

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАСЧЕТНЫХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ О СОСУЩЕСТВУЮЩИХ ФОРМАХ ЖЕЛЕЗА, КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ В ПРЕСНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Р.П. Линник и О.А. Запорожец

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, 01033 Киев, Украина

*(Принята к опубликованию 18 сентября 2002 г.)*

В статье приведены результаты оценки соотношения форм железа, кобальта и никеля в пресных поверхностных водах (на примере водохранилищ Днепра), выполненной расчетными и экспериментальными методами. Последние включали методы мембранной фильтрации, гель-проникающей и ионообменной хроматографии в сочетании с хемилюминесцентным детектированием. Обнаружено, что растворенные формы исследованных металлов в воде днепровских водохранилищ представлены главным образом комплексными соединениями с органическими лигандами, преимущественно с фульвокислотами. Установлено, что результаты расчетов в значительной степени зависят от выбора значений условных констант устойчивости комплексных соединений металлов с природными органическими веществами. В связи с отсутствием надежных данных о константах устойчивости фульватных комплексов результаты, полученные расчетными методами, часто не отражают реального распределения металлов среди сосуществующих форм.

**Ключевые слова:** формы миграции, железо, кобальт, никель, гуминовые кислоты, фульвокислоты, фотолит, комплексообразование.

### Введение

Качество поверхностных вод, которое в значительной степени зависит от содержания и форм нахождения в них тяжелых металлов, является важной характеристикой экологического состояния водных экосистем. В связи с этим возникает проблема исследования сосуществующих форм тяжелых металлов в водных объектах.

Несмотря на то, что для определения металлов предложен целый ряд современных методов анализа, определение сосуществующих форм тяжелых металлов в природных водах остается сложной задачей, требующей решения. Причина этого заключается, прежде всего, в сложности объекта исследования, а также в низких концентрациях металлов в водах, в наличии так называемого «фонового» электролита и высокомолекулярных органических соединений, таких как гумусовые кислоты, белки, углеводы, полипептиды и другие. Кроме того, ионы металлов в водоеме не только вступают в реакции с разнообразными неорганическими и органическими лигандами, но взаимодействуют с коллоидными частицами, взвесями, донны-

ми отложениями и ассимилируются живыми организмами [1]. В результате в водной среде в равновесии находятся различные формы одного и того же металла, и лишь небольшая часть аналитических методик пригодна для их раздельного определения.

Большинство методик, в том числе и арбитражных, позволяет определять не концентрации отдельных форм металла, а общее его содержание, которое характеризует лишь уровень загрязнения водоема, но не отражают эколого-токсикологическую ситуацию. Недостатком многих методов, включая фотометрические и экстракционно-фотометрические, является нарушение в процессе анализа равновесия между сосуществующими формами, что приводит к получению искаженной информации о состоянии элементов в природных водах [2]. Круг методов анализа, которые отвечали бы указанным выше критериям, часто ограничен также их малой чувствительностью и невысокой избирательностью по отношению к определяемому компоненту.

Согласно литературным публикациям, на-

ибо более перспективными для изучения форм нахождения металлов в природных водах являются инверсионно-вольтамперометрические [3,4] и каталитические методы анализа [5,6], включая хемилюминесцентные, в обычном и проточно-инжекционном вариантах [2]. Они характеризуются достаточно высокой чувствительностью, в большинстве случаев хорошей избирательностью и, что самое главное, использование указанных методов не приводит к существенному нарушению равновесия между отдельными формами тяжелых металлов.

Учитывая сложность объекта исследований и ограниченный круг методов, пригодных для этих целей, логично предположить, что данную проблему целесообразно решать с помощью расчетных методов, базирующихся на использовании констант устойчивости комплексных соединений металлов, растворимости малорастворимых соединений и сведений о концентрации комплексобразующих лигандов в водном объекте. На современном этапе развития вычислительной техники такие расчеты могут быть выполнены с достаточной точностью и оперативностью.

Целью настоящей работы является сопоставление расчетных и экспериментальных данных о распределении железа, кобальта и никеля среди сосуществующих форм в некоторых водоемах Украины.

### Методы и материалы исследований

**Расчет распределения Fe (III), Co (II) и Ni (II) между сосуществующими формами.** Уравнение баланса всех растворимых форм железа, кобальта или никеля в природной воде имеет вид

$$C_M = [M^{m+}] + \sum_1^n [ML_n],$$

где  $C_M$  — суммарная концентрация растворенных форм металла,  $[M^{m+}]$  — концентрация ионов металла, не связанных в комплексные соединения, и  $[ML_n]$  — концентрация комплексных соединений с неорганическими и органическими лигандами.

Мольная доля каждого комплексного соединения металла ( $\alpha_{[ML_n]}$ ) и его свободных ионов ( $\alpha_{[M^{m+}]}$ ) может быть рассчитана по следующим уравнениям:

$$\alpha_{[ML_n]} = \frac{\beta_n \cdot [L]^n}{\Phi} \cdot 100,$$

$$\alpha_{[M^{m+}]} = \frac{1}{\Phi} \cdot 100,$$

$$\Phi = 1 + \beta_1[L_1] + \beta_2[L_1]^2 + \dots + \beta_1[L_2] + \beta_2[L_2]^2 + \dots + \beta_1[L_n] + \beta_2[L_n]^2 + \dots + \beta_n[L_n]^n,$$

где  $\beta_n$  — константа устойчивости комплексного соединения  $[ML_n]$ ,  $[L]$  — равновесная концентрация лиганда,  $\Phi$  — функция Фронеуса и  $L_1 \dots L_n$  — комплексобразующие лиганды.

**Экспериментальное исследование сосуществующих форм Fe (III), Co(II) и Ni(II).** Для отделения взвешенных частиц свежееотобранные пробы воды фильтровали под давлением  $1.96 \cdot 10^5$  Па. Для этого использовали прибор ГР-60 (прибор Куприна), компрессорную установку УК 40-2М и мембранные фильтры с диаметром пор 0.40 мкм (Synpro, Чехия). Концентрацию свободных ионов металлов в полученном фильтрате определяли с помощью хемилюминесцентных методик: Fe(III) — по реакции окисления люминола пероксидом водорода в присутствии диэтилентриамин [7], а Co(II) и Ni(II) — по реакции окисления 4-диэтиламинофталгидразида пероксидом водорода [8,9]. Как показали результаты предварительных исследований, общее содержание растворенных металлов может быть определено с помощью этих же методик лишь после разрушения органических веществ природных вод. Для этого было использовано фотохимическое окисление растворенных органических веществ (РОВ).

**Фракционирование комплексных соединений металлов с РОВ по знаку заряда и молекулярной массе.** Разделение комплексных соединений металлов с РОВ по знаку заряда выполняли с помощью метода ионообменной хроматографии (рис. 1-а), используя колонки, заполненные целлюлозными ионитами. В качестве анионита применяли диэтиламиноэтилцеллюлозу (ДЭАЭ) в ОН-форме и катионита — карбоксиметилцеллюлозу (КМ) в Н<sup>+</sup>-форме (Reanal, Венгрия) [10]. Указанный метод позволяет выделять комплексные соединения металлов анионной (главным образом с гумусовыми веществами), катионной (с белковоподобными веществами) и нейтральной (с углеводами) природы.

Распределение Fe (III), Co (II) и Ni (II) среди органических комплексных соединений различной молекулярной массы изучали методом гель-хроматографии на колонке с молселектом G-75 (Венгрия) и гелем Toyopearl HW-50F (TOYO SODA Manufacturing Ltd, Япония) (рис. 1-б). Параметры колонок: диаметр — 2.6 и 3.2 см, высота столбика геля — 62.0 и 61.5 см, свободный объем колонки ( $V_0$ ) — 87.0 и 135.0 мл, общий объем колонки ( $V_t$ ) — 330 и 380 мл соответственно. Предварительно колонки с гелями были откалиброваны с помощью органических веществ с известной молекулярной массой (кДа): глюкоза — 0.18, полиэтиленгликоли — 0.6, 1.0 и 2.0, трипсин — 23.8, карбоангидраза — 29.0 и декстран — 70.0.

Молекулярную массу органических веществ и комплексных соединений металлов находили по графику, представляющему собой линейную зависимость логарифма молекулярной массы (lg M. м.) от коэффициента распределения ( $R = (V - V_0)/(V_t - V_0)$ ). В качестве элюента использовали растворы NaCl (0.05 моль·л<sup>-1</sup>) и KNO<sub>3</sub> (0.02 моль·л<sup>-1</sup>) соответственно для первой и второй колонок. Фракции объемом 15 мл собирали при помощи коллектора «Dombifrac D-002» (Украина). Скорость элюирования составляла 1.0 или 1.2 мл·мин<sup>-1</sup> и поддерживалась постоянной при помощи перистальтического насоса P-1 (BioMark, Inc.). Предварительное концентрирование проб

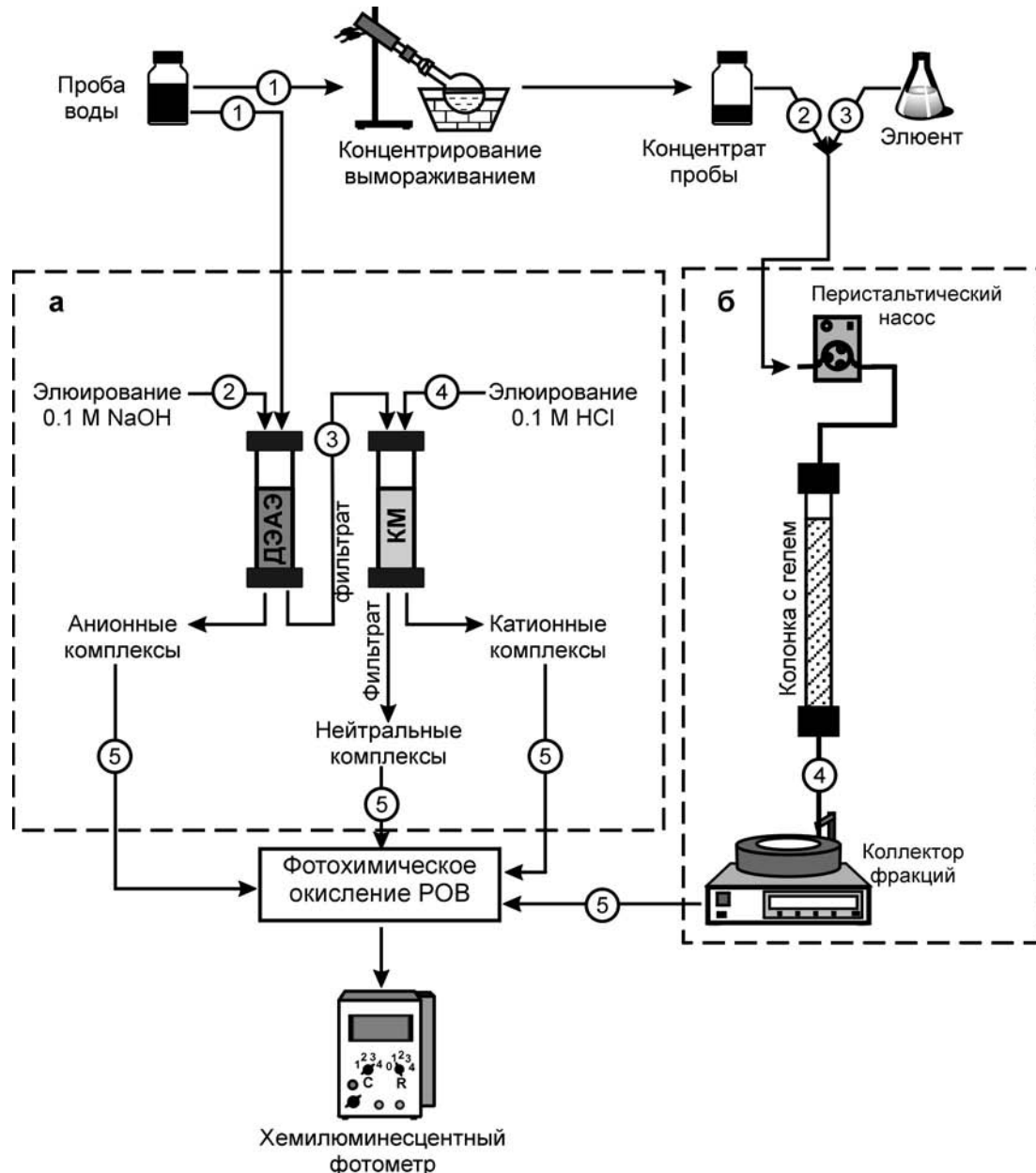


Рис. 1. Схема фракционирования органических комплексных соединений по знаку заряда (а) и молекулярной массе (б) и хемилюминесцентного определения металлов в их составе. Цифрами обозначена последовательность выполнения отдельных этапов исследования.

(в 6–8 раз) выполняли путем их вымораживания [1].

*Фотохимическая подготовка проб.* Надежность и достоверность результатов исследования распределения металлов среди их сосуществующих форм зависит в значительной степени от полноты разрушения РОВ, с которыми они могут быть связаны в прочные комплексные соединения. Предварительно было установлено, что комплексообразование с участием органических веществ приводит к снижению каталитической активности металлов или полному ее исчезновению. В этом можно убедиться на примере модельных растворов (табл. 1), которые приготавливали на основе ЭДТА, гуминовых кислот (ГК) или

фульвокислот (ФК) определенной концентрации с добавлением Fe (III), Co (II), Ni (II) и выдерживали несколько суток для связывания ионов металлов и достижения равновесного состояния. Ионную силу регулировали раствором  $KNO_3$ , концентрация которого составляла 0.1 моль·л<sup>-1</sup>. Установлено, что большая часть исследованных металлов находилась в составе комплексных соединений, поскольку концентрация их свободных ионов как каталитически активной формы была значительно ниже исходной, и лишь после фотохимического окисления РОВ содержание вводимых металлов оказалось равным начальному. Поэтому оптимальные условия фотолиза изучали на примере орга-

Таблица 1

Результаты хемилюминесцентного определения Fe(III), Co(II) и Ni(II) (после достижения равновесия реакций комплексообразования) в модельных растворах с ГК, ФК и ЭДТА без предварительного фотолиза

Компоненты модельного раствора	pH	Концентрация органического вещества, мг·л <sup>-1</sup>	Металл, мкг·л <sup>-1</sup>	
			Введено	Найдено
ГК, Fe(III), KNO <sub>3</sub>	5.0	25	350	58.8 ± 9.3
ГК, Co(II), KNO <sub>3</sub>	7.5	30	75	30.5 ± 4.9
ГК, Co(II), KNO <sub>3</sub>	8.2	30	100	24.5 ± 1.4
ЭДТА, Co(II), KNO <sub>3</sub>	5.3	3.4	100	1.3 ± 0.1
ФК, Ni(II), KNO <sub>3</sub>	7.4	25	250	66.1 ± 8.4

нических веществ как природных вод, так и отмеченных выше модельных растворов.

УФ облучение проб воды осуществляли в кварцевых стаканах емкостью 50 мл при pH, близком к единице, в отсутствие и в присутствии пероксида водорода, концентрация которого составляла  $(1-3) \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>. В качестве источника УФ излучения использовали ртутно-кварцевую лампу ДРТ-1000 мощностью 1000 Вт. Полноту высвобождения металлов из состава органических комплексных соединений контролировали в зависимости от продолжительности облучения (рис. 2).

Как показывают результаты проведенных исследований (рис. 2-А), разрушение РОВ в отсутствие H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> требует более продолжительного времени облучения. Например, для полной фотохимической деструкции органических комплексов железа необходимо не менее 4.0–4.5 часов. В присутствии пероксида водорода фотохимическое окисление РОВ достигается в течение 2.0–2.5 часов (см. рис. 2-А, кривые 3 и 4). Разрушение комплексных соединений кобальта и никеля происходит быстрее (см. рис. 2-Б и 2-В). Тем не менее, для высвобождения кобальта из состава гуматных комплексов необходимо более продолжительное время облучения, чем для разрушения комплексов с ЭДТА. По-видимому, это связано со строением гуминовых кислот, являющихся полиэлектролитами нерегулярного строения со сложным ароматическим каркасом.

Результаты проведенного нами гель-хроматографического исследования распределения использованных гуминовых кислот по молекулярной массе свидетельствуют о наличии в их составе как высокомолекулярных, так и соединений с меньшей молекулярной массой (рис. 3). Образующиеся гуматные комплексы исследованных нами металлов также характеризуются различной молекулярной массой и, очевидно, обладают различной устойчивостью к воздействию УФ облучения. Наиболее вероятно, что под влиянием УФ света вначале происходит расщепление макромолекул гуминовых кислот на соединения с меньшей молекулярной массой, которые при этом

не теряют комплексообразующих свойств. Дальнейшее же облучение приводит к более глубокому их окислению, в результате чего происходит полное высвобождение ионов металлов. Существенное ускорение фотолиза РОВ в присутствии пероксида водорода происходит вследствие увеличения концентрации ОН-радикалов, образующихся при воздействии УФ света на H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В дальнейших наших исследованиях фотохимическую подготовку проб проводили только в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а продолжительность УФ облучения составляла около 2.5 часа.

### Результаты исследования

Расчеты были выполнены для Киевского (верхнего в каскаде) и замыкающего каскад Каховского водохранилищ. Химический состав воды этих водоемов несколько отличается, прежде всего, содержанием и соотношением отдельных групп РОВ, а также величинами минерализации. Типичные для данных водоемов концентрации лигандов и константы устойчивости их комплексных соединений с исследованными металлами приведены в табл. 2 и 3.

Выбор органических лигандов для проведения расчетов сосуществующих форм исследованных металлов осуществляли, руководствуясь следующими критериями. Компонентный состав органических веществ днепровских водохранилищ характеризуется достаточно широким разнообразием. Наибольший вклад в его формирование вносят гумусовые вещества (ГВ), главным образом фульвокислоты, составляя в общей сумме РОВ 70–80% в Киевском и около 50% в Каховском водохранилищах [12]. При этом 65–80% фульвокислот характеризуются молекулярной массой менее 1 кДа.

Среди других групп органических веществ следовало бы выделить углеводы и белковоподобные соединения, максимальное относитель-

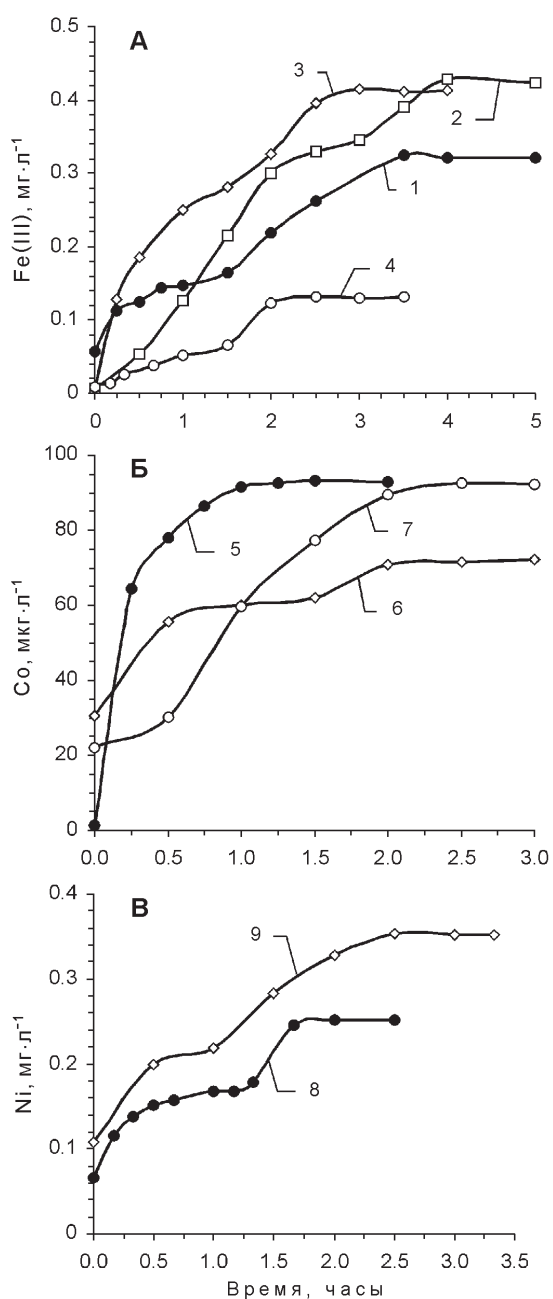


Рис. 2. Влияние продолжительности УФ облучения на разрушение комплексных соединений Fe, Co и Ni с органическими веществами; А — комплексные соединения Fe: 1 — с ГК и добавкой H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (C<sub>ГК</sub> = 25 мг·л<sup>-1</sup>, C<sub>Fe</sub> = 0.350 мкг·л<sup>-1</sup>), 2 — с РОВ (вода верхней части Каневского водохр., май 2001 г.) без добавок Fe и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 3 — с РОВ (та же природная вода) без добавки Fe и с добавкой H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4 — то же с водой, отобранной в августе 2001 г.; Б — комплексные соединения Co в присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 5 — с ЭДТА (C<sub>Co</sub> = 100 мкг·л<sup>-1</sup>, C<sub>ЭДТА</sub> = 3.4 мг·л<sup>-1</sup>), 6 — с ГК (C<sub>Co</sub> = 75 мкг·л<sup>-1</sup>, C<sub>ГК</sub> = 30 мг·л<sup>-1</sup>), 7 — с РОВ воды верхней части Каневского водохранилища (C<sub>Co</sub> = 100 мкг·л<sup>-1</sup>); В — комплексные соединения Ni: 8 — с ФК (C<sub>Ni</sub> = 250 мкг·л<sup>-1</sup>, C<sub>ФК</sub> = 25 мг·л<sup>-1</sup>), 9 — с РОВ воды верхней части Каневского водохранилища (C<sub>Ni</sub> = 350 мкг·л<sup>-1</sup>).

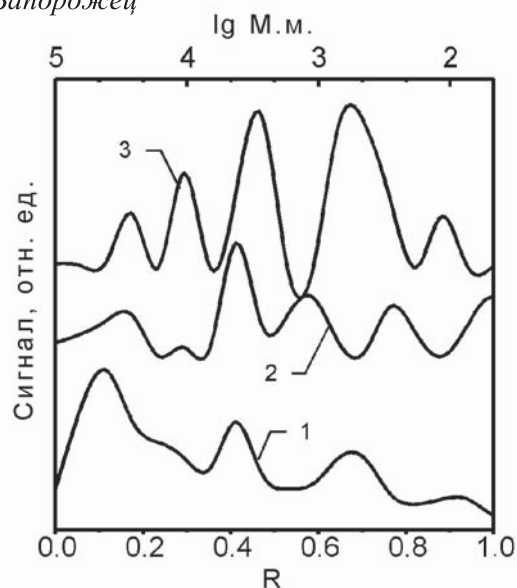


Рис. 3. Гель-хроматограммы ГК (1) и гуматных комплексов железа (2) и кобальта (3).

ное содержание которых в общем балансе РОВ может достигать 3.5 и 10% соответственно [12]. Однако учесть их роль в процессах комплексобразования сложно, поскольку неизвестны компонентный состав этих групп органических лигандов и значения констант устойчивости соответствующих комплексных соединений металлов.

Лимонная и глутаминовая кислоты выбраны как представители низкомолекулярных карбоновых и аминокислот, так как в отдельные сезоны года (вегетационный период) концентрация этих групп органических веществ может существенно возрастать [11] и, следовательно, потенциальная роль этих органических кислот в связывании металлов, по нашему мнению, должна быть учтена.

При проведении расчетов наиболее важно было получить данные о соотношении свободных ионов Fe(III), Co(II) и Ni(II) и их комплексов с природными органическими веществами, главным образом с фульвокислотами, как доминирующим лигандом среди органических соединений исследуемых водохранилищ [27]. Особое внимание именно к этим формам металлов было обусловлено несколькими причинами. Во-первых, свободные ионы металлов являются наиболее биологически активными и даже токсичными для живых организмов при определенных условиях, что объясняется их большей биодоступностью по сравнению с другими формами нахождения металлов. Во-вторых, связывание тяжелых металлов в комплексы с фульвокислотами в большинстве случаев способствует снижению токсичности



**Таблица 2**

Среднее содержание неорганических и органических лигандов  
в воде Киевского и Каховского водохранилищ

Лиганд	Киевское водохранилище		Каховское водохранилище	
	Содержание, моль·л <sup>-1</sup>	Литературный источник	Содержание, моль·л <sup>-1</sup>	Литературный источник
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.39·10 <sup>-3</sup>	[11]	3.10·10 <sup>-3</sup>	[13]
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.17·10 <sup>-4</sup>	[11]	3.83·10 <sup>-4</sup>	[11]
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.19·10 <sup>-4</sup>	[11]	6.77·10 <sup>-4</sup>	[13]
Cl <sup>-</sup>	3.94·10 <sup>-4</sup>	[11]	7.92·10 <sup>-4</sup>	[13]
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	3.16·10 <sup>-6</sup>	[11]	2.11·10 <sup>-6</sup>	[13]
Фульвокислоты (ФК)	3.80·10 <sup>-5*</sup>	[12]	2.21·10 <sup>-5</sup>	[13]
Лимонная кислота (H <sub>3</sub> L)	3.00·10 <sup>-5</sup>	[11]	3.00·10 <sup>-5</sup>	[11]
Глутаминовая кислота (Glu)	1.40·10 <sup>-5</sup>	[11]	1.40·10 <sup>-5</sup>	[11]

\* средняя молекулярная масса фульвокислот принята равной 800 а. е. м.

**Таблица 3**

Значения логарифмов констант устойчивости комплексных  
соединений, использованных для расчета распределения  
Fe(III), Co(II) и Ni(II) среди сосуществующих форм

Комплекс	lg β	Литературный источник	Комплекс	lg β	Литературный источник
[FeHCO <sub>3</sub> ] <sup>2+</sup>	5.00	[14]	[Co(OH) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	9.20	[16]
[FeCO <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	9.72	[15]	[CoL] <sup>-</sup>	5.00	[16]
[FeCl] <sup>2+</sup>	1.45	[16]	[CoHL] <sup>0</sup>	3.02	[16]
[FeCl <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	2.10	[16]	[CoGlu] <sup>0</sup>	5.06	[21]
[FeHPO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	9.75	[16]	[Co(Glu) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	8.46	[21]
[FeSO <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	4.04	[16]	[CoФК]	6.46	[22]
[Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	5.38	[16]	[CoФК]	4.90	[23]
[FeOH] <sup>2+</sup>	11.87	[16]	[CoФК]	3.71	[24]
[Fe(OH) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	21.17	[16]	[NiHCO <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	3.70	[14]
[Fe(OH) <sub>3</sub> ] <sup>0</sup>	30.67	[16]	[NiCO <sub>3</sub> ] <sup>0</sup>	5.37	[15]
[FeL] <sup>0</sup>	11.40	[16]	[NiCl] <sup>+</sup>	0.72	[15]
[FeHL] <sup>+</sup>	6.30	[16]	[NiHPO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	2.08	[16]
[FeGlu] <sup>+</sup>	12.10	[17]	[NiSO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	2.32	[16]
[FeФК]	7.15	[18]	[NiOH] <sup>+</sup>	4.97	[16]
[FeФК]	5.60	[19]	[Ni(OH) <sub>2</sub> ] <sup>0</sup>	8.55	[16]
[FeФК]	5.00	[19]	[NiL] <sup>-</sup>	5.40	[16]
[CoHCO <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	3.00	[14]	[NiHL] <sup>0</sup>	3.30	[16]
[CoCO <sub>3</sub> ] <sup>0</sup>	4.91	[15]	[NiGlu] <sup>0</sup>	5.90	[17]
[CoCl] <sup>+</sup>	0.57	[15]	[Ni(Glu) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	10.34	[17]
[CoHPO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	2.72	[14]	[NiФК]	6.70	[25]
[CoSO <sub>4</sub> ] <sup>0</sup>	3.18	[20]	[NiФК]	4.98	[23]
[CoOH] <sup>+</sup>	4.40	[16]	[NiФК]	3.81	[26]

Примечание: обозначение лигандов такое же, как в табл. 2.

Таблица 4

Содержание растворенных форм Fe(III) в некоторых водных объектах г. Киева

Место отбора проб	Месяц	Общее содержание, мкг·л <sup>-1</sup>	Fe <sup>3+</sup> и неорганические комплексы		Комплексы с РОВ	
			мкг·л <sup>-1</sup>	%	мкг·л <sup>-1</sup>	%
Каневское водохранилище, верхняя часть (залив Оболонь)	Август	<u>131.8 ± 3.4</u>	<u>9.1</u>	<u>6.9</u>	<u>122.7</u>	<u>93.1</u>
		198.0 ± 16.4	11.4	5.8	186.6	94.2
То же	Октябрь	<u>323.3 ± 18.3</u>	<u>13.3</u>	<u>4.1</u>	<u>310.0</u>	<u>95.9</u>
		345.0 ± 22.7	15.8	4.6	329.2	95.4
Оз. Тельбин	Август	<u>98.9 ± 5.6</u>	<u>5.1</u>	<u>5.2</u>	<u>93.8</u>	<u>94.8</u>
		325.0 ± 32.0	22.5	6.9	302.5	93.1
То же	Октябрь	<u>213.7 ± 8.7</u>	<u>9.5</u>	<u>4.4</u>	<u>204.2</u>	<u>95.6</u>
		252.0 ± 21.5	15.8	6.3	236.2	93.7
Оз. Редькино	Август	<u>168.8 ± 12.9</u>	<u>8.5</u>	<u>5.0</u>	<u>160.3</u>	<u>95.0</u>
		571.7 ± 34.7	17.4	3.0	554.3	97.0
То же	Октябрь	<u>363.6 ± 22.8</u>	<u>10.8</u>	<u>3.0</u>	<u>352.8</u>	<u>97.0</u>
		257.2 ± 18.7	8.2	3.2	247.0	96.8
Оз. Вербное	Август	<u>129.8 ± 10.4</u>	<u>6.0</u>	<u>4.6</u>	123.8	<u>95.4</u>
		227.3 ± 15.5	13.8	6.1	213.5	93.9
То же	Октябрь	<u>331.3 ± 7.0</u>	<u>17.3</u>	<u>5.2</u>	<u>314.0</u>	<u>94.8</u>
		344.5 ± 18.6	21.5	6.2	323.0	93.8
Оз. Голубое	Август	<u>90.7 ± 5.4</u>	<u>2.7</u>	<u>3.0</u>	<u>88.0</u>	<u>97.0</u>
		81.0 ± 4.3	3.2	4.0	77.8	96.0
То же	Октябрь	<u>179.8 ± 14.5</u>	<u>7.3</u>	<u>4.1</u>	<u>172.5</u>	<u>95.9</u>
		215.0 ± 18.5	10.6	4.9	204.4	95.1
Оз. Солнечное	Август	<u>110.2 ± 6.6</u>	<u>5.5</u>	<u>5.0</u>	<u>104.7</u>	<u>95.0</u>
		217.6 ± 15.8	12.6	5.8	205.0	94.2
То же	Октябрь	<u>220.0 ± 7.0</u>	<u>6.2</u>	<u>2.8</u>	<u>213.8</u>	<u>97.2</u>
		199.2 ± 9.6	9.5	4.8	189.7	95.2

Примечание: числитель — поверхностный слой воды, знаменатель — придонный слой воды.

металлов, что неоднократно отмечали многие исследователи [27,28].

**Железо.** Как известно, ионы железа (III) в водном растворе гидролизуются уже в слабощелочной среде [29]. Учитывая величины pH поверхностных вод, можно предположить, что основное влияние на состояние Fe(III) должен оказывать именно гидролиз. Действительно, как показали выполненные нами расчеты, практически всё (99.9%) растворенное трехвалентное железо в воде Киевского и Каховского водохранилищ при значениях pH от 7.5 до 8.5 должно находиться в виде гидроксокомплекса  $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$ . При этом независимо от значения константы устойчивости фульватных комплексов Fe(III) (см. табл. 2) их доля в общем балансе комплексных соединений составляет всего лишь  $2.6 \cdot 10^{-12}$ – $2.6 \cdot 10^{-9}\%$ . В то же время результаты экспериментальных исследований показали, что в исследованных нами водах Fe(III) находится главным образом в составе комплексных соеди-

нений с природными органическими веществами (табл. 4). Доля акваионов Fe(III) не превышает 3–7% общего содержания Fe<sub>раств.</sub>

Данные, приведенные в табл. 4, также свидетельствуют о том, что концентрация растворенного железа в исследованных водоемах достигает десятков и сотен микрограммов в 1 л, что намного выше предусмотренной термодинамическими расчетами некоторых авторов [30]. Образование малорастворимых гидроксидов железа является одной из причин достаточно низкого его содержания в воде водоемов с невысоким содержанием РОВ, поскольку роль комплексообразования в них незначительна. Вместе с тем известно, что при наличии в воде фульвокислот концентрация растворенного железа существенно возрастает. В этом случае вполне вероятно образование не только фульватных, но и гидроксофульватных комплексов, которые являются смешаннолигандными и характеризуются значительно большей устойчивостью [31].

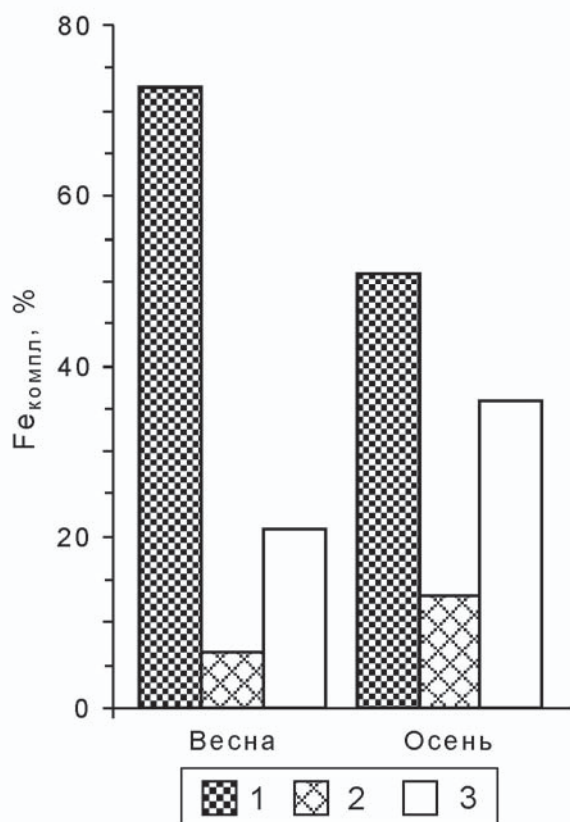


Рис. 4. Относительное содержание железа в составе комплексных соединений с РОВ различной химической природы в воде верхнего участка Каневского водохранилища (2001 г.): 1 — анионные комплексы (с гумусовыми веществами), 2 — катионные комплексы (с белковоподобными веществами), 3 — нейтральные комплексы (с углеводами).

Поскольку данные ряда исследователей [32–34] свидетельствуют о склонности Fe(III) образовывать прочные комплексы с природными органическими лигандами, в частности с гумусовыми веществами, нами было более подробно изучено его распределение среди комплексных соединений с РОВ воды Каневского водохранилища. Оказалось, что большая часть металла находилась в составе анионных комплексных соединений, среди которых доминировали комплексы с гумусовым веществом. В зависимости от времени года их доля составляет от 50.8 до 72.7% Fe<sub>компл</sub> (рис. 4). Следует отметить, что максимальное содержание упомянутых комплексных соединений железа наблюдается, как правило, весной, когда значительно возрастает концентрация гумусовых веществ, в первую очередь фульвокислот. Относительное содержание катионных и нейтральных комплексов существенно ниже и достигает в весенне-осенний период соответственно 6.5–13.2 и 20.8–36.0%. В целом большая часть комплексных соединений Fe(III) с

РОВ исследованных водохранилищ (37.9–64.9%) имеет относительно невысокую молекулярную массу — менее 5 кДа (рис. 5).

Таким образом, можно констатировать, что данные о состоянии железа в воде исследуемых водоемов, полученные расчетным и экспериментальным путем, существенно различаются между собой. Весьма вероятно, что значения условных констант устойчивости фульватных комплексов железа, использованные в расчетах, не отражают их реальной прочности, что и может быть причиной подобных расхождений.

**Кобальт и никель.** Данные об относительном содержании комплексных соединений этих металлов с фульвокислотами могут существенно отличаться в зависимости от значений используемых в расчетах констант (рис. 6). Так при наименьших значениях констант ( $\lg\beta_{\text{CoФК}} = 3.71$ ,  $\lg\beta_{\text{NiФК}} = 3.81$ ) содержание фульватных комплексов кобальта и никеля в интервале pH от 7.5 до 8.5 должно было бы составлять не более 3%, т. е. роль фульвокислот в комплексообразовании является незначительной. В этих условиях следовало бы ожидать преобладания комплексов с неорганическими лигандами, прежде всего гидрокарбонатных — 32.5–36.8% (для кобальта) и 53.7–63.2% (для никеля), в воде Киевского и Каховского водохранилищ.

Расчеты показывают, что ощутимый вклад в процесс комплексообразования могут вносить также низкомолекулярные органические лиганды, например, аминокислоты. Доля таких комплексных соединений может составлять около 31.0–42.0%. Однако, несмотря на преобладающее связывание металлов неорганическими лигандами, низкомолекулярными карбоновыми кислотами и аминокислотами, содержание свободных ионов исследуемых металлов может оставаться достаточно высоким и составлять около 15% (в случае кобальта) и 5% (в случае никеля) общего содержания растворенных форм каждого из металлов.

Если использовать в расчетах более высокие значения констант устойчивости, то величины относительного содержания фульватных комплексных соединений Co(II) и Ni(II) получаются значительно большими, достигая 80–95%. Роль неорганических лигандов в связывании металлов при этом существенно уменьшается, а доля свободных ионов кобальта и никеля остается ничтожно малой — 1.0–1.5%.

Именно эти данные согласуются с результатами экспериментальных исследований. По-видимому, состав воды и свойства РОВ днепровских водохранилищ наиболее близко соответствуют данным, использованным в ра-



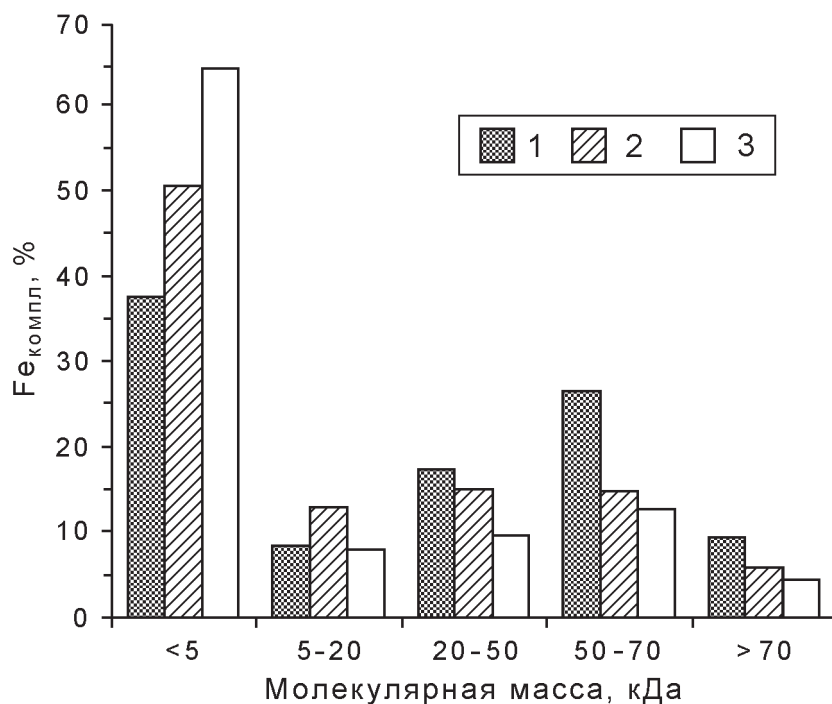


Рис. 5. Распределение железа среди комплексных соединений с РОВ различной молекулярной массы в воде верхнего участка Каневского водохранилища, 2001–2002 г.: 1 — весна, 2 — осень, 3 — зима.

боте [22] при определении условных констант устойчивости металлов с фульвокислотами. В суммарном балансе растворенных форм кобальта его комплексные соединения с РОВ оказались преобладающими (табл. 5). Относительное содержание свободных ионов металла и его соединений с неорганическими лигандами не превышает при этом 9.8–16.7%. Основную роль в связывании ионов  $\text{Co(II)}$  играют гумусовые вещества, прежде всего фульвокислоты. Так в воде Киевского и Каневского водохранилищ в составе анионных комплексов обнаружено от 57.1 до 76.7%  $\text{Co}_{\text{орг}}$  (рис. 7). Подтверждением преимущественного связывания кобальта и никеля фульвокислотами могут быть также результаты изучения их распределения среди комплексных соединений с гумусовыми веществами (анионная фракция РОВ). Согласно данным, приведенным на рис. 8, 49–56% кобальта и никеля, связанных с гумусовым веществом, находились в составе комплексных соединений с молекулярной массой менее 1 кДа. В то же время известно [12], что около 65% фульвокислот днепровских водохранилищ также имеют молекулярную массу менее 1 кДа.

Белковоподобные вещества и углеводы играют менее существенную роль в связывании металлов. Например, содержание кобальта в составе комплексов с этими органическими со-

единениями не превышало 8.3–14.3 и 15.0–28.6%  $\text{Co}_{\text{орг}}$  соответственно (см. рис. 7).

### Обсуждение результатов

Результаты проведенных исследований убеждают в том, что при изучении сосуществующих форм металлов в природных водах расчетные методы не могут быть основополагающими из-за целого ряда ограничений. Это обусловлено прежде всего тем, что свойства комплексных соединений металлов с природными органическими веществами, в частности с гумусовыми веществами, недостаточно изучены, а значения констант устойчивости таких комплексных соединений различаются на несколько порядков величин. Такие расхождения объясняются как различиями в экспериментальных подходах, используемых в ходе исследований, так и сложным строением самих гумусовых веществ [35]. Количественная оценка комплексообразующих свойств этих веществ затруднена из-за отсутствия данных о стехиометрии взаимодействия ионов металлов с макромолекулами гуминовых кислот и фульвокислот. Гетерогенная природа этих веществ осложняет надежное определение типов металлсвязывающих центров в их молекулах [36]. Поэтому условные константы устойчивости комплексов металлов с гумусовыми веществами, имеющиеся в литературе, могут

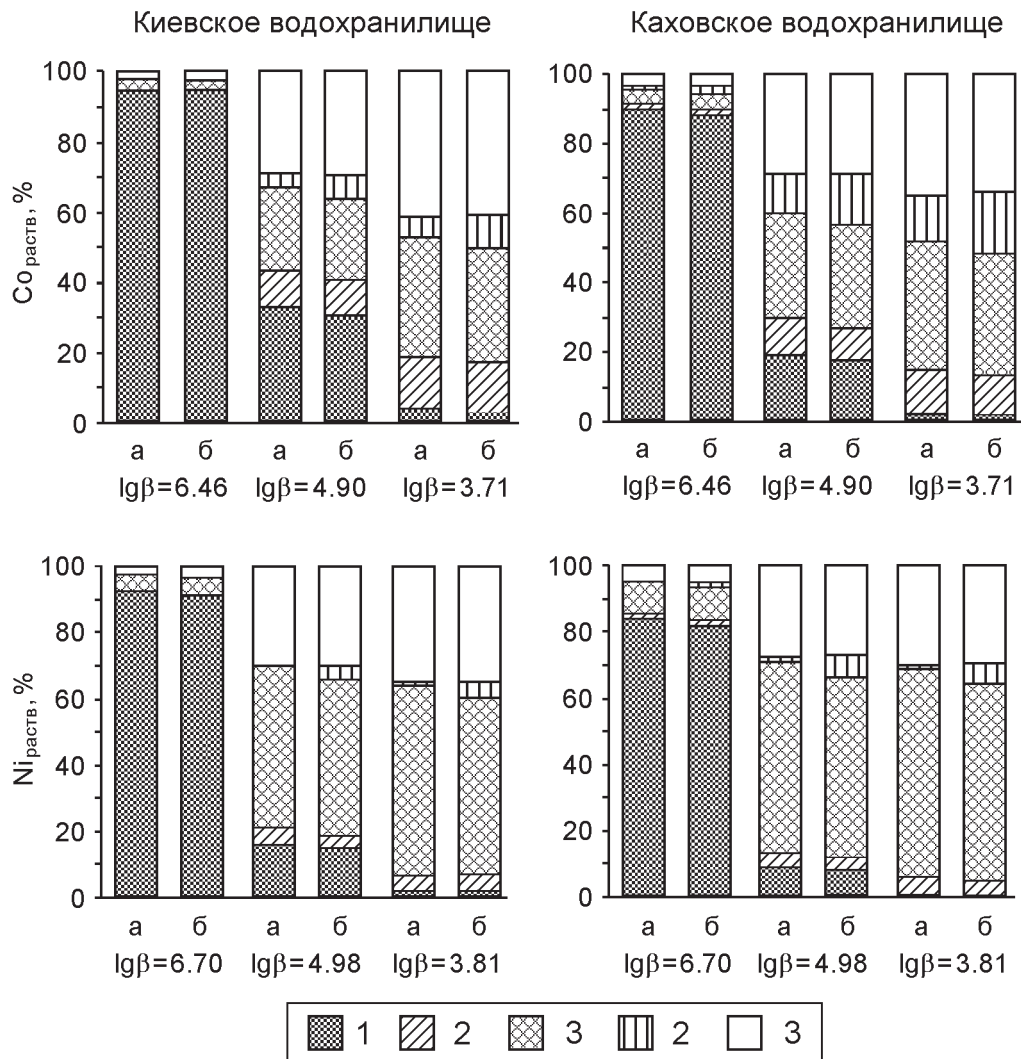


Рис. 6. Соотношение различных форм кобальта и никеля (расчетные данные) при pH 7.5 (а) и 8.5 (б) в воде Киевского и Каховского водохранилищ: 1 — комплексы с ФК, 2 — свободные (гидратированные) ионы, 3 — комплексы с гидрокарбонат-ионами, 4 — комплексы с карбонат-, сульфат-, хлорид- и гидрофосфат-ионами, 5 — комплексы с карбоновыми кислотами и аминокислотами.

отражать либо усредненную прочность их связывания, либо характеризовать таковую отдельно для более или менее сильных комплексообразующих центров [36]. Кроме того, элементный состав, строение и как следствие — комплексообразующие свойства препаратов гумусовых веществ во многом зависят от источников их происхождения [28,35]. Например, наблюдается существенное различие перечисленных характеристик для гумусовых веществ, выделенных из природных вод и из торфа. Провести корректные расчеты сосуществующих форм металлов в водных экосистемах сложно еще и потому, что величины условных констант в значительной мере зависят от ионной силы и ионного состава воды

[37], и не всегда удается математически описать некоторые процессы, происходящие в водоеме и влияющие на состояние металлов [38]. Поэтому расчетные данные о соотношении различных форм тяжелых металлов в природных водах носят лишь ориентировочный характер.

В процессе выполнения расчетов для днепровских водохранилищ было установлено, что в зависимости от значений констант устойчивости комплексных соединений с фульвокислотами могут быть получены различные данные о соотношении комплексов кобальта и никеля. Использование низких значений соответствующих констант приводит к выводу о доминирующей роли в комплексообразовании неорганических

Таблица 5

Концентрация растворенных форм кобальта и никеля в воде водохранилищ Днепра

Место отбора проб	Месяц и год отбора	Общее содержание, $\text{мкг}\cdot\text{л}^{-1}$	$\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n^{2+}$ и неорганические комплексы		Комплексы с РОВ	
			$\text{мкг}\cdot\text{л}^{-1}$	%	$\text{мкг}\cdot\text{л}^{-1}$	%
Кобальт						
Киевское водохранилище, верхний бьеф	Июнь 1998	$6.7 \pm 0.4$	0.7	10.4	6.0	89.6
Кременчугское водохранилище, Сульский залив	Июнь 1998	$7.9 \pm 0.3$	1.0	12.6	6.9	87.4
Каховское водохранилище, верхний бьеф	Июнь 1998	$8.4 \pm 0.3$	1.4	16.7	8.0	83.3
Киевское водохранилище, с. Лютеж	Февраль 1999	$3.9 \pm 0.3$	0.6	15.4	3.3	84.6
То же, Припятский отрог,	Апрель 2002	$5.6 \pm 0.4$	0.5	9.8	5.1	90.2
Каневское водохранилище, Киев, Оболонь	Январь 1999	$3.2 \pm 0.4$	0.4	12.5	2.8	87.5
Никель						
Каневское водохранилище, Киев, Оболонь,	Январь 2001	$11.5 \pm 0.8$	1.9	16.5	9.6	83.5
То же	Март 2001	$22.8 \pm 2.1$	4.4	19.3	18.4	80.7

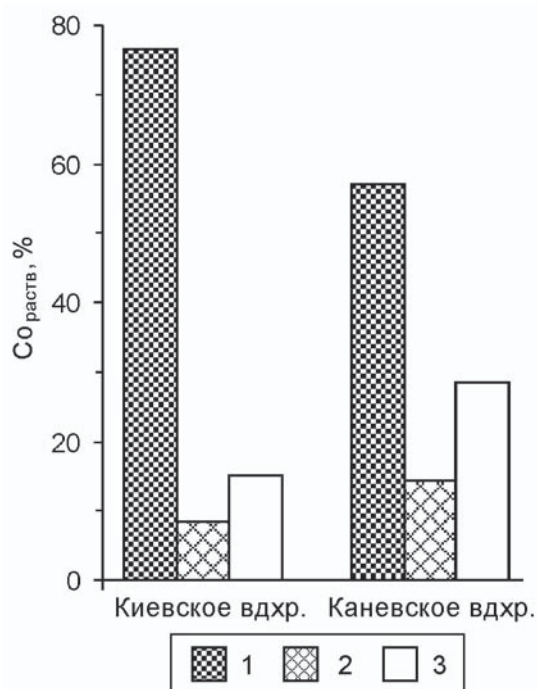


Рис. 7. Распределение кобальта среди комплексных соединений с РОВ различного знака заряда в воде Киевского (лето 1998 г.) и Каневского (зима 1999 г.) водохранилищ: 1 — анионные комплексы (с гумусовыми веществами), 2 — катионные комплексы (с белковоподобными веществами), 3 — нейтральные комплексы (с углеводами).

лигандов. Однако, результаты экспериментальных исследований свидетельствуют о противоположном: связывание металлов в комплексы происходит преимущественно с участием органических лигандов, главным образом фульвокислот, являющихся доминирующей группой в суммарном балансе органических веществ днепровских водохранилищ.

При изучении форм миграции железа в поверхностных пресных водах расчетные методы вряд ли могут быть вообще приемлемы для характеристики состояния этого металла, поскольку данные, полученные с их помощью, совершенно неадекватны результатам экспериментальных исследований. Это свидетельствует о том, что значения констант устойчивости комплексов железа с фульвокислотами являются, по всей вероятности, заниженными или же о том, что в природной воде образуются смешаннолигандные комплексы, например гидроксофульватные, характеризующиеся намного большей прочностью, но она не учтена соответствующими константами. Экспериментальные методы исследований убеждают в том, что именно комплексообразование с участием гумусовых веществ, прежде всего фульвокислот, является основным фактором стабилизации железа в растворенном состоянии. Подтверждением образования прочных комплексных соединений

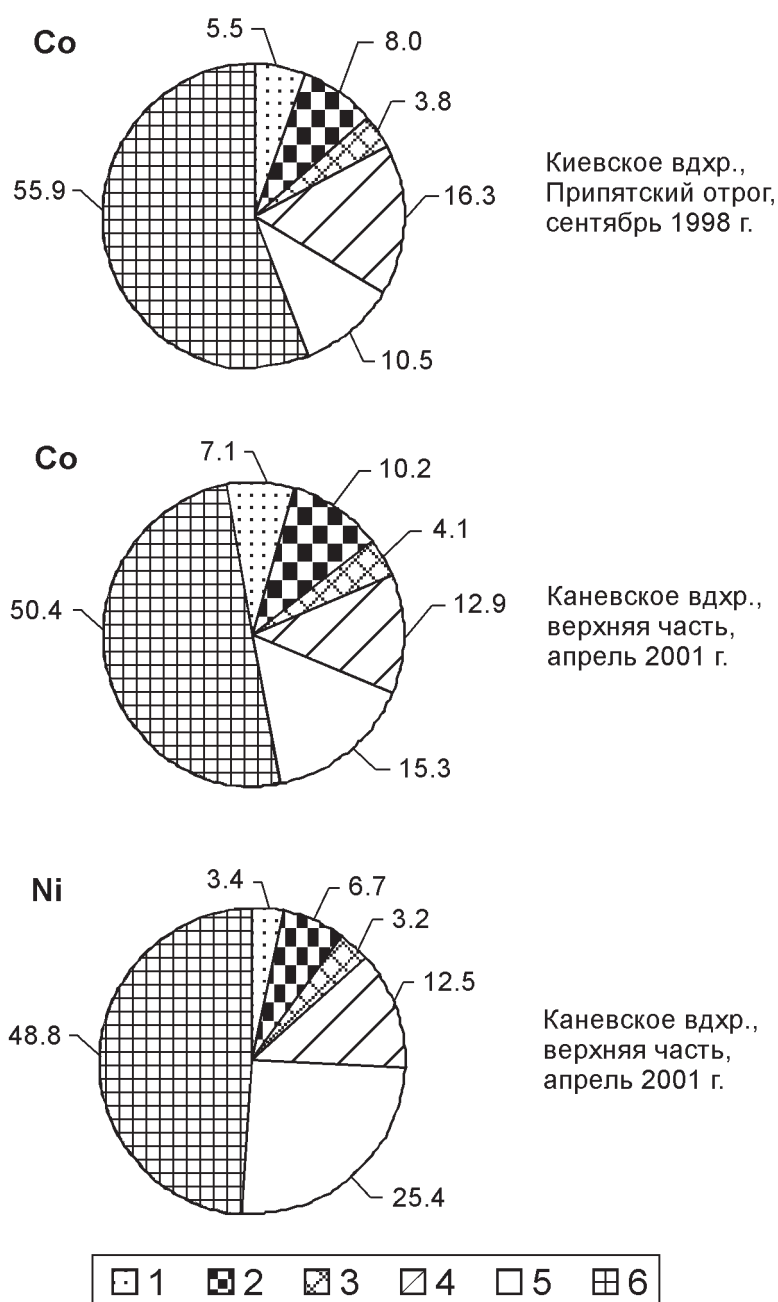


Рис. 8. Распределение (%) кобальта и никеля среди комплексных соединений с ГВ (анионная фракция РОВ) различной молекулярной массы: 1 — > 70 кДа, 2 — 40–70 кДа, 3 — 20–40 кДа, 4 — 5–20 кДа, 5 — 1–5 кДа, 6 — < 1 кДа.

железа с гумусовыми веществами могут также служить результаты работы [39], где отмечено, что большая часть металла (70–80%), связанного с ГВ, находилась в инертной фракции. При изучении устойчивости комплексных соединений железа с гумусовыми веществами методом лигандного обмена было установлено, что даже после трехсуточного контакта железо из состава комплексов лишь частично извлекалось

таким сильным комплексообразователем как ЭДТА [33,39].

Результаты выполненного исследования свидетельствуют о том, что данные о сосуществующих формах металлов в поверхностных водах суши, содержащих разнообразные органические вещества, могут быть получены лишь с помощью комплекса современных экспериментальных методов исследования.

### Заключение

Сравнение результатов теоретического моделирования распределения железа, кобальта и никеля среди сосуществующих форм с данными, полученными экспериментальным путем, позволяет констатировать существенное различие между ними. Свести его к минимуму можно, по-видимому, при условии, что все процессы, влияющие на реальное распределение металлов среди их различных форм, будут учтены при проведении расчетов. Достичь этого достаточно трудно из-за сложного химического состава природных вод, а также вследствие разнообразия биотических и абиотических факторов, влияющих на поведение и состояние тяжелых металлов в водных экосистемах. Их количественные характеристики, как правило, отсутствуют или недостаточно надежны.

Применение экспериментальных методов предпочтительнее, хотя и в данном случае имеются проблемы. Так часто невозможно определить концентрацию индивидуальных форм металла. Поэтому прежде всего необходимо фракционирование органических веществ и связанных с ними металлов (с учетом таких их свойств как размер, растворимость, заряд и гидрофобность) и последующее детектирование металлов в полученных фракциях с помощью высокочувствительных методов. В связи с этим основное внимание исследователей, по нашему мнению, должно быть направлено на разработку и применение на практике методов, обеспечивающих эффективное разделение и определение низких концентраций отдельных форм одного и того же элемента, в первую очередь наиболее токсичных.

### Литература

1. Линник П.Н. и Набиванец Б.И. (1986) *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах*. Л.: Гидрометеоиздат, 270 с.
2. Campanella L., Pyrzyńska K. and Trojanowicz M. (1996) Chemical speciation by flow-injection analysis. A review. *Talanta*. **43**, 825–838.
3. *Электроаналитические методы в контроле окружающей среды* (1990). Под ред. Е.Я. Неймана. М.: Мир, 238 с.
4. Пилипенко А.Т., Козина С.А. и Фалендыш Н.Ф. (1993) Определение высокотоксичных элементов в водах методом инверсионной вольтамперометрии. *Химия и технол. воды*. **15**, 335–362.
5. Набиванец Б.И., Линник П.Н. и Калабина Л.В. (1981) *Кинетические методы анализа природных вод*. Киев: Наукова думка, 140 с.
6. Мюллер Г., Отто М. и Вернер Г. (1983) *Каталитические методы в анализе следов элементов*: М.: Мир, 200 с.
7. Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В. и Богословская Т.А. (1986) Определение микроколичеств железа в водах хемиллюминесцентным методом. *Журн. аналит. химии*. **41**, 498–499.
8. Запорожец О.А., Наджафова О.Ю., Савранский Л.И. и Сухан В.В. (1992) Сорбционно-хемиллюминесцентное определение кобальта 4-диэтиламинофталгидразидом в питьевой воде. *Укр. хим. журнал*. **58**, 750–753.
9. Дубовенко Л.И., Запорожец О.А. и Пятницкий И.В. (1988) Хемиллюминесцентный метод определения никеля. *Укр. хим. журнал*. **54**, 163–168.
10. Сироткина И.С. (1974) *Хроматографические методы в систематическом анализе природных растворенных органических веществ поверхностных вод*. Автореф. канд. дисс. М., 25 с.
11. Денисова А.И., Тимченко В.М., Нахшина Е.П., Новиков Б.И., Рябов А.К. и Басс Я.И. (1989) *Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ*. Киев: Наукова думка, 216 с.
12. Линник П.Н., Васильчук Т.А. и Болеяла Н.В. (1995) Гумусовые вещества в воде днепровских водохранилищ. *Гидробиол. журн.* **31**, 74–81.
13. Peleshenko V.I., Osadchi V.I. and Kirnichni V.V. (1994) Mathematical modelling of metal speciation in natural waters. In: *Hydrological, Chemical and Biological Processes of Transformation and Transport of Contaminants in Aquatic Environments*. Proceedings of the Rostov-on-Don symposium. May 1993. IAHN Publ., No. 219, pp. 261–270.
14. Семенов А.Д., Залетов В.Г., Фуксман А.А., Захарюта В.П. и Сюнякова Н.И. (1968) Опыт определения миграционных форм растворенных веществ в природных водах. *Гидрохим. материалы*. **47**, с. 194–202.
15. Turner D.R., Whitfield M. and Dickson A.G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in fresh water and seawater at 25 °C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta*. **45**, 855–881.
16. Лурье Ю.Ю. (1979) *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия, 480 с.
17. Sillen L.G. and Martell A.E. (1971) *Stability Constants of Metal Ion Complexes*. London, Chem. Soc. Spec. Publ., No. 25, 865 p.
18. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я., Дорофеева В.А., Буачидзе Н.С., Касимова О.Г. и Махарадзе Г.А. (1983) Изучение химических форм элементов в поверхностных водах. *Журн. аналит. химии*. **38**, 1590–1600.
19. Esteves da Silva J.C.G., Machado A.A.S.C., Oliveira C.J.S. and Pinto M.S.S.D.S. (1998) Fluorescence quenching of anthropogenic fulvic acids by Cu(II), Fe(III) and UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. *Talanta*. **45**, 1155–1165.
20. *Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Part. A. Inorganic Ligands* (1982) Compl. by E. Högfeldt. IUPAC Chemical Data Series, No 21. Pergamon Press. Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt, 310 p.
21. Товстоляг Е.С., Еременко В.Я. и Назарова А.А. (1971) Комплексные соединения тяжелых металлов с аминокислотами, встречающимися в природных водах.



Сопоставление методов оценки содержания форм Fe, Co и Ni в пресных водах

- Гидрохим. материалы.* **56**, с. 91–106.
22. Ephraim J.H., Marinsky J.A. and Cramer S.J. (1989) Complex-forming properties of natural organic acids. Fulvic acids complexes with cobalt, zinc and europium. *Talanta*. **36**, 437–443.
  23. Mantoura R.F.C., Dixon A. and Riley J.P. (1978) The speciation of trace metals with humic compounds in natural waters. *Thalassia Jugoslavica*. **14**, No. 1/2, 127–145.
  24. Ryan D.K., Thompson C.P. and Weber J.H. (1983) Comparison of Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup> binding to fulvic acid as measured by fluorescence quenching. *Can. Journ. Chem.* **61**, 1505–1509.
  25. Lee J. (1983) Complexation analysis of fresh waters by equilibrium diafiltration. *Water Res.* **17**, 501–510.
  26. Sposito G. (1981) Trace metals in contaminated waters. *Environ. Sci. Technol.* **15**, 396–403.
  27. Линник П.Н. и Васильчук Т.А. (2001) Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и детоксикации (на примере водохранилищ Днепра). *Гидробиол. журнал*. **37**, № 5, 98–112.
  28. Перминова И.В. (2000) *Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот*. Автореф. док. дисс. М., 50 с.
  29. Baes C.F. and Mesmer R.E. (1976) *The hydrolysis of cations*. Wiley-Interscience, New York, 489 p.
  30. Соломин Г.А. (1967) Ионные равновесия железа в природных водах. *Гидрохим. материалы*. **43**, с. 88–94.
  31. Инцкирвели Л.Н. (1975) *Исследование и определение форм железа в природных водах*. Автореф. канд. дисс. М., 31 с.
  32. Чубарь Н.И. (1998) *Формы нахождения и закономерности миграции хрома и железа в водохранилищах Днепра*. Автореф. канд. дисс. Киев, 18 с.
  33. Van den Bergh J., Jakubowski B. and Burba P. (2001) Investigations on the conditional kinetic and thermodynamic stability of aquatic humic substance–metal complexes by means of EDTA exchange, ultrafiltration and atomic spectrometry. *Talanta*. **55**, 587–593.
  34. Geiger G. Schulin R. and Furrer G. (1994) *Effects of Changing Environmental Conditions on the Binding Capacity of Soil Organic Matter for Heavy Metals*. “Chemical Time Bombs Project”, Foundation for ecodevelopment “Mondiaal Alternatief”, Amsterdam, 46 p.
  35. Nifant’eva T.I., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya. and Burba P. (1999) Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: A concise overview. Part 2. Evaluation of conditional stability constants by using ultrafiltration. *Talanta*. **48**, 257–267.
  36. Giesy J.P. and Alberts J.J. (1989) Conditional stability constants and binding capacities for copper (II) by ultrafilterable material isolated from six surface waters of Wyoming, USA. *Hydrobiologia*. **188/189**, 659–679.
  37. Van Ginneken L. and Blust R. (1999) Modelling the chemical speciation of metals in aquatic environments: Dealing with uncertainty. In: *Quality of Life and Environment in Cultured Landscapes. Proceeding of the 9<sup>th</sup> Annual Meeting of SETAC-Europe*. May 25–29, 1999. Leipzig, p. 9.
  38. Lieser K.H. (1992) Speziation: Eine Herausforderung für die analytische Chemie. *GIT Fachz. Lab.* **4**, 293–304.
  39. Burba P. Labile/inert metal species in aquatic humic substances: An ion-exchange study. *Fresenius J. Anal. Chem.* **348**, 301–311.