

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ КАТИОНОВ ПРИРОДНЫХ ВОД НА СОРБЦИЮ ЦИНКА(II), КАДМИЯ(II), СВИНЦА(II) И МЕДИ(II) ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ И КАОЛИНОМ

Р.Л. Левит*, В.А. Кудрявцева, Т.Д. Шигаева

ФГБУН Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности Российской академии наук (НИЦЭБ РАН), Санкт-Петербург, Россия

* Эл. почта: rina_levit@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15.07.2014; принята к печати 26.09.2014

Важнейшим процессом, регулирующим распределение тяжелых металлов между компонентами природных вод, является сорбция. Сорбция ионов тяжелых металлов минеральными взвесями – сложный процесс, включающий различные механизмы и зависящий от многих факторов. Влияние ионов магния и кальция на сорбцию ионов цинка, кадмия, свинца и меди оксидом алюминия и каолином изучено инверсионно-вольтамперометрическим методом. Ионы магния и кальция ингибируют сорбцию ионов цинка и кадмия оксидом алюминия, но практически не влияют на сорбцию ионов свинца и меди, что указывает на ионообменный механизм сорбции оксидом алюминия ионов цинка и кадмия с образованием лабильных комплексов и на специфический механизм сорбции ионов свинца и меди с образованием прочных комплексов, однако с каолином ионы меди образуют неустойчивые комплексы по ионообменному механизму. Отсюда следует, что с ростом солености в эстуарных водах ионы кадмия и цинка будут десорбироваться с поверхности взвесей активнее ионов свинца и меди, вызывая увеличение концентраций растворенных форм кадмия и цинка, при этом концентрация растворенных форм свинца будет оставаться практически неизменной, что подтверждается натурными измерениями.

Ключевые слова: тяжелые металлы, минеральные взвеси, сорбция, соленость, природная вода.

THE EFFECTS OF THE MAIN CATIONS OF NATURAL AQUATIC MEDIA ON ZINC (II), CADMIUM(II), LEAD(II) AND COPPER(II) SORPTION BY ALUMINIUM OXIDE AND KAOLIN

R.L. Levit*, V.A. Kudriavtseva, T.G. Shigaeva

Saint-Petersburg Center for Environmental Safety of the Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia

* E-mail: rina_levit@mail.ru

A key process determining heavy metals distribution between natural aquatic media components is sorption. Heavy metals sorption by mineral suspensions is a complex phenomenon, which includes different mechanisms and depends on many factors. We used stripping voltammetry to study the effects of magnesium and calcium ions on zinc, cadmium, lead and copper ions sorption by aluminium oxide and kaolin. Magnesium and calcium ions were found to inhibit zinc and cadmium ions sorption by aluminium oxide and to produce virtually no effect on lead and copper ion sorption. This finding suggest that zinc and cadmium sorption occurs by ion exchange to form labile complexes, whereas lead and copper ions sorption is mediated by specific mechanisms and results in stable complexes. However, kaolin forms labile complexes with copper by ion exchange. It follows from the findings that increasing salinity in estuary waters will result in desorption of cadmium and zinc ions from suspensions and in increasing levels of dissolved cadmium and zinc in aquatic media, whereas dissolved lead levels will remain virtually constant. This conclusion is consistent with published data obtained in field studies.

Keywords: heavy metals, mineral suspensions, sorption, salinity, aquatic.

Введение

Рост промышленного производства и такие природные явления, как, например, извержения вулканов, вызывают рост содержания тяжелых металлов (ТМ) в среде. Подвижность и биодоступность тяжелых металлов в природных средах определяются весьма многообразными формами их существования (свободные ионы, растворенные неорганические и органические комплексы, ионы тяжелых металлов, сорбированные минеральными частицами, и многие другие формы) [5, 7, 12]. Самыми токсичными считаются некомплексированные «свободные» катионы [10]. Для оценки и прогнозирования состояния водного объекта с точки зрения экологической безопасности необходимо наряду с определением валового содержания ТМ идентифицировать соединения металлов по степени лабильности [10, 12].

Одним из важнейших процессов, регулирующим распределение ТМ в природных объектах на связанные и свободные формы, является сорбция. Сорбция ионов тяжелых металлов (ТМⁿ⁺) минералами – сложный процесс, включающий различные механизмы и зависящий от многих факторов: рН среды, ионная сила, природа и концентрации ТМⁿ⁺ и основных катионов природных вод (Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺), природа, структура, дисперсность минералов и ряд других. Конкурируя с ТМⁿ⁺ за сорбционные места, основные природные катионы могут ингибировать сорбцию ТМⁿ⁺ минералами в зависимости от природы катионов и минералов [16, 28].

Целью данной работы является изучение влияния катионов магния и кальция на сорбцию ионов цинка, кадмия, свинца и меди оксидом алюминия (ОА) и каолином и выяснение механизмов этих процессов.

Исследование проводилось с использованием инверсионно-вольтамперометрического метода (ИВА), чувствительного к микроконцентрациям лабильных форм металлов. Если ранее рассматривались только растворимые и адсорбированные на взвешенных частицах формы металлов, то развитие метода ИВА позволило определять не только валовое содержание элементов и дифференцировать элементы в разных степенях окисления, но и идентифицировать лабильные и связанные (комплексные) формы металлов в растворе [10, 12, 26].

Материалы и методы

Концентрации компонентов в экспериментах были приближены к природным условиям: концентрации основных катионов изменялись в диапазоне от 0,5 до 50 ммоль·л⁻¹.

Рабочие растворы для опытов готовили разбавлением маточных растворов солей металлов. Для приготовления маточных растворов солей ТМ концентраций 2500 мкМ брались точные навески солей ZnSO₄·7H₂O, CdSO₄·83H₂O и CuSO₄·5H₂O квалификации хч и Pb(NO₃)₂ квалификации осч, а для маточных растворов основных катионов природных вод (Mg²⁺, Ca²⁺ и Na⁺) концентраций 0,5 и 0,05 М – навески солей Mg(NO₃)₂·6H₂O, Ca(NO₃)₂·4H₂O квалификации хч и NaNO₃ квалификации осч, которые растворяли в бидистиллированной воде в мерных колбах. Стандартные растворы солей Zn, Cd, Pb и Cu для ИВА с концентрациями 1 мг·л⁻¹ готовили из государственных стандартных образцов на растворе HNO₃ (рН 2,0).

Все растворы анализировали на содержание примесей (посторонних ионов) и определяли точные концентрации каждого исходного раствора по стандартным растворам солей методом ИВА. Значения рН растворов регулировали добавлением растворов HNO₃ и NaOH. Растворы HNO₃ готовили из концентрированного раствора HNO₃ (осч), а растворы NaOH, свободные от Na₂CO₃, готовили из реактива квалификации осч по известной методике [6]. В качестве минеральных сорбентов использованы тонкодисперсный оксид алюминия нейтральный (Реанал, Венгрия) и каолин (Sigma-Aldrich, США), содержащий 98% каолинита. Оксид алюминия может служить аналогом широко распространенных природных амфотерных минеральных оксидов и гидроксидов, а каолин – типичный глинистый минерал. Химическая посуда обрабатывалась азотной кислотой 1:1, тщательно промывалась дистиллированной и бидистиллированной водой.

Чтобы установить закономерности влияния ионов магния и кальция на сорбцию Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ и Cu²⁺ оксидом алюминия, поставлены 8 серий опытов по отдельности для каждого ТМⁿ⁺ и основного катиона в трехкратной повторности. Все серии содержали по 7 экспериментальных точек. Начальная концентрация ТМⁿ⁺ составляла 50 мкмоль·л⁻¹; оксида алюминия – 1 г·л⁻¹; Mg²⁺ или Ca²⁺ – 0; 0,5; 2,0; 10,0; 20,0; 35,0 и 50,0 ммоль·л⁻¹; рН суспензий – 6,5±0,1; температура – 25±0,5 °С. Предварительные кинетические исследования процесса сорбции показали, что сорбция ТМⁿ⁺ минералами является быстрым процессом: более 95% сорбирующихся при равновесии ионов металлов связывается за 15 минут, а в течение одного часа достигается их максимальное поглощение, поэтому эксперименты проводились в нижеследующем порядке.

В каждый из семи 100-миллилитровых контейнеров помещали 0,05 г оксида алюминия и добавляли по 50 мл раствора одного из ТМⁿ⁺ с концентрацией 50 мкмоль·л⁻¹, содержащих соответствующие концентрации ионов кальция или магния (от 0 до 50 ммоль·л⁻¹). Контейнеры с приготовленными суспензиями после двухчасового взбалтывания на шейкере оставляли на сутки в покое для оседания взвеси и установления химического равновесия, после чего из верхнего слоя отбирали 10 мл раствора для определения свободной концентрации ТМⁿ⁺ после сорбции. Смесь не центрифугировалась и не фильтровалась, так как центрифугированием не удалось добиться полного отделения минеральных частиц, а в процессе фильтрации взвеси через плотный бумажный фильтр «синяя лента» концентрация ТМⁿ⁺ уменьшалась из-за их сорбции фильтром, как показал холостой опыт. С другой стороны, фотоколориметрические измерения показали, что в течение суток минеральные частицы полностью оседают. Для консервации пробы подкислялись до рН 2,0 раствором HNO₃ 1:10.

Анализ равновесных концентраций ТМ в пробе проводился с помощью инверсионно-вольтамперометрического анализатора АВА-3, интегрированного с персональным компьютером (разработчик и изготовитель – НПП «Буревестник», Санкт-Петербург) методом стандартных добавок. Датчик электрохимического сигнала состоял из трехэлектродной ячейки с вращающимся углесталловым индикаторным электродом и неподвижными платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения с электролитическим ключом, заполненным 0,1 М раствором KNO₃. Параметры измерительного цикла были такими: потенциал регенерации 500 мВ; потенциал накопления –1200 мВ при анализе катионов Cd²⁺, Pb²⁺ и Cu²⁺ и –1350 мВ при анализе Zn²⁺; время накопления 15 с для катионов Zn²⁺, Cd²⁺ и Cu²⁺ и 30 с для Pb²⁺; скорость линейной развертки потенциала 500 мВ·с⁻¹. Объем раствора в ячейке составлял 5 мл, фоном служил раствор HNO₃ (рН 2,0), концентрация Hg²⁺ в фоне составляла 100 мкМ. Относительная погрешность одного анализа не превышала 15%. Для измерения рН растворов использовался рН-метр рН-150. Погрешность измерений не превышала 0,02 ед. рН. Концентрацию ТМⁿ⁺, поглощенных оксидом алюминия, определяли по разности между начальной и конечной равновесной концентрациями ТМⁿ⁺ в суспензии.

Для изучения влияния Mg²⁺, Ca²⁺ и Na⁺ на сорбцию ионов Cu²⁺ каолином был поставлен полный многофакторный эксперимент, состоявший из 8 однотипных опытов, отличавшихся друг от друга концентрациями Mg²⁺, Ca²⁺ и Na⁺, которые изменялись на двух уровнях и составляли 2 и 18 ммоль·л⁻¹, а в качестве зависимой переменной (функции отклика) принималась концентрация сорбированных форм Cu. Исходные концентрации Cu²⁺ составляли 50 мкмоль·л⁻¹, каолина – 1 г·л⁻¹, температура 25±0,5 °С, рН раствора 6,5±0,1. В ходе эксперимента помещали по 0,05 г каолина в 8 полиэтиленовых контейнеров и добавляли по 50 мл раствора, содержащего 50 мкмоль·л⁻¹ Cu²⁺ и установленные согласно табл. 1 (см. Результаты) концентрации Mg²⁺, Ca²⁺ и Na⁺. Контейнеры с суспензиями помещали на шейкер для двухчасового взбалтывания, после чего переносили на сутки в термостат. Все дальнейшие операции изложены выше.

Результаты

Наиболее важными механизмами сорбции принято считать неспецифическую адсорбцию или ионный обмен с образованием внешнесферных комплексов, когда металлы, окруженные гидратной оболочкой, накапливаются и удерживаются вблизи «наружной» поверхности частиц слабыми электростатическими силами, и специфическую адсорбцию, когда гидратированные формы ТМ, имеющие меньший заряд и необремененные гидратной оболочкой, образуют внутрисферные комплексы с поверхностными функциональными группами минеральных частиц. В последнем случае связь намного прочнее, чем в обменных реакциях [8, 16].

Чтобы выяснить, как сказывается возрастание концентраций основных катионов на поглощении различных ТМⁿ⁺ оксидом алюминия, построены зависимости удельной сорбции Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ и Cu²⁺ оксидом алюминия от концентраций Mg²⁺ и Ca²⁺ в суспензии. Согласно Lützenkirchen [27], если увеличение концентраций основных катионов (ионной силы) раствора приводит к уменьшению поглощения ТМⁿ⁺, то механизмом поглощения является ионный обмен, что объясняется конкуренцией ТМⁿ⁺ с катионами фона (H⁺, Na⁺, Mg²⁺ и Ca²⁺) за ионообменные группы минеральных частиц. Независимость удельной сорбции от ионной силы указывает на механизм внутрисферного комплексобразования. Как видно на рис. 1, Mg²⁺ и Ca²⁺ по-разному влияют на сорбцию ТМⁿ⁺ оксидом алюминия.

Поглощение Zn²⁺ оксидом алюминия с ростом концентраций Mg²⁺ и Ca²⁺ постепенно снижается и доходит практически до нуля при концентрациях ионов Mg²⁺ или Ca²⁺ 50 ммоль·л⁻¹, что указывает на ионообменный механизм [16, 30], при этом ингибирующее влияние Ca²⁺ несколько больше.

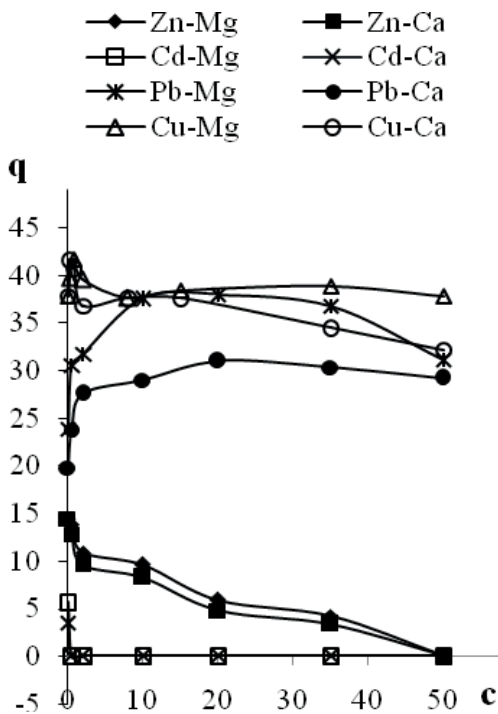


Рис. 1. Влияние концентраций (с, ммоль·л⁻¹) ионов магния или кальция в суспензии на удельную сорбцию (q, мкмоль·г⁻¹) ионов цинка, кадмия, свинца и меди оксидом алюминия

Ионы Mg²⁺ и Ca²⁺ уже при низких концентрациях (0,5 ммоль·л⁻¹) полностью вытесняют ионы Cd²⁺, сорбированные оксидом алюминия, поэтому можно предположить, что основным механизмом сорбции Cd²⁺ оксидом алюминия является ионный обмен. Действительно, Echeverría и соавт. [21] установили, что поглощение Cd²⁺ другим минералом, иллитом, может происходить по различным механизмам: при pH < 6 механизм сорбции – ионный обмен Cd²⁺ с H⁺ и Na⁺, а при pH > 8 наблюдается специфическая сорбция.

В отличие от ионов Zn²⁺ и Cd²⁺, оказывающих сильное ингибирующее действие на сорбцию, основные катионы природных вод не влияют на сорбцию Pb²⁺ оксидом алюминия даже при концентрациях, в 1000 раз превышающих концентрацию Pb²⁺ в растворе. Более того, как показывает рис. 1, сорбция Pb²⁺ увеличивается в присутствии основных катионов в растворе. По-видимому, ионы Pb²⁺ сорбируются такими активными центрами оксида алюминия, которые не связывают щелочноземельные катионы, то есть имеет место хемосорбция, а не ионный обмен. Этот вывод подтверждается результатами исследований Chisholm-Brause с соавт. [17], которые установили структуру и состав комплексов свинца(II), сорбированных ОА, используя рентгеновскую абсорбционную спектроскопию, и показали, что ионы Pb²⁺ не сорбируются в виде Pb(H₂O)₆²⁺ во внешнесферный комплекс, не соосаждаются и не диффундируют вовнутрь минерала, а связываются непосредственно с поверхностью ОА как внутрисферные монодентатные комплексы.

На рис. 1 также видно, что Mg²⁺ и Ca²⁺ не способны вытеснять ионы Cu²⁺, сорбированные на ОА, что указывает, как и в случае Pb²⁺, на образование ионами Cu²⁺ прочных внутрисферных комплексов с поверхностью оксида алюминия.

Анализ кривых на рис. 1 позволяет предположить, что исследуемые элементы располагаются в порядке уменьшения лабильности в ряд Cd > Zn > Cu > Pb, аналогичный рядам селективности, приведенным для каолина, монтмориллонита и суглинистых почв, например в работе [34]. Порядок расположения ТМ коррелирует с первыми константами гидролиза (K) элементов: рК = 10,1; 9,0; 8,0 и 7,8 для ионов Cd, Zn, Cu и Pb соответственно [34].

Влияние Mg²⁺, Ca²⁺ и Na⁺ на сорбцию Cu²⁺ другим минеральным сорбентом, каолином, изучено в многофакторном эксперименте. Его план и результаты приведены в табл. 1

По данным табл. 1 и известным формулам математической статистики [4], рассчитали уравнение регрессии, устанавливающее зависимость удельной сорбции Cu²⁺ (y) каолином от концентрации в растворе Mg²⁺ (x₁), Ca²⁺ (x₂) и Na⁺ (x₃) при концентрациях Cu²⁺ 50 мкмоль·л⁻¹ и каолина 1 г·л⁻¹, pH 6,5, температуре 25 °С:

$$y = 4,8 - 0,52x_1 - 0,53x_2 - 0,14x_3 + 0,07x_1x_2 - 0,04x_1x_3 + 0,03x_2x_3.$$

Адекватность полученной модели и значимость ее коэффициентов проверены при помощи критериев Фишера и Стьюдента. Относительная среднеквадратичная погрешность модели составляет 20%. Безусловно, при практическом использовании модель требует уточнения и калибровки на конкретном природном объекте.

Влияние ионов магния, кальция и натрия на поглощение ионов меди каолином: матрица планирования и результаты полного факторного эксперимента

Факторы			Функция
Концентрация, ммоль·л ⁻¹			
Mg ²⁺ (x ₁)	Ca ²⁺ (x ₂)	Na ⁺ (x ₃)	Удельная сорбция ионов меди, мкмоль·г ⁻¹ (y)
2,0	2,0	2,0	6,07
18,0	2,0	2,0	5,03
2,0	18,0	2,0	4,67
18,0	18,0	2,0	3,79
2,0	2,0	18,0	5,67
18,0	2,0	18,0	4,35
2,0	18,0	18,0	4,66
18,0	18,0	18,0	3,78

Сравнение величин коэффициентов уравнения регрессии позволяет оценить влияние рассмотренных факторов на процесс поглощения ионов Cu²⁺ каолином. Из уравнения следует, что Mg²⁺ и Ca²⁺ в одинаковой степени ингибируют сорбцию Cu²⁺ каолином, в то время как влияние Na⁺ существенно слабее, а сорбционная способность каолина заметно ниже по сравнению с ОА. Поглощение Cu²⁺ каолином, в отличие от ОА, протекает путем ионного обмена, по-видимому, ввиду отсутствия у каолина достаточного количества специфических поверхностных групп. Следовательно, ионы меди образуют с минералами как прочные, так и лабильные комплексы, но, в целом, специфическая сорбция в случае Cu²⁺ играет более важную роль.

Обсуждение

Среди проблем, связанных с изучением поведения тяжелых металлов в биосфере, одной из наиболее актуальных остается раскрытие закономерностей трансформации и миграции соединений ТМ в эстуариях и прибрежных акваториях, где пресная речная вода смешивается с соленой морской. Несмотря на незначительную концентрацию, количество металлов, ежегодно выносимое реками в эстуарии, в глобальном масштабе составляет миллионы тонн [2]. В частности, со стоком Невы в Финский залив ежегодно поступает 104 т меди и 312 т свинца [3]. В эстуариях мигрирующие химические элементы встречают геохимические барьеры (маргинальные фильтры), подробно изученные академиком А.П. Лисициным [11] в различных районах Мирового океана. В результате резкого изменения гидродинамических, химических, физико-химических и других факторов происходит смена форм миграции элементов, перераспределение элементов между взвешенной и растворенной формами, их осаждение на дно водоема. В донных отложениях (ДО) эстуариев, являющихся депозитной средой, накапливается большое количество тяжелых металлов, нефтепродуктов и органического вещества.

Значительное изменение солёности и, соответственно, концентраций основных катионов природных вод (Mg²⁺ и Ca²⁺) на протяжении эстуарных зон вызывает трансформацию соединений ТМ. Из результатов нашей работы следует, что увеличение концентраций основных катионов должно приводить к десорб-

ции Cd²⁺ и Zn²⁺ с поверхности минеральных взвесей и вследствие этого увеличивать концентрации растворенных форм Cd и Zn в воде. Вместе с тем, концентрации растворенных форм Pb изменятся незначительно. Можно также предположить, что в донных отложениях преобладают прочносвязанные формы свинца, лабильные биодоступные формы кадмия и цинка, а медь может существовать как в стабильных, так и в лабильных формах. Например, фракционный анализ ДО [14] показал наличие прочносвязанных форм свинца и подвижных форм кадмия и цинка. В работах [13, 15, 20, 23, 24, 32, 33] отмечается рост концентраций растворенных форм Cd и Zn на протяжении эстуарных зон рек Форт, Хамбер, Сены, Луары, Жиронды.

Наряду с ростом концентраций основных катионов, конкурирующих с ТМ за сорбционные места, увеличение солёности ассоциируется с ростом концентраций хлорид-ионов и может приводить к мобилизации ТМ в форме растворимых хлоридных комплексов [20, 31]. Хлоридные комплексы кадмия отличаются высокой стабильностью и растворимостью, в то время как минеральные и гуматные комплексы довольно непрочные, поэтому с ростом солёности ионы Cd²⁺ десорбируются, образуя хлоридные комплексы [9], при этом активность свободных ионов Cd²⁺ в воде будет уменьшаться [29]. Balls и др. [13] наблюдали увеличение десорбции Cd²⁺ из взвесей при увеличении солёности в эстуарии реки Форт (Шотландия), а Du Laing и др. [19] обнаружили, что высокая солёность вызывает высвобождение Cd²⁺ из CdS при окислении восстановленных донных осадков реки Шельды (Бельгия и Нидерланды), которое стимулируется как образованием хлоридных комплексов, так и ионным обменом с Mg²⁺ и Ca²⁺.

Gambrell и др. [22] изучали влияние солёности на миграцию ТМ²⁺ в солончатых болотных почвах, загрязнённых ТМ, и показали, что подвижность Cd²⁺, Cr³⁺ и Cu²⁺ возрастает при увеличении солёности, однако на мобильности Ni²⁺ и Pb²⁺ увеличение солёности не сказывается.

Солёность влияет как на форму нахождения ТМ в поверхностных водах, так и на ее токсичность. Vegslycke и др. [35] отметили уменьшение токсичности эстуарных вод по отношению к мизидам *Neomysis integer* при увеличении солёности от 5 до 25% и связали ее с уменьшением активности свободных ионов

металлов. Этот эффект характерен для Cd^{2+} и Pb^{2+} и объясняется их комплексообразованием с хлорид-ионами. Токсичность ионов Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} по отношению к мизидам практически не зависела от солености.

Greger и др. [25] показали, что при увеличении солености поглощение Cd^{2+} макрофитами *Potamogeton pectinatus* уменьшается, однако в присутствии ДО наоборот увеличивается, следовательно, соленость активизирует десорбцию ионов Cd^{2+} из ДО, повышая их концентрацию в воде и поглощение гидробионтами. Этот вывод согласуется с наблюдениями Du Laing и др. [18], отметившими повышенные концентрации Cd^{2+} в организме пауков, живущих в эстуарных солоноватых болотах. Zanders & Rojas [36] обнаружили, что аккумуляция Cd^{2+} крабами при понижении солености повышается, и объяснили этот факт как ростом активности Cd^{2+} , так и уменьшением конкуренции со стороны Ca^{2+} и Mg^{2+} .

В работе [1] изучено распределение тяжелых металлов и металлоидов в воде (включая растворенную и взвешенную формы), донных осадках и зообентосе в эстуарии река Обь–Карское море. Обнаружено, что при возрастании солености концентрация взвеси уменьшается более чем в 100 раз (от 30 до 0,25 мг·л⁻¹), при этом концентрации взвешенных форм Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Cd и As также уменьшаются в сотни раз по сравнению с речными водами, концентрации растворенных форм Mn, Zn, Cu и Pb практически не изменяются, а Cd и As – возрастают в 3–10 раз. Сделано предположение, что в эстуарных водах реки Оби взвешенная форма является преобладающей для Fe, Mn, Zn и Pb, а растворенная – для Cu, Cd и As.

В работе [33] представлена модель, имитирующая распределение и потоки кадмия и свинца по эстуарию Сены, при помощи которой можно идентифицировать связь между поступлением поллютантов в экосистему и уровнем загрязнения, чтобы оценить угрозу экологической безопасности окружающей среды. Установлено, что наибольшее влияние на

процессы растворения/сорбции ТМ оказывают соленость и сорбционные свойства взвесей. Поведение кадмия объясняется, главным образом, лабильностью его минеральных и стабильностью хлоридных комплексов и быстрой десорбцией во время переноса по эстуарию (от 4 мкг·г⁻¹ взвесей на входе до 1 мкг·г⁻¹ на выходе), вследствие чего концентрации растворенных форм Cd растут вслед за соленостью (от 10 до 80 нг·л⁻¹). В отличие от кадмия, свинец проявляет высокое сродство к минеральным взвесям (94% от общего количества составляет взвешенная форма, а сорбционная емкость взвесей по отношению к Pb составляет в среднем 100 мкг·г⁻¹), поэтому в эстуарии можно наблюдать квазиконсервативное поведение растворенных форм Pb при росте солености.

Заключение

Конкурируя с ионами цинка и кадмия за ионообменные группы минерала, ионы магния и кальция затрудняют сорбцию этих ионов оксидом алюминия, что указывает на образование лабильных комплексов цинка и кадмия с оксидом алюминия по ионообменному механизму. Ионы свинца и меди образуют с оксидом алюминия прочные внутрисферные комплексы, как следует из того, что ионы магния и кальция не влияют на сорбцию этих ионов. Вместе с тем, с каолином ионы меди связываются по ионообменному механизму с образованием неустойчивых комплексов, что следует из уравнения регрессии, полученного в результате многофакторного эксперимента. В донных отложениях следует ожидать преобладания прочносвязанных форм свинца, лабильных биодоступных форм кадмия и цинка, различных форм меди – как стабильных, так и лабильных. В эстуариях с ростом солености воды должно происходить разрушение неустойчивых минеральных комплексов кадмия и цинка, а свинцу свойственно консервативное поведение благодаря высокой прочности его минеральных комплексов, что подтверждается натурными исследованиями и геохимическими моделями.

Литература

1. Демина Л.Л., Гордеев В.В., Галкин С.В. и др. Биогеохимия металлов в маргинальном фильтре р. Обь // Геология морей и океанов: Материалы XVIII Международной научной конференции (Школы) по морской геологии. Т. IV. – М. : ГЕОС, 2009. – С. 61–65.
2. Добровольский В.В. Роль органических веществ почв в миграции тяжелых металлов // Природа. – 2004. – № 7. – С. 35–39.
3. Донченко В.К., Иванова В.В., Питулько В.М. Эколого-химические особенности прибрежных акваторий. – СПб. : Изд-во НИЦЭБ РАН, 2008. – 544 с.
4. Ермаков С.М., Бродский В.З., Жиглявский А.А. и др. Математическая теория планирования эксперимента. – М. : Наука, 1983. – 391 с.
5. Исидоров В.А. Введение в химическую эко-токсикологию. – СПб. : Химиздат, 1999. – 144 с.
6. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М. : Изд-во АН СССР, 1962. – 311 с.
7. Кудрявцева В.А., Левит Р.Л., Бережковская О.М. Влияние химического состава водной среды на формы тяжелых металлов // Региональная экология. – 2011. – № 1–2. – С. 88–95.
8. Ладонин Д.В., Пляскина О.В. Изучение механизмов поглощения Cu(II), Zn(II) и Pb(II) дерново-подзолистой почвой // Почвоведение. – 2004. – № 5. – С. 537–545.
9. Левит Р.Л., Фаустова Е.И. Влияние хлорид-ионов, pH и гуминовых веществ на комплексообразование кадмия(II) и меди(II) // Журн. прикладной химии. – 2009. – Т. 82. – С. 1916–1918.
10. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л. : Гидрометеиздат, 1986. – 270 с.

11. Лисицын А.П. Маргинальный фильтр океанов // Океанология. – 1994. – Т. 34. – С. 735–743.
12. Макарова Е.Д., Кудрявцева В.А. Адекватность методов исследования природе анализируемых объектов как основная проблема экологической аналитики // Научное приборостроение. – 1996. – Т. 6. – № 1–2. – С. 67–73.
13. Balls P.W., Laslett R.E., Price N.B. Nutrient and trace metal distributions over a complete semi-diurnal tidal cycle in the Forth estuary, Scotland. Neth // J. Sea Res. – 1994. – Vol. 33. – P. 1–17.
14. Beltra'n R., de la Rosa J.D., Santos J.C. Heavy metal mobility assessment in sediments from the Odiel River (Iberian Pyritic Belt) using sequential extraction // Environ Earth Sci. – 2010. – Vol. 61. – P. 1493–1503.
15. Betty N.G., Turner A., Tyler A.O. et al. Modelling contaminant geochemistry in estuaries // Water Research. – 1996. – Vol. 30. – P. 63–74.
16. Bradl H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents // J. Colloid and Interface Sci. – 2004. – Vol. 277. – P. 1–18.
17. Chisholm-Brause C.J., Hayes K.F., Roe A.L. et al. Spectroscopic investigation of Pb(II) complexes at the γ -Al₂O₃ / water interface // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1990. – Vol. 54. – P. 1897–1909.
18. Du Laing G., Bogaert N., Tack F.M.G. et al. Heavy metal contents (Cd, Cu, Zn) in spiders (*Pirata piraticus*) living in intertidal sediments of the river Scheldt estuary (Belgium) as affected by substrate characteristics // Sci. Total Environ. – 2002. – Vol. 289. – P. 71–81.
19. Du Laing G., De Vos R., Vandecasteele B. et al. Effect of salinity on heavy metal mobility and availability in intertidal sediments of the Scheldt estuary // Estuar Coast Shelf Sci. – 2008. – Vol. 77. – P. 589–602.
20. Du Laing G., Rinklebe J., Vandecasteele B. et al. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review // Sci. Total Environment. – 2009. – Vol. 407. – P. 3972–3985.
21. Echeverría J.C., Churio E., Garrido J.J. Retention mechanisms of Cd on illite // Clays and Clay Minerals. – 2002. – Vol. 50. – P. 614–623.
22. Gambrell R.P., Wiesepape J.B., Patrick Jr. W.H., Duff M.C. The effects of pH, redox, and salinity on metal release from a contaminated sediment // Water Air Soil Poll. – 1991. – Vol. 57–58. – P. 359–367.
23. Gonzalez J.L., Thouvenin B., Dange C. et al. Modeling of cadmium speciation and dynamics in the Seine estuary (France) // Estuaries. – 2001. – Vol. 24. – P. 1041–1055.
24. Gonzalez J.L., Dange C., Thouvenin B. Speciation of metal contaminants in estuarine environment: Interest of modeling and application to cadmium // Hydroecol. Appl. – 2001. – Vol. 13. – P. 37–55.
25. Greger M., Kautsky L., Sandberg T. A tentative model of Cd uptake in *Potamogeton pectinatus* in relation to salinity // Environ. Exp. Bot. – 1995. – Vol. 35. – P. 215–225.
26. Kot A., Namiesnic J. The role of speciation in analytical chemistry // Trends Anal. Chem. – 2000. – Vol. 19. – P. 69–79.
27. Lützenkirchen J. Ionic strength effects on cation sorption to oxides: macroscopic observations and their significance in microscopic interpretation // J. Colloid Interface Sci. – 1997. – Vol. 195. – P. 149–155.
28. Moharami S., Jalali M. Effects of cations and anions on iron and manganese sorption and desorption capacity in calcareous soils from Iran Environ // Earth Sci. – 2013. – Vol. 68. – P. 847–858.
29. Paalman M.A.A., van der Weijden C.H., Loch J.P.G. Sorption of cadmium on suspended matter under estuarine conditions: competition and complexation with major seawater ions // Water Air Soil Poll. – 1994. – Vol. 73. – P. 49–60.
30. Shaheen S.M., Tsadilas C.D., Rinklebe J. A review of the distribution coefficients of trace elements in soils: Influence of sorption system, element characteristics, and soil colloidal properties // Adv. Colloid and Interface Sci. – 2013. – Vol. 201–202. – P. 43–56.
31. Tam N.F.Y., Wong Y.S. Mangrove soils in removing pollutants from municipal wastewater of different salinities // J. Environ. Qual. – 1999. – Vol. 28. – P. 556–564.
32. Thouvenin B., Gonzalez J.L., Boutier B. Modelling of pollutant behaviour in estuaries: Application to cadmium in the Loire Estuary // Marine Chemistry. – 1997. – Vol. 58. – P. 147–161.
33. Thouvenin B., Gonzalez J.L., Chiffolleau J.F. et al. Modelling Pb and Cd dynamics in the Seine estuary // Hydrobiologia. – 2007. – Vol. 588. – P. 109–124.
34. Veeresh H., Tripathy S., Chaudhuri D. et al. Competitive adsorption behavior of selected heavy metals in three types of India amended with fly ash and sewage sludge // Environ. Geol. – 2003. – Vol. 44. – P. 363–370.
35. Verslycke T., Vangheluwe M., Heijerick D. et al. The toxicity of metal mixtures to the estuarine mysid *Neomysis integer* (Crustacea: Mysidacea) under changing salinity // Aquat. Toxicol. – 2003. – Vol. 64. – P. 307–315.
36. Zanders I.P., Rojas W.E. Salinity effects on cadmium accumulation in various tissues of the tropical fiddler crab *Uca rapax* // Environ. Pollut. – 1996. – Vol. 94. – P. 293–309.