

УДК 550.4.02

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2024-63-4-125-128

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ КАДМИЯ В РЕЧНЫХ ВОДАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ЕГО СОДЕРЖАНИЯХ (РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА)

Ольга Юрьевна Дроздова^{1✉}, Михаил Михайлович Карпухин²,
Сергей Анатольевич Лапицкий³

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; drozdova@geol.msu.ru[✉]

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; kmm82@yandex.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; lapitsky@geol.msu.ru

Аннотация. Приведены данные по распределению форм нахождения кадмия при возможном возрастании техногенной нагрузки. Проведенные эксперименты позволили смоделировать особенности перераспределения химических форм кадмия в речных водах при поступлении его в концентрациях, превышающих предельно допустимые концентрации (ПДК). Показано, что большая часть внесенного кадмия может переходить из растворенной формы во взвешенную, тем самым способствуя осаждению на дно взвешенных частиц при низких скоростях потока.

Ключевые слова: кадмий, речные воды, формы миграции, растворенное органическое вещество

Для цитирования: Дроздова О.Ю., Карпухин М.М., Лапицкий С.А. Формы нахождения кадмия в речных водах при различных его содержаниях (результаты модельного эксперимента) // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2024. № 4. С. 125–128.

SPECIATION OF CADMIUM IN RIVER WATERS AT DIFFERENT CONTENTS (MODEL EXPERIMENT RESULTS)

Olga Yu. Drozdova^{1✉}, Mikhail M. Karpukhin², Sergey A. Lapitskiy³

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; drozdova@geol.msu.ru[✉]

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; kmm82@yandex.ru

³ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; lapitsky@geol.msu.ru

Abstract. The data of cadmium forms with a possible increase in technogenic load are presented. The experiments carried out made it possible to simulate the features of the redistribution of chemical forms of cadmium in river waters when it enters in concentrations exceeding the maximum permissible concentrations (MPC). It has been shown that most of the introduced cadmium can pass from dissolved to suspended form, thereby promoting the deposition of suspended particles to the bottom at low flow rates.

Keywords: cadmium, rivers, migration forms, dissolved organic matter

For citation: Drozdova O.Yu., Karpukhin M.M., Lapitskiy S.A. Speciation of cadmium in river waters at different contents (model experiment results). *Moscow University Geol. Bull.* 2024; 4: 125–128. (In Russ.).

Введение. Поступление техногенных веществ в данное время является постоянно действующим фактором, приводящим к изменению биологических сообществ и преобразующим природные экосистемы в целом. Соединения кадмия способны аккумулироваться в живых организмах, вызывая дегенеративные изменения в органах и тканях, а также нарушая фосфорно-кальциевый обмен [Cullen, Maldonado, 2013].

Основным источником поступления кадмия в поверхностные воды является процесс выщелачивания из полиметаллических и медных руд, а также из почв. Кадмий активно используется при производстве некоторых пигментов, фосфатных удобрений и фунгицидов, но особенно — в никель-кадмииевых батареях и, следовательно, значительные количества кадмия попадают в природную среду

вместе со сточными водами этих производств [Моисеенко, Гашкина, 2018]. В водных средах кадмий, как и другие тяжелые металлы, может находиться в трех основных формах: взвешенной, коллоидной и растворенной, соотношение между которыми в основном определяется не только кислотно-щелочными и окислительно-восстановительными условиями, но и содержанием органических веществ [Варшал и др., 1979; Орлов, 1993; Роева и др., 1996; Drozdova, et al., 2017]. При попадании в водный объект ионные формы металлов могут переходить в коллоидную форму за счет физико-химических взаимодействий, и в таком виде они могут переноситься на расстояния до сотен километров [Кашутина и др., 2022]. Поэтому для оценки допустимого антропогенного воздействия на водные экосистемы необходима информация не только о концентрациях, но и формах

нахождения металлов при различных физико-химических условиях [Гарькуша и др., 2018].

Получение новых данных о закономерностях миграции металлов и их влияния на микробиологическое сообщество в природных водах существенно влияет на достоверность прогнозов изменения состояния этих экосистем при возможном возрастании антропогенной нагрузки. Данная работа направлена на оценку форм нахождения кадмия в речных водах при возрастании техногенной нагрузки. Проведенные эксперименты позволили смоделировать возможность самоочищения и перераспределения форм кадмия в речных водах, различающихся содержанием растворенного органического вещества.

Материалы и методы исследований. Исследование проводили с образцами вод р. Сеньга (отбор проводился во Владимирской области) и р. Дон (отбор проводился в Липецкой области). Растворенное органическое вещество (РОВ) этих рек существенно отличается по природе: у Сеньги основным источником РОВ является водосборная территория, в то время как в РОВ р. Дон преобладают вещества автохтонного происхождения, из-за активной продукции гидробионтов. Отбор и консервация проб вод производились в период летней межени в соответствии с ГОСТ 31861-2012. Образцы отбирали в стерильные емкости, пробы для определения кадмия подкисляли HNO_3 сразу после отбора.

В образцах определяли: электропроводность (кондуктометр Hanna HI 9033), значения pH (рН-метр Hanna HI 9025), содержание основных анионов (на ионном хроматографе Dionex ICS-2000, "Thermo"), основных катионов и кадмия (на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Agilent 5110 ICP-OES), растворенного органического углерода (РОУ) (на анализаторе LiquiTOC-trace, "Elementar"). Содержания гуминовых веществ (ГВ) в пробах определяли по реакции их связывания с красителем Толуидиновый синий [Sheng, et al., 2007] с детектированием максимумов спектров образующихся комплексов при 630 нм на спектрофотометре Jenway. Определения количества катионных, анионных и нейтральных соединений кадмия проводили методом ионообменной хроматографии с использованием смол: ДЭАЭ-целлюлозы ("Sigma Aldrich") и Dowex 50 WX 8, 200–400 меш ("Serva") [Линник и др., 2006].

Для определения возможных изменений форм Cd при возможном загрязнении рек были проведены лабораторные эксперименты по введению дополнительных количеств кадмия в образцы изучаемых рек. Для этого раствор хлорида кадмия

вносили в образцы исследуемых вод, так чтобы конечная концентрация металла составляла 0; 0,5; 1; 15; 25 и 50 мкг/л. Кадмий СанПиНом отнесен ко 2-му классу опасности и его предельно допустимая концентрация (ПДК) для объектов рыбохозяйственного назначения составляет 1 мкг/л. Таким образом, эксперименты были проведены с концентрациями Cd, превышающими ПДК в 15, 25 и 50 раз.

После наступления равновесия в системе (в течение суток) образцы последовательно фильтровались через фильтры «Millipore» с различным размером пор 0,45 мкм, 30 и 10 кДа (которые соответствуют 450, 42 и 14 нм).

Для расчета форм нахождения кадмия использовали программу Visual MINTEQ версии 3.1 для Windows [Gustafsson, 2013]. При проведении расчетов использовались полученные основные гидрохимические характеристики (рН, содержание растворенных катионов, анионов, железа, органического углерода).

Коэффициенты скорости самоочищения воды за сутки K (1/сут), рассчитывали по формуле:

$$K = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{C_1}{C_0} \right), \quad (1)$$

где C_0 — начальная концентрация растворенных форм кадмия в воде <0,45 мкм, мкг/л; C_1 — концентрация растворенных форм кадмия (<0,45 мкм) после окончания эксперимента, мкг/л, t — сутки.

Результаты исследований и их обсуждение. Основные гидрохимические характеристики изучаемых природных вод представлены в табл. 1. Исследуемые воды рек относятся к гидрокарбонатному классу кальциевой группы [Алекин, 1970].

Исследуемые реки существенно отличаются по содержанию органического углерода (32,5 мг/л в р. Сеньга, 6,2 мг/л в р. Дон) и гуминовых веществ (21 мг/л в р. Сеньга, 5 мг/л в р. Дон). По полученным значениям показателей C/N (32,8) и SUVA₂₅₄ (4,3) в реке Сеньга основным источником РОВ является водосборная территория. Низкая величина C/N для пробы из реки Дон (3,8) близка к отношению C/N для бактерий 3,4–4,4 [Бейли, Оллис, 1989], что говорит о преобладании автохтонного РОВ, в том числе из-за активной продукции гидробионтов.

Исходные содержания Cd составляют 0,04 и 0,01 мкг/л в водах р. Сеньга и Дон, соответственно. Результаты ионообменной хроматографии показали, что в растворенной форме (во фракции <0,45 мкм) кадмий преимущественно находится в анионной форме — 86 в р. Сеньга и 42% в р. Дон. При этом проведенные расчеты с использованием программы фи-

таблица 1

Основные гидрохимические характеристики исследуемых вод

Река	рН, ед.	α , мкСм/см	РОУ	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	F^-	NO_3^-
			мг/л									
Сеньга	7,0	56	32,5	1,5	5,4	24,6	8,1	43,5	5,1	4,8	0,4	2,7
Дон	7,9	337	3,1	2,5	8,6	59,7	23,1	150,1	11,1	83,1	0,4	3,4

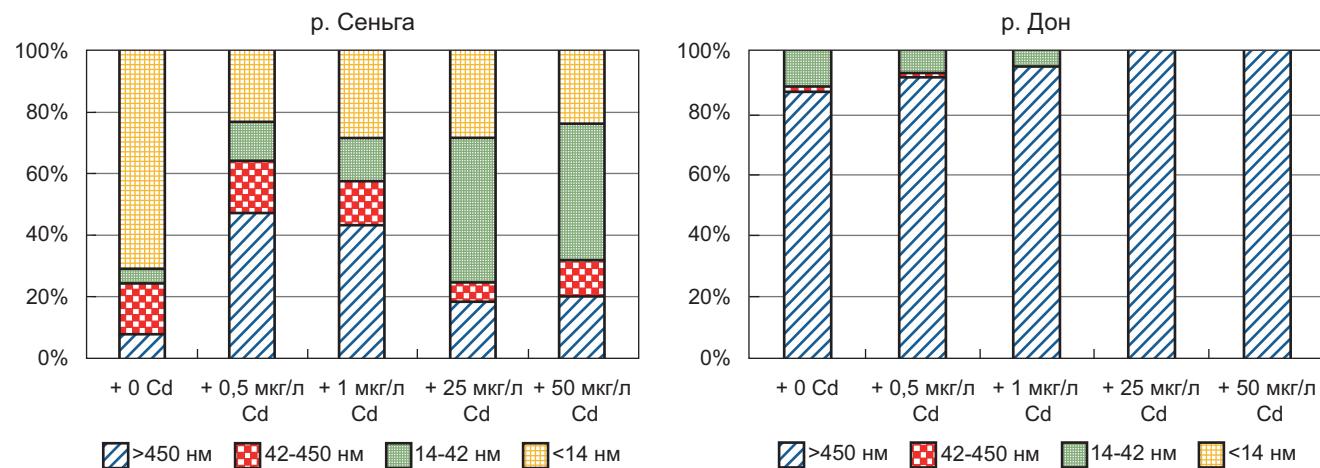


Рисунок. Изменения распределения Cd по размерным фракциям в исследованных водах в ходе экспериментов

зико-химического моделирования Visual MINTEQ показали, что большая часть Cd (91–92%) в обеих исследованных реках представлена комплексами с органическими лигандами.

Величины pH, контролируемые до и после экспериментов, менялись в относительно небольшом диапазоне — от 7,0 до 7,3 для р. Сеньга и от 7,8 до 8,0 для р. Дон.

Проведенные эксперименты показали, что введение в воды рек Cd вызывает увеличение доли его высокомолекулярных соединений (рисунок). Наблюдалось снижение концентрации кадмия в растворенном состоянии к концу экспериментов, более заметное в водах р. Сеньга: содержание растворенного кадмия (<0,45 мкм) в воде р. Дон уменьшилось на 12%, а в р. Сеньга на 17%. При этом в водах Сеньги наблюдалась большая стабильность коллоидов (фракция 14–450 нм), по сравнению с р. Дон. Скорее всего, полученные результаты связаны с большим содержанием гуминовых веществ в данной реке, которые могут снижать агрегацию неорганических соединений, предотвращая осаждение коллоидов [Nanja, et al., 2020].

В водах р. Дон большая часть (88%) кадмия исходно представлена соединениями >0,45 мкм, это может быть связано с тем, что автохтонные органические вещества, содержание которых выше в данной пробе, могут способствовать седиментации коллоидных частиц [Wilkinson, et al., 1997], что обусловливает увеличение доли взвешенной фракции при добавлении Cd в систему. Так же увеличение pH раствора может усиливать адсорбцию свободных ионов кадмия и его ионообменных форм на взвешенных частицах [Смоляков, Жигула, 2001; Гарькуша и др., 2018] и способствовать увеличению вклада его взвешенных форм в валовое содержание. Можно также предположить, что в растворе существует равновесие

$Cd_{\text{взвешенная форма}} > 0,45 \text{ мкм} \leftrightarrow Cd_{\text{растворенная форма}} < 0,45 \text{ мкм}$ и свободные активные центры лигандов, находящихся в растворе (фракция <0,45 мкм), полностью

насыщаются при добавлении $\geq 1 \text{ мкг/л}$ Cd и связывание идет на активных центрах фракции >0,45 мкм.

Коэффициенты скорости самоочищения исследуемых речных вод (K , 1/сут) составили в Сеньге 0,2; 3,2; 6,4 и 6,9, в Доне 1,1; 2,2; 2,0 и 2,7 при добавлении 0,5; 1; 25; 50 мкг/л кадмия. Таким образом, увеличение концентрации кадмия в системе привело к повышению значений K .

При этом коэффициенты скорости самоочищения для р. Дон выше, чем для Сеньга, т.е. взвесь р. Дон осаждается в 2–4 раза медленнее, чем фракция >0,45 мкм р. Сеньга. Возможно, это связано с разным качественным составом взвеси и с тем, что РОВ р. Дон представлен более низкомолекулярными соединениями, которые обладают меньшей плотностью.

При всех исследованных концентрациях в водах р. Сеньга большая часть кадмия связана с растворенным органическим веществом (табл. 2), это приводит к тому, что Cd удерживается в растворенной форме в виде комплексных соединений [Манихин, Никаноров, 2001]. Такие соединения затем могут постепенно адсорбироваться на взвешенных частицах и донных отложениях, что приведет к выведению их из водного объема. При низких скоростях течения около 30% коллоидных соединений кадмия может осаждаться в верхней части эстуариев [Роева и др., 1996].

В р. Дон при введении 25 и 50 мкг/л Cd более 40% в растворенной форме его находится в виде Cd^{2+} (табл. 2), что может способствовать его выведению со взвешенными частицами; для Cd^{2+} характерна интенсивная адсорбция оксидами и гидроксидами железа и марганца, а комплексообразование с органическими лигандами выражено в меньшей степени [Линник, Набиванец, 1986].

Заключение. В условиях проведенных модельных экспериментов показано, что большая часть поступившего в речные воды кадмия может выводиться из растворенной формы в составе взвешенных частиц.

На примере двух различающихся по составу рек доказано, что изменение концентрации растворенной формы кадмия в воде рек и скорость этого

Таблица 2

Основные формы нахождения кадмия (% во фракции <0,45 мкм) в речных водах в ходе экспериментов

п. Сенъга									
+0 мкг/л Cd		+0,5 мкг/л Cd		+1 мкг/л Cd		+25 мкг/л Cd		+50 мкг/л Cd	
2,8	Cd ²⁺	2,8	Cd ²⁺	2,8	Cd ²⁺	3,5	Cd ²⁺	5,2	Cd ²⁺
0,1	CdHCO ₃ ⁺	0,1	CdHCO ₃ ⁺	0,1	CdHCO ₃ ⁺	0,1	CdHCO ₃ ⁺	0,1	CdCl ⁺
97,1	Cd-L	97,1	Cd-L	97,0	Cd-L	96,3	Cd-L	0,1	CdHCO ₃ ⁺
								0,1	CdCO _{3(aq)}
								94,5	Cd-L
р. Дон									
+0 мкг/л Cd		+0,5 мкг/л Cd		+1 мкг/л Cd		+25 мкг/л Cd		+50 мкг/л Cd	
9,7	Cd ²⁺	10,6	Cd ²⁺	11,6	Cd ²⁺	41,4	Cd ²⁺	48,6	Cd ²⁺
0,2	CdCl ⁺	0,1	CdOH ⁺	0,1	CdOH ⁺	0,3	CdOH ⁺	0,3	CdOH ⁺
0,8	CdSO _{4(aq)}	0,2	CdCl ⁺	0,2	CdCl ⁺	0,9	CdCl ⁺	1,0	CdCl ⁺
0,5	CdHCO ₃ ⁺	0,8	CdSO _{4(aq)}	0,9	CdSO _{4(aq)}	3,3	CdSO _{4(aq)}	3,9	CdSO _{4(aq)}
1,3	CdCO _{3(aq)}	0,6	CdHCO ₃ ⁺	0,6	CdHCO ₃ ⁺	2,1	CdHCO ₃ ⁺	2,5	CdHCO ₃ ⁺
87,4	Cd-L	1,4	CdCO _{3(aq)}	1,5	CdCO _{3(aq)}	6,8	CdCO _{3(aq)}	7,9	CdCO _{3(aq)}
		86,3	Cd-L	85,1	Cd-L	0,1	Cd(CO ₃) ₂ ²⁻	0,1	Cd(CO ₃) ₂ ²⁻
						45,1	Cd-L	35,6	Cd-L

процесса определяются как количеством взвешенных веществ, их свойствами и эффективностью сорбции ими Cd, так и формой нахождения Cd в растворе. Установлено, что присутствие растворенных органических веществ и их генезис так же

может оказывать значительное влияние на формы нахождения и миграции Cd.

Финансирование. Исследования выполнены за счет средств Российского научного фонда, проект № 21-77-10028.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О.А. Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеоиздат, 1970. 413 с.
- Бейли Дж., Оллис Д. Основы биохимической инженерии. Ч. 1. М.: Мир, 1989. 692с.
- Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С. и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов // Геохимия. 1979. № 4. С. 598–607.
- Гарькуша Д.Н., Федоров Ю.А., Князева Т.В. и др. Натурное моделирование загрязнения пресного водоема кадмием // Водные ресурсы. 2018. Т. 45, № 5. С. 514–525.
- Кашутина Е.А., Ясинский С.В., Веницианов Е.В. и др. Оценка переноса загрязнений в водной среде в разных фазах // Проблемы региональной экологии. 2022. № 5. С. 88–92.
- Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. СПб.: Гидрометеоиздат, 1986. 270 с.
- Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (обзор) // Методы и объекты химического анализа. 2006. № 1(1). С. 4–26.
- Манихин В.И., Никаноров А.М. Растворенные и подвижные формы тяжелых металлов в донных отложениях пресноводных экосистем. СПб.: Гидрометеоиздат, 2001. 182 с.
- Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. Биогеохимия кадмия: антропогенное рассеивание, биоаккумуляция и экотоксичность // Геохимия. 2018. № 8. С. 759–773.
- Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ // Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 16–27.
- Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э.Я. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различ-
- ных природных средах // Журнал аналитической химии. 1996. Т. 51, № 4. С. 384–397.
- Смоляков Б.С., Жигула М.В. Экологические последствия трансформации химических форм металлов-поплютантов в реальном водоеме // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 283–291.
- Cullen J., Maldonado M. Biogeochemistry of cadmium and its release to the environment // Cadmium: From toxicity to essentiality / Eds. A. Sigel, H. Sigel, R. Sigel. Springer, 2013. 31–62.
- Drozdova O.Yu., Ilina S.M., Lapitskiy S.A. Transformation of dissolved organic matter in the continuum soil water — bog — stream and terminal lake of a boreal watershed (northern karelia) // Dissolved Organic Matter (DOM): Properties, Applications and Behavior / Eds. O.S. Pokrovsky, L.S. Shirokova. N.Y.: Nova Science Publishers, Inc., 2017. P. 115–133.
- 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, I. 2, P. 162–167.
- Gustafsson J.P. Visual MINTEQ Ver. 3.1 (2013). Retrieved from <https://vminteq.lwr.kth.se> [дата обращения: 01.04.2023].
- 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.
- 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.

Статья поступила в редакцию 04.03.2024, одобрена после рецензирования 21.03.2024, принята к публикации 18.08.2024