

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ДОННОЙ АККУМУЛЯЦИИ СВИНЦА В МАЛЫХ ВОДОЕМАХ

INVESTIGATION OF THE DYNAMICS OF BOTTOM ACCUMULATION OF LEAD IN SMALL RESERVOIRS

*O. Ivanchenkova
S. Lukashov*

Summary. This work is devoted to determining the coefficient of bottom accumulation of heavy metals in small reservoirs exposed to anthropogenic impact. The analysis of the literature data on the features of lead accumulation in bottom sediments and typical compounds in which it is localized in the water-sludge system is carried out. The method of inversion-voltammetric determination of heavy metals in natural waters and bottom sediments has been optimized. A small reservoir of recreational use in the Bryansk region of the Bryansk region was surveyed. The experimentally obtained values of lead concentrations were compared with the maximum permissible concentrations in accordance with SanPiN 1.2.3685-21 (MPC for Pb^{2+} is 0.01 mg/l). A significant excess of the maximum permissible concentration of lead in lake water was found during the 2021–2022 seasons. During the 2023 seasons, there was a sharp decrease in the concentration of lead in water. In order to study the process of sedimentation self-purification of the reservoir, the dynamics of the coefficient of bottom accumulation of lead over a three-year period was determined. The study of the trend of KDA changes depending on the concentration of lead in lake water during 12 observation seasons showed a relatively high degree of statistical reliability of this dependence (coefficient of determination $R^2 = 0.6833$). The results of the research allow us to conclude that the intensity of sedimentation self-purification of lake water from lead is ensured due to the sorption capacity of bottom sediments. In terms of further research, it is of interest to study the sorption of lead ions on bottom sediments, as well as methods for converting soluble lead compounds into sediments. The data obtained in the course of work can be used as a basis for the development of methods for the restoration of small reservoirs contaminated with lead.

Keywords: bottom accumulation coefficient, lead, small reservoirs, heavy metals, inversion voltammetry, sedimentation self-purification, bottom sediments.

Иванченкова Оксана Андреевна

*К.с.-х.н., доцент, ФГБОУ ВО Брянский государственный инженерно-технологический университет
oa-iva79@mail.ru*

Лукашов Сергей Викторович

*К.х.н., доцент, ФГБОУ ВО Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского
sergelukashov@yandex.ru*

Аннотация. Данная работа посвящена определению коэффициента донной аккумуляции тяжелых металлов в малых водоемах, подвергающихся антропогенному воздействию. Проведен анализ литературных данных об особенностях накопления свинца в донных осадках и типичных соединениях, в которых он локализован в системе вода-ил. Оптимизирована методика инверсионно-вольтамперометрического определения тяжелых металлов в природных водах и донных отложениях. Обследован малый водоем рекреационного назначения Брянского района Брянской области. Экспериментально полученные значения концентраций свинца были сопоставлены с предельно допустимыми концентрациями в соответствии с СанПиН 1.2.3685-21 (ПДК по Pb^{2+} составляет 0,01 мг/л). Установлено существенное превышение ПДК концентрации свинца в озерной воде в течение сезонов 2021–2022 гг. В период сезонов 2023 г. наблюдалось резкое снижение концентрации свинца в воде. С целью исследования процесса седиментационного самоочищения водоема была определена динамика коэффициента донной аккумуляции свинца в течение трехлетнего периода. Исследование тренда изменения КДА в зависимости от концентрации свинца в озерной воде в течение 12 сезонов наблюдений показало относительно высокую степень статистической достоверности данной зависимости (коэффициент детерминации $R^2 = 0,6833$). Результаты исследований позволяют сделать вывод об обеспечении интенсивности седиментационного самоочищения озерной воды от свинца за счет сорбционной способности донных отложений. В плане дальнейших исследований представляет интерес изучение сорбции ионов свинца на донных отложениях, а также методов перевода растворимых соединений свинца в осадки. Полученные в процессе работы данные могут быть положены в основу разработки методов восстановления малых водоемов, загрязненных свинцом.

Ключевые слова: коэффициент донной аккумуляции, свинец, малые водоемы, тяжелые металлы, инверсионная вольтамперометрия, седиментационное самоочищение, донные отложения.

Введение

Проблема сохранения водных ресурсов является приоритетной задачей государства в настоящее время. В частности, она решается в рамках национального проекта «Экология». Однако подобные глобальные проекты не позволяют решить проблемы малых водоемов. Следует отметить, что на территории

нашей страны насчитывается более двух миллионов малых озер и около 3 миллионов малых рек. Несмотря на такое разнообразие, во многих регионах европейской части нашей страны возникает дефицит пресной воды. Это связано с нарушением водного режима малых водоемов и их загрязнением [1].

Вследствие деятельности человека очень быстро растет загрязнение малых водных объектов. С по-

верхностными стоками в водоемы попадают такие загрязнители, как нефтепродукты, неорганические соли, поверхностно-активные вещества, тяжелые металлы, ароматические и гетероциклические соединения. Перечисленные экотоксиканты участвуют в пищевых цепях, накапливаются в растительных и животных организмах и в конечном итоге попадают в донные отложения [2]. Донные отложения являются лимитирующим фактором в области определения величины продуктивности водоема, влияют на процессы эвтрофирования. Наиболее уязвимыми в этом процессе являются малые водоемы, поскольку накопление токсических веществ в их донных отложениях может привести к уменьшению видового разнообразия и полному исчезновению. По характеру донных отложений можно определять степень загрязнения поверхностных вод, типичные токсиканты, входящие в их состав. [3].

Одним из опасных токсических веществ, способным накапливаться в донных отложениях является свинец. Ионы данного металла могут концентрироваться в водных растениях, моллюсках, рыбе. По данным [4] содержание свинца в донных осадках определяется геохимическими особенностями водоема и антропогенным воздействием. Кроме того, высокие адсорбционные свойства донных отложений по отношению к свинцу обуславливают малую подвижность металла. В связи со сказанным выше исследование динамики донной аккумуляции свинца является актуальной проблемой.

Ионы свинца (II) в природных водах и донных отложениях способны связываться в различные комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами. Так в работе [5] исследовано влияние неорганических лигандов CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , Br^- , F^- , NH_3 , PO_4^{3-} , OH^- и органических лигандов этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), цитрат-иона (ЦИТ), аспаргиновой кислоты. Также изучена адсорбционная способность кремнезема по отношению к ионам свинца (II). Авторами [5] показано, что свинец при pH менее 7,1 существует в виде ионов Pb^{2+} , при более высоких значениях водородного показателя свинец существует в основном в виде карбонатных и гидроксокомплексов. Образование комплексных соединений свинца с органическими лигандами происходит в случае значительного избытка последних (ЭДТА 30 кратное превышение, а ЦИТ 100 кратное превышение по отношению к концентрации ионов свинца (II)). Сорбционная способность донных отложений по отношению к свинцу определяется их составом и доступной развитой поверхностью. При этом свинец может физически адсорбироваться на поверхности, включаться в структуру кристаллических осадков [5] или участвовать в процессах ионного обмена, например, в случае глинистых донных отложений [6].

В связи с многообразием соединений, в виде которых может существовать свинец, возникает проблема поис-

ка интегрального показателя, позволяющего оценить содержание свинца в системе вода-донные отложения. По нашему мнению, таким показателем может служить коэффициент донной аккумуляции, представляющий собой отношение равновесных концентраций металла в донных отложениях по отношению к воде.

Цель исследования

Определение коэффициента донной аккумуляции свинца для исследования процесса седиментационного самоочищения малого водоема.

Материал и методы исследования

В качестве объекта исследования был выбран малый водоем — озеро Октябрьское Брянского района Брянской области. Отбор проб воды и донных отложений производился в точках 1–6 (рис. 1).

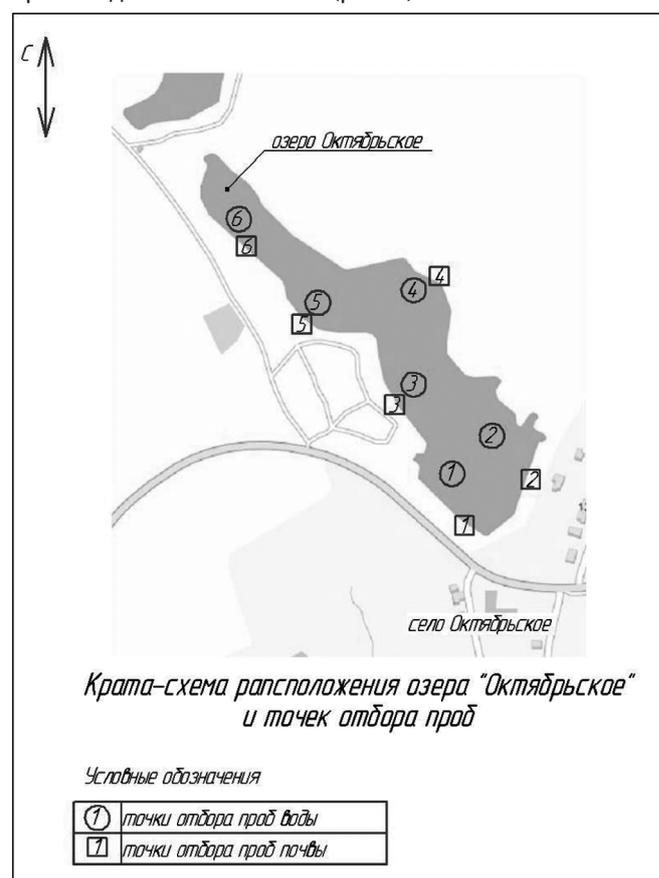


Рис. 1. Карта-схема расположения озера Октябрьского Брянского района Брянской области и точек отбора проб: □ — воды и ○ — донных отложений

При отборе проб донных отложений руководствовались ГОСТ 17.1.5.01-80. Пробы воды отбирали в соответствии с ГОСТ 31861-2012.

В работе использовали реактивы квалификации о.с.ч. или х.ч. Для приготовления растворов использо-

вали бидистиллированную воду. Применяли растворы ГСО № 7255-96 Cu (II), № 7252-96 Pb (II), № 7472-98 Cd (II), № 7256-96 Zn (II), содержащие 1 г/дм³ ионов металлов.

Количественное определение концентраций свинца в озерной воде и донных отложениях проводили методом инверсионной вольтамперометрии на полярографе АВС-1.1 в соответствии с оптимизированной нами методикой.

Учитывая рекреационное назначение исследуемого водного объекта, сравнительную оценку полученных данных и нормируемых показателей по загрязняющим веществам выполняли в соответствии с СанПиНом 1.2.3685-21.

Обработку полученных результатов выполняли с использованием Microsoft Excel.

Результаты исследования и их обсуждение

Пробы воды и донных отложений для анализа отбирались в 6 точках (рис. 1) ежегодно в течение трёхлетнего периода по четырем сезонам: весна, лето, осень и зима. Химический анализ проб воды на содержание свинца производился в соответствии с оптимизированной методикой, нижний предел чувствительности — 10⁻⁵ моль/л.

Для количественного анализа свинца в природных водах и донных отложениях нами была оптимизирована методика «4 элемента», входящая в программное обеспечение полярографа АВС-1.1.

В процессе исследования нами выполнена оптимизация следующих параметров определения ионов тяжелых металлов в растворе: время накопления металла на электроде; концентрация добавки; предобработка поверхности стеклоуглеродного электрода [7].

Были установлены оптимальные времена накопления ионов металлов на электроде. Установлено, что оптимальное время накопления для Cu²⁺ и Pb²⁺ составляет 60 с, а для ионов Cd²⁺ и Zn²⁺ оно является 80 с, так как период накопления соответствующих металлов на электроде при данном времени составляет менее 30 %.

Нами установлены оптимальные параметры вольтамперометрических характеристик определения Pb (II), Cu (II), Cd (II) и Zn (II) в водных растворах в зависимости от предобработки поверхности электрода: пассивация в системе 0,1М КСl (50 мл) + ацетон (0,5 мл), t= 80 °С и пассивация в системе 0,1М КОН (50 мл) + ацетон (0,5 мл), t= 80 °С (табл. 1).

Количественное определение свинца в природных водах и донных отложениях проводили по следующему алгоритму:

Таблица 1.

Вольтамперометрические характеристики определения Cu (II), Pb (II), Cd (II), Zn (II) в водных растворах при различных вариантах предобработки поверхности электрода

Тяжелые металлы	Потенциал U, мВ			Время накопления, с	Время успокоения, с	Циклы	Диапазон	Скорость, об/мин
	0,5 мкг/л	30 мкг/л	150 мкг/л					
(КСl+ацетон, 80 °С)								
Pb(II)	-1200	-1400	-1400	60	10	3	2	1000
Cd(II)	-950	-950	-950	80	10	3	2	1000
Cu(II)	-850	-850	-950	60	10	3	2	1000
Zn(II)	-900	-900	-1000	80	10	3	2	1000
Погрешность определения	14%	7%	3%	–	–	–	–	–
(КОН+ацетон, 80 °С)								
Pb(II)	-1200	-1200	-1200	60	10	3	2	1000
Cd(II)	-950	-950	-950	80	10	3	2	1000
Cu(II)	-950	-950	-950	60	10	3	2	1000
Zn(II)	-900	-1000	-1000	80	10	3	2	1000
Погрешность определения	6%	3%	2%	–	–	–	–	–

1. Отбирали рабочую пробу анализируемой воды (водной вытяжки из донных отложений) мерной пипеткой (25 мл);
2. Добавляли в рабочую пробу 2 мл раствора HNO_3 ;
3. Выпаривали раствор до влажных солей;
4. В выпарительную чашу добавляли 1 мл HCl (1 моль/л) и 3 мл H_2O_2 (конц.);
5. Упаривали анализируемый раствор досуха;
6. При охлаждении остатка, до комнатной температуры, добавляли 15 мл разбавленного фонового раствора (анализируемый раствор должен иметь $\text{pH} = 2$, при необходимости раствор можно подкислить HCl);
7. Анализируемый раствор фильтровали, затем переносили в мерную колбу ($V=25$ мл), с последующим добавлением разбавленного фонового раствора до метки;
8. Весь рабочий объем ($V=25$ мл) переносили в стеклоглеродную ячейку;
9. Устанавливали оптимальные вольтамперометрические параметры определения Pb^{2+} в соответствии с табл.1 (пассивация в системе $\text{KOH}+\text{ацетон}$, 80°C);
10. Методом добавок устанавливали концентрацию Pb^{2+} в анализируемой пробе.

Степень загрязнения озерной воды свинцом оценивали в соответствии с СанПин 1.2.3685-21 (ПДК по Pb^{2+} составляет 0,01 мг/л). Хотя содержание тяжелых металлов в донных отложениях российскими нормативными документами не регламентируются, однако существует возможность оценивать степень загрязнения донных отложений в контролируемом районе на основе соответствия уровня содержания тяжелых металлов критериям, которые установлены СанПин 1.2.3685-21 для Почв населенных мест и сельскохозяйственных угодий (ПДК по Pb^{2+} составляет 65 мг/кг).

Степень накопления тяжелых металлов в донных отложениях оценивали с помощью коэффициента донной аккумуляции (далее — КДА), определяемый по формуле:

$$\text{КДА} = C_{\text{до}} / C_{\text{вода}} \quad (1)$$

где $C_{\text{до}}$ — концентрация загрязняющего вещества в донных отложениях, мг/кг;

$C_{\text{вода}}$ — концентрация этого вещества в воде, отобранной одновременно в этом же створе, мг/л.

КДА закреплен в «Методических указаниях по осуществлению государственного мониторинга водных объектов в части организации и проведения наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов» [8].

Величины КДА, равные $n \times 10$ (где n от 1 до 9) при низких концентрациях загрязняющих веществ в воде и донных отложениях обычно характеризуют обстановку в водном объекте как относительно удовлетворительную (без признаков хронического загрязнения).

Невысокие значения КДА ($n \times 10 - n \times 10^2$) и повышенные концентрации загрязняющих веществ в воде указывают на поступление в водный объект свежего загрязнения.

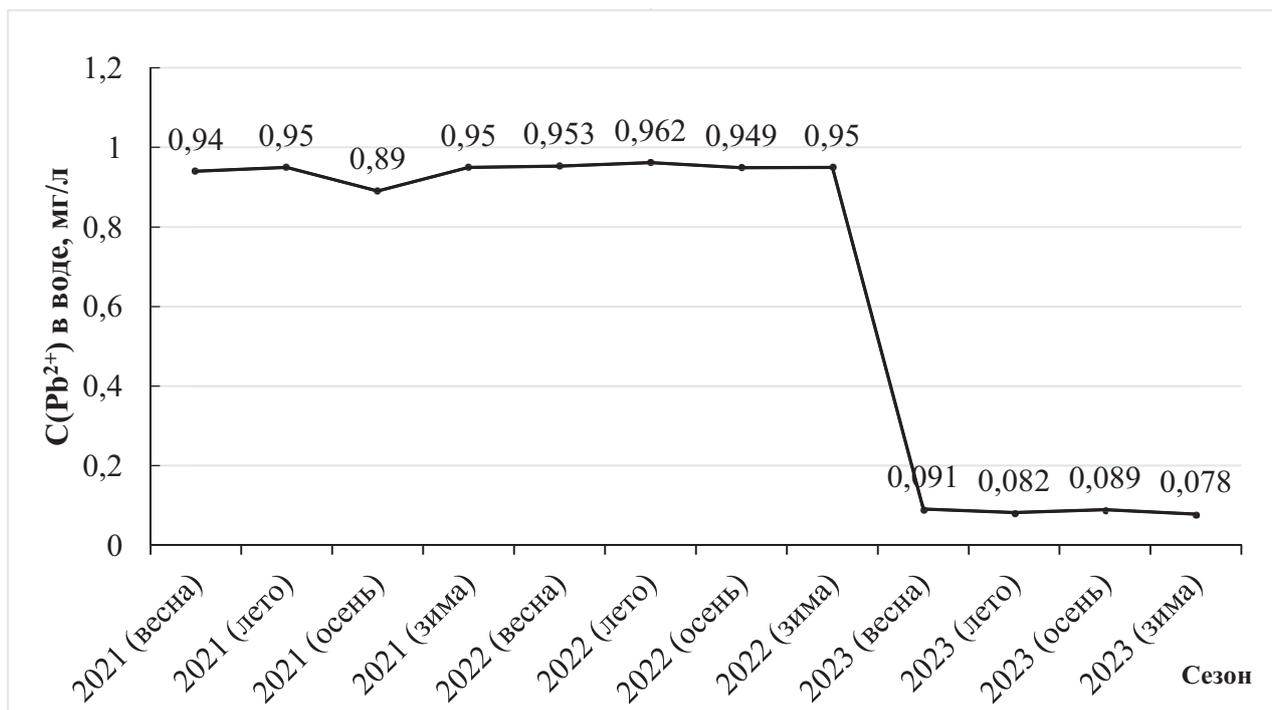
Значения КДА, равные от $n \times 10^3$ до $n \times 10^4$ при концентрациях загрязняющего вещества в воде, существенно превышающих величину ПДК, свидетельствуют о высоком уровне хронического загрязнения водного объекта.

К основным факторам, оказывающим влияние на КДА, можно отнести не только характеристику загрязняющих компонентов, но и специфику процессов, протекающих в системе «вода — донные отложения», морфологическую характеристику, геологическое строение и рельеф водосборной территории.

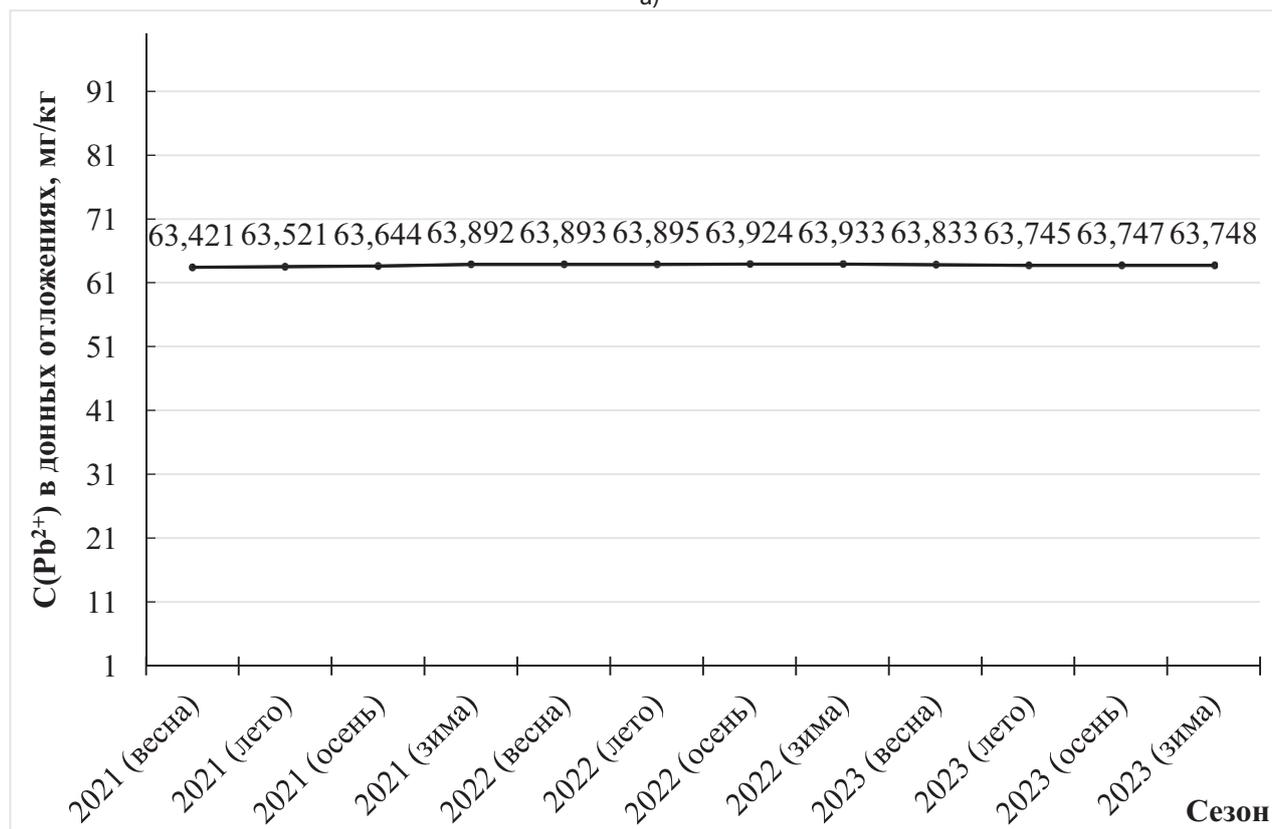
Водосборная территория озера Октябрьское включает в себя дамбу, по гребню которой проходит автомобильная дорога, имеющая асфальтобетонное покрытие с достаточно высокой интенсивностью движения авто-

Таблица 2.
Данные для вычисления коэффициента донной аккумуляции Pb^{2+} , озеро Октябрьское

Сезон года	Валовое содержание Pb^{2+} в воде, мг/л	Валовое содержание Pb^{2+} в донных отложениях, мг/кг	Коэффициент донной аккумуляции (КДА)
2021 г.			
Весна	0,940	63,421	67,469
Лето	0,950	63,521	66,864
Осень	0,890	63,644	71,510
Зима	0,950	63,892	67,255
2022 г.			
Весна	0,953	63,893	67,044
Лето	0,962	63,895	66,419
Осень	0,949	63,924	67,359
Зима	0,950	63,933	67,298
2023 г.			
Весна	0,091	63,833	701,462
Лето	0,082	63,745	777,378
Осень	0,089	63,747	716,258
Зима	0,078	63,748	817,282



а)



б)

Рис. 2. Динамика изменения концентраций свинца: а) в воде; б) в донных отложениях

транспортных средств. Предположительно, она и является основным источником поступления свинца в водный объект.

КДА рассчитывали для каждой точки, где был произведен отбор проб воды и донных отложений, затем выводили среднесезонное значение для исследуемого объекта (зеро Октябрьское) (табл. 2).

Сорбция тяжелых металлов донными отложениями зависит от особенностей их состава. Наиболее распространены в озере глинисто-илистые осадки (фракция 0,01 мм — их более 70 %). Их отличительная черта — смесь в близких пропорциях фракций ила, глины и песка, включая детрит.

На рисунке 2 представлены данные трехлетнего (2021–2023 гг.) исследования динамики концентрации Pb^{2+} в воде и донных отложениях озера Октябрьское. Из полученных данных следует, что концентрация свинца в озерной воде в течение сезонов 2021–2022 гг. существенно превышала ПДК (в среднем в 90 раз). В 2023 г. наблюдается резкое снижение концентрации свинца в воде (рисунок 2, а). По нашему мнению, данный факт можно объяснить изменением водного режима исследуемого объекта. Так, если в течение 2021–2022 гг. наблюдалось резкое обмеление озера Октябрьское, то в 2023 г. уровень воды поднялся в среднем 2–2,5 м. Следовательно, можно предположить, что уменьшение концентрации свинца в озерной воде в 2023 г. объясняется эффектом разбавления.

Также следует отметить, что концентрация свинца в донных отложениях не превышала ПДК и практически не изменялась в течение всего периода исследования (рисунок 2, б).

Наблюдаемые явления могут свидетельствовать о незначительном вкладе сорбционных свойств донных отложений по отношению к ионам свинца в процесс седиментационного самоочищения водоема. В связи с этим нами была исследована динамика изменения КДА в зависимости от концентрации свинца в озерной воде (рисунок 3).

Полученные значения КДА характеризуют обстановку в озере Октябрьское как относительно удовлетворительную (с признаками загрязнения), т.к. соответствуют условию КДА ($n \times 10 - n \times 10^2$).

КДА исследуемого озера Октябрьское в течение сезонов 2021–2022 гг. находился в пределах (67,255–71,510) и изменялся незначительно. Однако в 2023 г. наблюдался резкий рост значений КДА (до 817,282) (рисунок 3). С нашей точки зрения, значения КДА в сезонах 2023 г. следует рассматривать как «кажущийся», т.к. их увеличение связано не с процессами сорбции свинца донными отложениями, а с эффектом разбавления, описанным нами выше.

Исследование тренда изменения КДА в зависимости от концентрации свинца в озерной воде в течение 12 сезонов наблюдений показало, что эта зависимость характеризуется относительно высокой степенью стати-

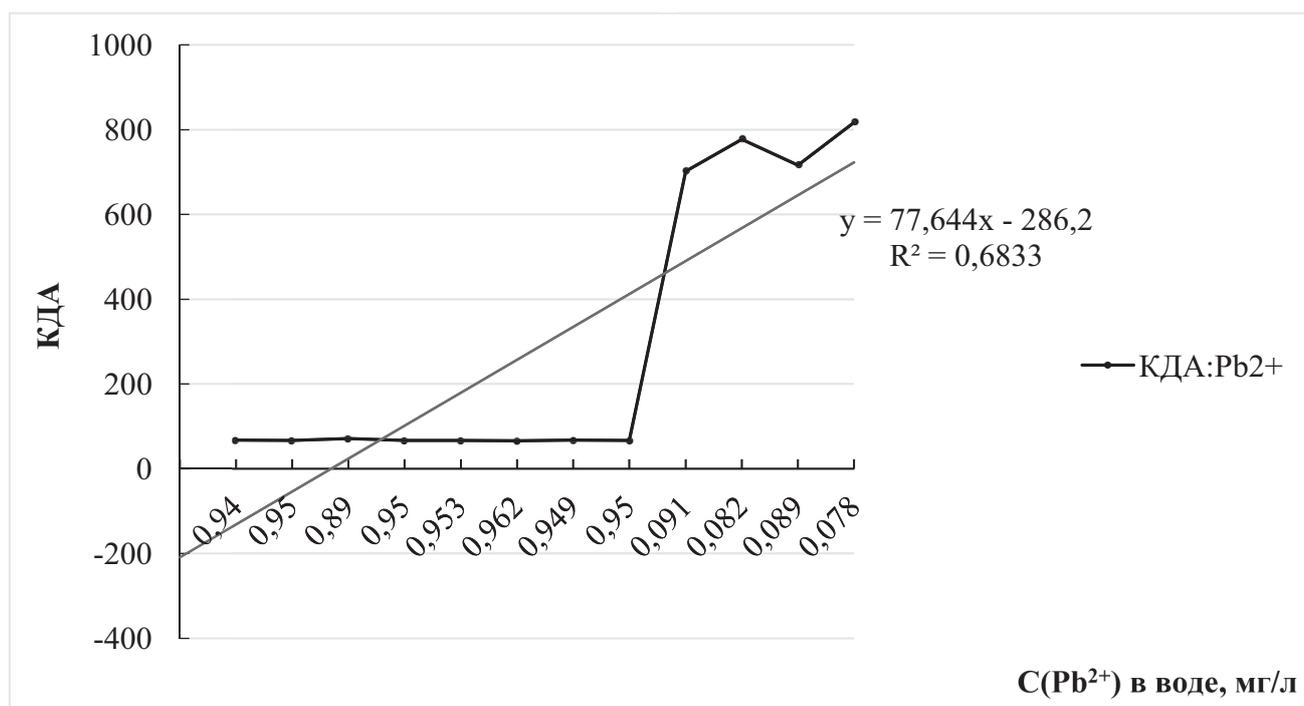


Рис. 3. Динамика КДА в зависимости от концентрации Pb^{2+} в воде озера Октябрьское

стической достоверности (коэффициент детерминации $R^2 = 0,6833$).

Полученные данные позволяют сделать вывод, что интенсивность седиментационного самоочищения озерной воды от свинца обеспечивалась за счет сорбционной способности донных отложений.

На основании вышеизложенного, представляет интерес исследование сорбции ионов свинца на донных отложениях озера Октябрьское, а также методов перевода растворимых соединений свинца в осадки. Данные перспективные исследования могут быть положены в основу разработки методов восстановления малых водоемов, загрязненных свинцом.

Выводы

Проанализированы литературные данные об особенностях накопления свинца в донных отложениях. Приведены сведения о типичных соединениях свинца, в виде которых он может находиться в системе вода-ил при различных значениях pH среды.

Рассмотрен методологический подход к оценке накопления свинца в озере. Предложено использование коэффициента донной аккумуляции в качестве интегрального показателя оценки степени накопления свинца в донных отложениях.

Оптимизирована методика инверсионно-вольтамперометрического количественного определения тяжелых металлов в природной воде и донных осадках, которая может быть использована при проведении экологического мониторинга водоемов.

Обследовано озеро Октябрьское Брянского района Брянской области. Определена динамика коэффициента донной аккумуляции свинца в течение трехлетнего периода. Показано, что протекает процесс седиментационного самоочищения малого водоема за счет сорбционной активности донных отложений по отношению к свинцу.

Полученные в работе данные могут быть положены в основу разработки мероприятий ревитализации малых водоемов, загрязненных свинцом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернова, Г.А. Деградация малых рек как одна из острых экологических проблем современности / Г.А. Чернова, Е.А. Колчин, Д.А. Денисов, А.В. Буйлов // Инновации и перспективы современной науки. Естественные науки [Электронный ресурс]: сборник трудов молодых ученых. Издательский дом «Астраханский университет». Астрахань — 2018 С. 93–96.
2. Тушина А.С. Геоэкологическая оценка малых водоемов города Новосибирска. Кандидатская диссертация. Специальность 25.00.36. Барнаул 2021. 251 С.
3. Иванов, Д.В. Оценка качества донных отложений малого водоема урбанизированной территории / Д.В. Иванов, И.И. Зиганшин, Р.Р. Хасанов // Биодиагностика состояния природных и природно-техногенных систем: Материалы XXI Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, Киров, 15 ноября 2023 года. — Киров: Вятский государственный университет, 2023. — С. 72–76.
4. Затонская В.М., Лобанов Ф.И., Макаров Н.В. Некоторые аспекты загрязнения окружающей и внутренней среды свинцом // Успехи химии. 1981. № 4. С.693–714.
5. Vuceta I., Morgan J.I, Environ. Sci. Technol., 1978, v.12. p. 1302.
6. Tarrah H., Pickering W. F. Water, Air, Soil Pollut, 1977, v. 8. p. 187.
7. Дедкова Д.А. Определение тяжелых металлов в природных водах методом инверсионной вольтамперометрии // Материалы международной научной конференции «Молодые исследователи — регионам» — 2022. Т. 1. С. 421–423.
8. Приказ Министерства природных ресурсов и экологии РФ №112 от 24 февраля 2014 года об утверждении «Методических указаний по осуществлению государственного мониторинга водных объектов в части организации и проведения наблюдений за содержанием загрязняющих веществ в донных отложениях водных объектов». [Электронный ресурс]. URL: [https:// docs. Cntd.ru /document/ 499081160? ysclid=lr0n4cil9t699212169](https://docs.cntd.ru/document/499081160?ysclid=lr0n4cil9t699212169) (дата обращения 13.11.2023 г.)

© Иванченкова Оксана Андреевна (oa-iva79@mail.ru); Лукашов Сергей Викторович (sergelukashov@yandex.ru)
Журнал «Современная наука: актуальные проблемы теории и практики»