

УДК 550.4.02

## ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ МЕДИ В ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ ПРИ ВОЗРАСТАНИИ ТЕХНОГЕННОЙ НАГРУЗКИ

© 2022 г. О. Ю. Дроздова<sup>1,\*</sup>, В. В. Демин<sup>1</sup>, М. А. Макарова<sup>2</sup>, М. М. Карпунин<sup>1</sup>, С. А. Лапицкий<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН Д.Ю. Пушаровским 24.02.2022 г.

Поступило 24.02.2022 г.

После доработки 03.03.2022 г.

Принято к публикации 09.03.2022 г.

Экспериментально изучено изменение распределения соединений Си по размерным фракциям при увеличении ее концентрации в незагрязненных поверхностных водах. Показано, что растворенные органические вещества природных вод, особенно гуминовые вещества, оказывают значительное влияние на формы нахождения Си при высоком ее содержании (до 50 мг/л), определяя стабильность ее коллоидных соединений. В поверхностных водах с низким содержанием органических веществ при их загрязнении медью будут образовываться высокомолекулярные соединения Си, что может привести к выведению Си в донные отложения.

**Ключевые слова:** поверхностные воды, медь, растворенное органическое вещество, гуминовые вещества, формы нахождения, загрязнение

**DOI:** 10.31857/S2686739722060056

Важной особенностью тяжелых металлов является то, что после попадания в окружающую среду их потенциальная токсичность в значительной степени определяется формой нахождения [1]. Медь – микроэлемент, который при избыточных концентрациях в поверхностных водах является опасным токсикантом для живых организмов [2]. Кроме того, Си может участвовать в круговороте пероксида водорода внутри водоема, играя важную роль в процессах образования ОН-радикалов в нейтральной водной среде [3, 4], что обеспечивает функцию самоочищения природных водных экосистем.

Исследования форм нахождения металлов в поверхностных водах важны не только с точки зрения их влияния на экологическую обстановку, но и для оценки путей их миграции в водных экосистемах [5]. Совершенствование научных представлений о закономерностях миграции металлов в природных ландшафтах существенно влияет на достоверность прогнозных оценок изменения состояния экосистем в условиях возрастания антропогенной нагрузки.

## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе рассмотрено изменение распределения соединений меди по размерным фракциям в трех не загрязненных водных объектах, расположенных на территории Мещерской низменности Владимирской области (55°49' с.ш., 39°22' в.д.): воды реки Сеньга, озера Сеньга и старичного оз. Ершевик. Отбор и консервация проб поверхностных вод производились в соответствии с ГОСТ Р 51592-2000. Пробы отбирали в стерильные полипропиленовые флаконы для анализа на анионы и определения металлов, а также в стеклянные емкости для определения органического углерода. Пробы для определения металлов при отборе подкисляли  $\text{HNO}_{3\text{конц}}$ . Хранили образцы до анализа при 2–4°C.

В природных водах *in situ* измеряли электропроводность (кондуктометр Hanna HI 9033) и значения рН (рН-метр Hanna HI 9025). В лаборатории в водных образцах и фильтрах определяли содержание: неорганических анионов (на ионном хроматографе Dionex ICS-2000, “Thermo”), основных катионов и меди (на атомно-абсорбционном спектрофотометре ContrAA 700, “Analytik-Jena Company” и на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 5110 ICP-OES), и растворенного органического углерода (РОУ) (на анализаторе LiquiTOC-trace, “Elementar”). Содержания гуминовых веществ (ГВ) в пробах определялись по реакции их связывания с красителем Толуидиновый синий

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: drozdova@geol.msu.ru

**Таблица 1.** Основные гидрохимические характеристики изучаемых природных вод

Показатель	р. Сеньга ( <i>n</i> = 3)	оз. Сеньга ( <i>n</i> = 3)	оз. Ершевик ( <i>n</i> = 3)
pH	6.5 ± 0.1	7.3 ± 0.1	7.0 ± 0.1
æ, мкСм/см	45 ± 5	31 ± 3	36 ± 3
K, мг/л	0.5 ± 0.1	1.2 ± 0.2	3.5 ± 0.4
Na, мг/л	2.2 ± 0.2	3.4 ± 0.4	5.9 ± 0.6
Ca, мг/л	20.0 ± 4.0	17.5 ± 2.0	13.5 ± 2.0
Mg, мг/л	5.3 ± 0.7	4.9 ± 0.5	5.8 ± 0.7
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/л	7.3 ± 0.9	33.1 ± 2.0	63.4 ± 5.0
Хлориды, мг/л	0.2 ± 0.1	н.о.	4.7 ± 0.4
Сульфаты, мг/л	0.4 ± 0.1	4.9 ± 0.6	13.3 ± 1.1
Нитраты, мг/л	0.4 ± 0.1	н.о.	0.5 ± 0.1
РОУ, мг/л	35.7 ± 4.0	27.6 ± 3.0	18.3 ± 2.8
ГВ, мг/л	21 ± 3	17 ± 3	11 ± 2
Cu, мкг/л	1.5 ± 0.1	1.6 ± 0.1	0.9 ± 0.05

[6]. В растворенной форме определялись количества катионных, анионных и нейтральных соединений меди методом ионообменной хроматографии с использованием смол: ДЭАЭ-целлюлозы (“Sigma Aldrich”) и Dowex 50 WX 8, 200–400 меш (“Serva”).

Для определения возможных изменений форм Cu при возрастании техногенной нагрузки были проведены лабораторные эксперименты по введению дополнительных количеств меди в образцы изучаемых поверхностных вод. Для этого медь в виде CuCl<sub>2</sub> вносили в образцы исследуемых вод, так чтобы конечная концентрация металла составляла 0.5, 1, 25 и 50 мг/л. Значения pH и ионная сила в экспериментах соответствовали полученным характеристикам исследуемых вод. После наступления равновесия в системе (не менее суток после введения металла) образцы последовательно фильтровались через фильтры (“Millipore”) с различным размером пор 0.45 мкм, 30 и 10 кДа (в фильтрационных установках фирмы “Amicon”). В полученных фильтратах измеряли содержание меди и растворенного органического углерода. Все варианты экспериментов проводили в трех повторностях.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследуемые воды относятся к гидрокарбонатному классу кальциевой группы [7]. Значения удельной электропроводности исследуемых природных вод находятся в диапазоне от 31 до 45 мкСм/см, а значения pH от 6.5 до 7.3. Концентрации основных неорганических анионов и катионов во всех объектах невысокие. Содержания РОУ и Cu в исследуемых водах снижаются в ряду:

река Сеньга, оз. Сеньга, оз. Ершевик. Содержания Cu во всех объектах не превышают ПДК и норм ВОЗ, принятых для водных объектов.

Основные гидрохимические характеристики изучаемых природных вод представлены в табл. 1.

Во всех исследуемых водах преобладают соединения меди <10 кДа, которые составляют 65, 75 и 96% в водах реки, оз. Сеньга и оз. Ершевик соответственно (рис. 1). Распределение Cu по различным фракциям коррелирует с распределением РОУ (рис. 2) в водах озер, где коэффициенты корреляции (*R*) составляют 0.96 в оз. Сеньга, 0.99 в оз. Ершевик, тогда как в водах реки эта зависимость выражена слабее (*R* = 0.81).

Установлено, что в растворенной форме Cu находится во всех исследованных водах преимущественно в анионной форме (табл. 2). При этом проведенные расчеты с использованием программы физико-химического моделирования Visual MINTEQ показали, что большая часть Cu (98–99%) во всех объектах исследования представлена комплексами с органическими лигандами (L). Таким образом, большая часть Cu в исследованных водах находится в виде комплексов с органическими веществами вида [CuL]<sup>n-</sup>, которые могут быть образованы как с низкомолекулярными двух- и более основными кислотами, так и с высокомолекулярными соединениями, такими как гуминовые вещества (ГВ).

Проведенные эксперименты по исследованию изменений форм Cu при увеличении техногенной нагрузки в изучаемых водных объектах показали, что введение в раствор Cu вызывает заметное увеличение доли высокомолекулярных фракций (рис. 1).

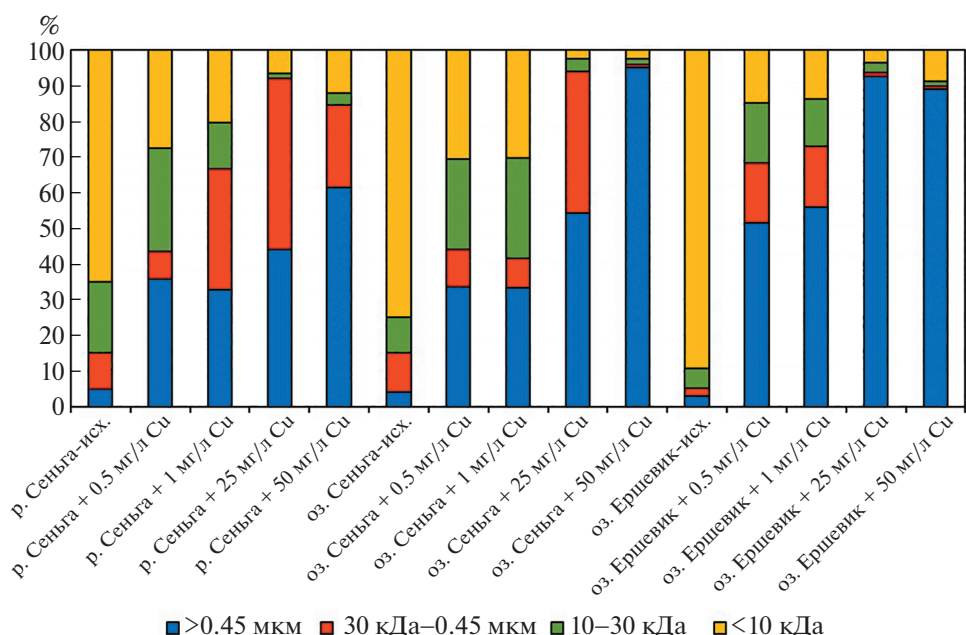


Рис. 1. Изменения распределения Cu по размерным фракциям в исследованных водах в ходе экспериментов.

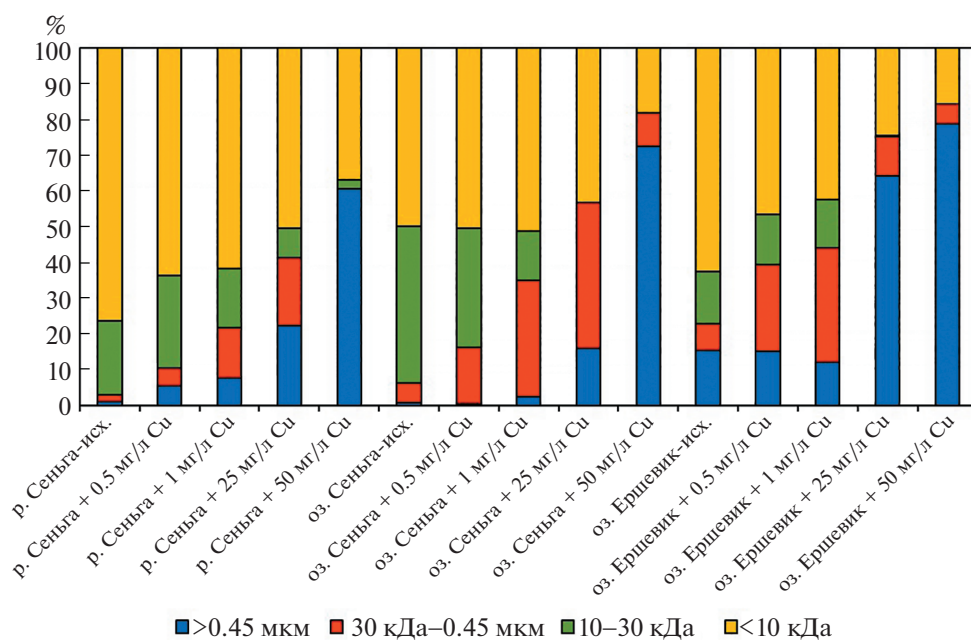


Рис. 2. Изменения распределения РОУ по размерным фракциям в исследованных водах в ходе экспериментов.

В экспериментах при добавлении 0.5 и 1 мг/л Cu увеличение размера соединений меди связано с образованием высокомолекулярных комплексов с органическими веществами, что согласуется с изменением распределения РОУ по размерным фракциям (рис. 2). Вероятнее всего, происходит образование лабильных надмолекулярных структур Cu–ГВ<sub>1</sub>·····ГВ<sub>2</sub>–Cu за счет слабых кулоновских взаимодействий [8].

При введении растворов с более высокой концентрацией Cu в систему (25 мг/л) достигалось пересыщение раствора относительно малахита, и образовывались коллоидные рентгеноаморфные частицы Cu, которые стабилизируются органическими соединениями. При этом большая стабильность коллоидов наблюдалась в водах реки и оз. Сеньга, что видно по количеству Cu и РОУ во фракции 30 кДа – 0.45 мкм. Такое отличие от вод

**Таблица 2.** Формы меди в исследованных водах

Объект	Форма, %		
	Катионная	Анионная	Нейтральная
р. Сеньга ( $n = 3$ )	$25 \pm 5$	$72 \pm 10$	$3 \pm 1$
оз. Сеньга ( $n = 3$ )	$36 \pm 7$	$62 \pm 6$	$2 \pm 1$
оз. Ершевик ( $n = 3$ )	$38 \pm 6$	$59 \pm 8$	$3 \pm 1$

оз. Ершевик, где большая часть Си представлена соединениями  $>0.45$  мкм, связано с более высоким содержанием ГВ в данных пробах (табл. 1). Известно, что ГВ могут ингибировать рост зародышей твердых фаз неорганических соединений в пересыщенных растворах и уменьшать их агрегацию за счет электростатических и стерических эффектов отталкивания, предотвращая, таким образом, осаждение коллоидов [9, 10]. Различия в результатах для вод двух озер могут быть связаны с тем, что автохтонные органические вещества, содержание которых выше в оз. Ершевик, могут способствовать агрегации и седиментации коллоидных частиц даже в присутствии стабилизирующих ГВ [11].

При внесении 50 мг/л Си содержания ГВ в водах озер недостаточно для стабилизации коллоидов и начинают образовываться более крупные частицы, состоящие главным образом из неорганических соединений Си, что обуславливает увеличение фракции  $>0.45$  мкм до 91–95%. Это может способствовать выпадению меди в осадок.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, растворенные органические вещества поверхностных вод оказывают значительное влияние на формы нахождения и миграции Си. Установлено, что стабильность коллоидных соединений Си при высоком ее содержании в системе зависит от концентрации природного органического вещества. Низкое содержание органических соединений, особенно ГВ, в водах может способствовать быстрой коагуляции минеральных коллоидов, и соответственно, высокой скорости их седиментации. В случае значительных изменений физико-химических параметров среды и восстановительных процессов в водоеме будет происходить переход Си и донных осадков в раствор, что может привести ко вторичному загрязнению поверхностных вод [12].

### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке РФФ: проект № 19-77-00017 (отбор проб и исследование их гидрохимических характеристик) и проект № 21-77-10028 (работы по определению форм меди и распре-

ления РОУ по размерным фракциям при возрастании техногенной нагрузки). Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова “Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голованова О.А., Маловская Е.А. Динамика загрязнения ионами тяжелых металлов поверхностных вод рек сибирского региона // Вестник Омского университета. 2016. № 3. С. 64–73.
2. Кашин В.К., Иванов Г.М. Медь в природных водах Забайкалья // Водные ресурсы. 2008. Т. 35. № 2. С. 239–244.
3. Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. Кишинев: Штиинца, 1983.
4. Швыдкий В.О., Штамм Е.В., Скурлатов Ю.И., Вичутинская Е.В., Зайцева Н.И., Семяк Л.В. Интоксикация природной водной среды как следствие разбалансировки внутриводоемных окислительно-восстановительных и свободно-радикальных процессов // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 8. С. 23–33.
5. Линник П.Н., Васильчук Т.А., Линник Р.П., Игнатенко И.И. Сосуществующие формы тяжелых металлов в поверхностных водах Украины и роль органических веществ в их миграции // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2. № 2. С. 130–145.
6. Sheng G.-P., Zhang M.-L., Yu H.-Q. A Rapid Quantitative Method for Humic Substances Determination in Natural Waters // Analytica Chimica Acta. 2007. V. 592. P. 162–167.
7. Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 413 с.
8. Tikhonov V.V., Drozdova O.Yu., Karpukhin M.M., Demin V.V. Participation of Cadmium (II) and copper (II) Ions in Intermolecular Forces of Humic Acids in Solutions // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2019. V. 368. 012053. P. 1–5.
9. Nanja A.F., Focke W.W., Musee N. Aggregation and Dissolution of Aluminium Oxide and Copper Oxide Nanoparticles in Natural Aqueous Matrixes // SN Applied Sciences. 2020. 2: 1164. P. 16.
10. Philippe A., Schaumann G.E. Interactions of Dissolved Organic Matter with Natural and Engineered Inorganic Colloids: A Review // Environmental Science & Technology. 2014. 48 (16). P. 8946–8962.
11. Wilkinson K.J., Joz-Roland A., Buffle J. Different Roles of Pedogenic Fulvic Acids and Aquagenic Biopolymers on Colloid Aggregation and Stability in Freshwaters // Limnology and Oceanography. 1997. 42 (8). P. 1714–1724.
12. Даувальтер В.А. Геоэкология донных отложений озер. Мурманск: Изд-во МГТУ, 2012. 242 с.

## THE CHANGES IN THE FORMS OF COPPER IN SURFACE WATERS WITH INCREASING TECHNOGENIC LOAD

O. Yu. Drozdova<sup>a,#</sup>, V. V. Demin<sup>a</sup>, M. A. Makarova<sup>b</sup>, M. M. Karpukhin<sup>a</sup>, and S. A. Lapitskiy<sup>a</sup>

<sup>a</sup>*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup>*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy, and Geochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup>*E-mail: drozdova@geol.msu.ru*

Presented by Academician of the RAS D.Yu. Pushcharovskiy February 24, 2022

The change in the distribution of Cu compounds over size fractions with an increase in its concentration in unpolluted surface waters has been experimentally studied. It has been shown that dissolved organic substances in natural waters, especially humic substances, have a significant effect on the forms of occurrence of Cu at its high content (up to 50 mg/l), determining the stability of its colloidal compounds. In surface waters with a low content of organic matter, when they are contaminated with copper, high-molecular Cu compounds will be formed, which can lead to the removal of Cu to bottom sediments.

*Keywords:* surface waters, copper, dissolved organic matter, humic substances, forms of occurrence, pollution