3. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов: в 6 т. – М.: Недра, 1994.
4. *Степанова Н.Ю., Латыпова В.З., Яковлев В.А.* Экология Куйбышевского водохранилища: донные отложения, бентос, бентосоядные рыбы. – Казань: ФЭН, 2004. – 227 с.
5. *Денисова А.И., Нахшина Е.П., Новиков Б.И., Рябов А.К.* Донные отложения водохранилищ и их влияние на качество воды. – Киев: Наукова думка, 1987. – 164 с.
6. *Даувальтер В.А., Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Сандимиров С.С.* Накопление тяжелых металлов в оз. Имандра в условиях его промышленного загрязнения // Водные ресурсы. – 2000. – Т. 27, № 3. – С. 315–321.

Поступила в редакцию
01.07.05

Степанова Надежда Юльевна – кандидат биологических наук, доцент Казанского государственного университета.

E-mail: *step@mi.ru*

Латыпова Венера Зиннатовна – доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой прикладной экологии Казанского государственного университета.