

УДК 550.47

В.В. Шкапенко, В.М. Кадошников, Е.Г. Мусич, И.Р. Писанская

ГУ "Институт геохимии окружающей среды НАН Украины"

03680, г. Киев-142, Украина, пр. Акад. Палладина, 34-а

E-mail: vika.shk@yandex.ru; Nad79eva@bygmir.net

СОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ДОННЫМИ ИЛАМИ В ПРИСУТСТВИИ ИОНОВ АММОНИЯ

Рассмотрена сорбция Cu^{+2} , Mn^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+3} донными илами, загрязненными нефтепродуктами (на примере иловых донных осадков Севастопольской бухты). Показано, что разрушение нефтепродуктов в природных условиях в присутствии ионов аммония сопровождается образованием разнообразных сложных металлоорганических соединений, которые усиливают сорбцию многозарядных катионов Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+3} , однако на сорбцию марганца они не оказывают значительного влияния, что связано с его фазовым составом (коллоидной формой) в дисперсионной среде.

Ключевые слова: углеводороды, аммоний, тяжелые металлы, биотрансформация, донные осадки, сорбция.

Введение. Способность тяжелых металлов (ТМ) накапливаться в донных отложениях, включаться в метаболический цикл, образовывать высокотоксичные металлоорганические соединения, изменять формы нахождения при переходе от одной природной среды в другую, оказывает негативное влияние на все живые организмы.

Для понимания процессов миграции и аккумуляции ТМ важно учитывать и разграничивать источники их поступления в окружающую среду. Формирование илов донных осадков в значительной мере происходит за счет привнесения высокодисперсной части минералов грунтов, которая содержит ТМ [10, 11]. Они также могут поступать в донные отложения из дисперсионной среды, как в растворенной форме, так и в виде взвешенных частиц (коллоидов, глинистого и обломочного материала). Донные отложения — чрезвычайно сложная сорбционная система, содержащая огромное количество минеральных и органических веществ, часто конкурирующих между собой за связывание металлов [9].

Общая последовательность природных сорбентов донных осадков по их способности аккумулировать ТМ такова: гидрат оксида марганца > гуминовые кислоты > гидрат оксида железа III > глинистые минералы [8].

В донных отложениях металлоорганические соединения оказываются важнейшим фактором уменьшения подвижности ТМ [5]. Они накапливаются вследствие поступления с дисперсными веществами с береговой зоны, а также образуются непосредственно в иловой фракции донных осадков вследствие трансформации нефтяных углеводородов под действием нефтеокисляющих микроорганизмов в присутствии высокодисперсных минеральных веществ [2]. Существенное влияние на образование таких комплексов оказывают температура, количество доступного кислорода и азотсодержащих веществ. При низкой температуре и недостатке кислорода резко замедляются процессы минерализации (превращения органического углерода в неорганический — угольная кислота и ее соли), снижается общая скорость разложения нефтепродуктов, вследствие чего увеличивается образование металлоорганических соединений. Существует мнение, что соединения азота в условиях донных осадков

активно влияют на образование металлоорганических соединений [7]. Этот процесс в настоящее время недостаточно изучен и требует дополнительных исследований.

Цель данной работы — исследование сорбции ТМ илами, загрязненными нефтепродуктами, в присутствии ионов аммония.

Материалы и методы. Раствор, содержащий катионы Cu^{+2} , Mn^{+} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+3} , готовили растворяя хлориды соответствующих металлов в дистиллированной воде. Полученный раствор корректировали до pH 7,5 и осветляли путем фильтрования через фильтр для тонких осадков "синяя лента". Определение ТМ в растворе выполнено с помощью метода атомной абсорбции. Состав минеральной фазы оценивали по данным рентгеновского фазового анализа. Для приготовления рабочего раствора использовали хлористый аммоний (NH_4Cl) квалификации ч. д. а. Для исследования сорбции ТМ использовали высушенные иловые донные осадки глубоководной части Севастопольской бухты, минеральный и органический состав которых описан [3, 4]. Для моделирования природного процесса образования металлоорганических соединений в лабораторных условиях были приготовлены специальные композиции, имитирующие состав иловой части донных осадков. Как минеральную фазу, представляющую глинистые компоненты почвы, для лабораторных исследований использовали бентонитовую глину Черкасского месторождения (Украина), которая по минеральному составу может имитировать глинистые компоненты иловых отложений [4]. Для моделирования природного процесса трансформации нефтепродуктов использовано сообщество нефтеокисляющих микроорганизмов (бактерий и микрогрибов) *Pseudomonas*, *Cladosporim*, *Aspergillus* и *Penicillum*. В эти образцы вводили расчетное количество нефтепродуктов.

Результаты исследований и обсуждение. Моделирование образования металлоорганических соединений выполнили в лабораторных условиях. Для выяснения влияния ионов аммония в приготовленную композицию вводили раствор хлорида аммония. Композиция, имитирующая иловые донные отложения, изготавливалась так: расчетное количество бентонитовой глины смешивали с нефтепродуктами и дистиллированной водой в соотношении 100 : 5 : 50. В полученную смесь добавляли группу нефтеокисляющих микроорганизмов.

Культивирование смеси осуществляли в биологическом шкафу при температуре $37 \pm 1^\circ\text{C}$ и влажности 100 % в течение 30 сут. Для стимулирования процессов трансформации в эту смесь добавляли в количестве 1 мл, 10 мл, 15 мл раствор, содержащий ион аммония, — 3 % раствор NH_4^+ .

После окончания экспозиции образцы высушивали до воздушно-сухого состояния при температуре до 60°C . В полученных образцах определяли остаточное количество нефтепродуктов (рис. 1).

Как видно из рис. 1, ионы аммония оказывают каталитическое действие на разрушение нефтепродуктов. Для получения анализируемых веществ сухие образцы после биодеструкции экстрагировали в экстракторе "Сокслета". Результаты исследования хлороформных экстрактов, выполненные с помощью метода инфракрасной (ИК) спектроскопии, приведены в таблице. Из этих данных видно, что повышенные концентрации иона аммония в исследуемых образцах приводит к увеличению количества металлоорганических соединений. Это подтверждается уменьшением содержания ароматических веществ, которым соответствуют колебание кольца (КК). Полученные данные позволяют сделать предположение, что увеличение количества металлоорганических соединений, образовавшихся под влиянием ионов аммония, повысит сорбционную способность донных осадков. Для выяснения правильности этого предположения выполнено исследование сорбции из водной фазы, содержащей, мг/дм^3 : $\text{Fe}^{+3} - 2,7$; $\text{Mn}^{+2} - 13,5$; $\text{Pb}^{+2} - 3,4$; $\text{Cu}^{+2} - 20$, $\text{Ni}^{+2} - 21$, при соотношении Т : Ж = 1 : 100 при температуре 25°C в течение 24 ч. После разделения твердой и жидкой фазы в осветленном растворе определяли содержание

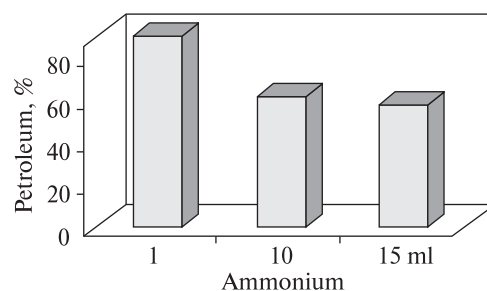


Рис. 1. Влияние ионов аммония на образование металлоорганических комплексов, мл

Fig. 1. Influence of ammonium ions on formation of organometallic complexes, ml

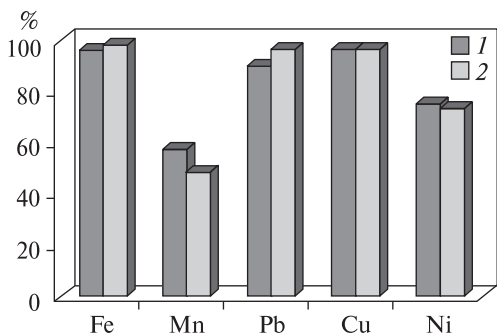


Рис. 2. Влияние ионов аммония на поглощение тяжелых металлов композицией, имитирующей иловые донные осадки: 1 – сорбент, 2 – сорбент/аммоний

Fig. 2. Influence of ammonium ions on the absorption of heavy metals by composition simulating silt bottom sediments: 1 – sorbent, 2 – sorbent/ammonium

ТМ. Результаты изучения влияния ионов аммония на поглощение ТМ композицией, имитирующей иловые донные осадки и культивируемой в условиях, близких к природным, иллюстрирует рис. 2.

Присутствие ионов аммония в композиции несколько увеличивает сорбционную способность исследуемых препаратов. Полученные результаты подтверждают предположение, что в процессе трансформации нефтепродуктов

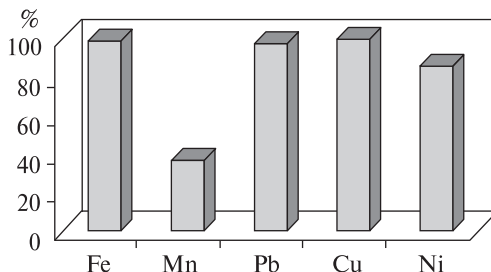


Рис. 3. Поглощение тяжелых металлов донными осадками, %

Fig. 3. Absorption of heavy metals by bottom sediments, %

происходит образование металлоорганических соединений, повышающих сорбционные свойства экспериментальных композиций донных осадков. При этом установлено, что соединения марганца сорбируются значительно меньше, чем соединения железа, свинца и меди.

Относительно низкое поглощение марганца и никеля исследуемыми образцами связано, вероятно, со способностью этих элементов образовывать коллоидную фазу в нейтральной или слабощелочной среде. В этих условиях поглощение марганца и никеля обусловлено не только взаимодействием ионов с металлоорганическим комплексом осадка, но и агрегатив-

ИК-спектры влияния аммония на образование металлоорганических комплексов в лабораторных условиях
The IR spectra of formation of organometallic complexes in conditions of laboratory

Образец							
№ 1		№ 2		№ 3			
пик, нм	без аммония	пик, нм	аммоний 1 мл	пик, нм	аммоний 10 мл	пик, нм	аммоний 15 мл
770	C–Cl	760	C–Cl	770	C–Cl	770	C–Cl
855	Ассиметричные КК. 9 %	—	—	855	КК. 6,2 %	855	КК. 5,8 %
930	C–Cl	—	—	930	Д. C–H	880	Средние Д. C–H
1020	КК. 21 %	1040	В. C–O–C	1020	В. C–O–C КК. 18 %	1050	Сильные C–Cl
1220	В. C–O–C	1220	В. C–O–C	1220	Сильные В. C–O–C	1220	Очень сильные В. C–O–C
1330	Д. C–H	—	—	1330	Слабые Д. C–H	1335	Слабые Д. C–H
1430	—	—	—	1430	Д. C–H В. C–OH	1430	Очень сильные Д. C–H, В. C–OH
—	—	—	—	—	—	1480	Слабые КК. 3 %
1530	В. –C=O, Д. N–H	—	—	1530	В. –C=O, Д. N–H	1535	Сильные В. –C=O, Д. N–H
—	—	1640	В. –C=O Д. NH ₃	1640	Д. NH ₃	1605	Средние КК. 11 %

Примечание. В. — валентные колебания, Д. — деформационные колебания, КК. — колебание кольца.
 Note. В. — valency vibrations, Д. — deformation vibrations, КК. — oscillation of ring.

ной устойчивостью коллоидов. Полученные результаты корреспондируются с сорбцией марганца донными осадками (рис. 3).

Характеристики сорбции ТМ донными осадками и экспериментальной композицией подобны. Как и исследуемая композиция, наилучшие сорбционные свойства донные осадки проявляют в отношении катионов переходных металлов — железа, меди и свинца, а катионы марганца и никеля сорбируются меньше. Полученные результаты согласуются с результатами изучения ТМ в илах у выхода из Севастопольской бухты [1, 3]. Содержание марганца в донных осадках у выхода из Севастопольской бухты невелико, что связано с осаждением марганецсодержащих веществ. Ведущую роль в распределении марганца играют внутриводные процессы.

Учитывая, что Севастопольская бухта представляет собой залив эстуарного типа, в процессе взаимодействия распресненных вод, сформированных в бухте (соленость 16—17,5 ‰), с более солеными водами открытой части Черного моря, значительная часть марганца выпадает в осадок. Поэтому его содержание 250—300 мг/кг приурочено к выходу из бухты [3].

При определенных гидрологических ситуациях марганец выносится из Южной бухты и, попадая в качественно иные окислительно-восстановительные условия района выхода из нее, переходит в нерастворимые формы, повышая концентрацию марганца в донных осадках [6]. По нашим данным, на количество марганца в донных осадках практически не влияет образование металлоорганических соединений.

Выводы. Сорбция ТМ илами, загрязненными нефтепродуктами, повышается, что связано с тем, что в результате природной трансформации нефтепродуктов образуется сложный набор металлоорганических соединений. В присутствии ионов аммония этот процесс усиливается, что соответственно отражается на сорбционных свойствах илов по отношению к многозарядным катионам: Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+3} . Однако металлоорганические соединения, образовавшиеся в результате трансформации нефтепродуктов, не оказывают значительного влияния на сорбцию марганца, так как в нейтральной и слабощелочной среде марганец находится преимущественно в коллоидной или псевдоколлоидной форме.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Геоэкология черноморского шельфа Украины* / В.А. Емельянов, А.Ю. Митропольский, Е.И. Наседкин, А.А. Пасынков, Ю.Д. Степаняк. — Киев : Академперіодика, 2004. — 293 с.
2. *Иларионов С.А.* Трансформация углеводородов нефти в почвах гумидной зоны : Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. — Сыктывкар, 2006. — 30 с.
3. *Кадошников В.М., Шкапенко В.В., Горлицкий Б.А., Писанская И.Р., Смирнова Ю.Д.* Тяжелые металлы в донных отложениях Севастопольской бухты // *Мінерал. журн.* — 2011. — **33**, № 4. — С. 73—80.
4. *Кадошников В.М., Задвернюк Г.П., Злобенко Б.П., Спасова Л.В., Писанська І.Р.* Природні дисперсні силікати — матеріал для руйнування плівок нафтопродуктів на поверхні води // V Міжнар. наук.-практ. конф. "Екологічна безпека: Проблеми і шляхи її вирішення" (м. Алушта, АР Крим, Україна, 7—11 верес. 2009 р.). — Т. 2. — С. 255—258.
5. *Кузнецов С.И.* Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность. — Л. : Наука, 1970. — 440 с.
6. *Овсяный Е.И., Романов А.С., Игнатъева О.Г.* Распределение тяжелых металлов в поверхностном слое донных осадков Севастопольской бухты (Черное море) // *Морской экологич. журн.* — 2003. — **2**, № 2. — С. 88—93.
7. *Паничева Л.П., Моисеенко Т.И., Кремлева Т.И., Волкова С.С.* Биохимическая трансформация нефтяных углеводородов в водах Западной Сибири // *Вест. Тюмен. гос. ун-та.* — 2012. — № 12. — С. 38—48.
8. *Тарновский А.А.* Геохимия донных отложений современных озер. — Л. : Изд-во ЛГУ, 1980. — 172 с.
9. *Forstner U.* Sediment oxygen demand chemical substances // *Water Res.* — 1983. — **9**, No 17. — P. 1081—1093.
10. *Nriagu J.O.* The global copper cycle // *Copper in the environment.* — Pt I. Ecological cycling / J.O. Nriagu (ed.). — New York : Wiley, 1979. — P. 1—17.
11. *Young D.R., Johnson J.H., Soutar A., Isaacs J.D.* Mercury concentrations in dated varied marine sediment collected off southern California // *Nature.* — 1973. — **244**. — P. 273—274.

Поступила 08.04.2016

REFERENCES

1. Emel'yanov, V.A., Mitropol'skii, A.Yu., Nasedkin, E.I., Pasyнков, A.A. and Stepanyak, Yu.D. (2004), *Geoecology of the Black sea shelf of Ukraine*, Akadempіeriodika, Kyiv, 293 p.
2. Ilarionov, S.A. (2006), *Transformation of oil hydrocarbons in soils of the humid zone*, Abstract of D. Sc. biol. sci. dissertation, Syktyvkar, RU, 30 p.

3. Kadoshnikov, V.M., Gorlitsky, B.A., Shkapenko, V.V., Pisanskaya, I.R. and Smirnova, Yu.D. (2011), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Kyiv, Vol. 33 No 4, pp. 73-80.
4. Kadoshnikov, V.M., Zadvernyuk, G.P., Zlobenko, B.P., Spasova, L.V. and Pisanskaya, I.P. (2009), *V Intern. sci.-pract. conf., "Environmental safety: Problems and ways of solving"*, Alushta, Crimea, Ukraine, Sept. 7-11, Vol. 2, pp. 255-258.
5. Kuznetsov, S.I. (1970), *The microflora of lakes and its geochemical activity*, Leningrad, Nauka, RU, 440 p.
6. Osyanny, E.I., Romanov, A.S. and Ignatieva, O.G. (2003), *Marine ecology. Journ.*, No 2, pp. 88-93.
7. Panicheva, L.P., Moiseenko, T.I., Kremleva, T.I. and Volkova, S.S. (2012), *Bull. Tyumen' State Univ.*, No 12, Tyumen', RU, pp. 38-48.
8. Tarnovsky, A.A. (1980), *Geochemistry of sediments of modern lakes*, Publ. House Leningrad State Univ., Leningrad, RU, 172 p.
9. Forstner, U. (1983), *Water Res.*, Vol. 9 No 17, pp. 1081-1093.
10. Nriagu, J.O. (1979), *The global copper cycle, Copper in the environment, Pt I, Ecological cycling*, in Nriagu, J.O. (ed.), Wiley, New York, pp. 1-17.
11. Young, D.R., Johnson, J.H., Soutar, A. and Isaacs, J.D. (1973), *Nature*, Vol. 244, pp. 273-274.

Received 08.04.2016

В.В. Шкапенко, В.М. Кадошніков, О.Г. Мусіч, І.Р. Писанська

ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"
03680, м. Київ-142, Україна, пр. Акад. Палладіна, 34-а
E-mail: vika.shk@yandex.ru; Nad79eva@bygmir.net

СОРБЦІЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ДОННИМИ МУЛАМИ У ПРИСУТНОСТІ ІОНІВ АМОНІЮ

Розглянуто сорбцію Cu^{+2} , Mn^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+3} донними осадами, що забруднені нафтопродуктами (на прикладі мулових донних осадів Севастопольської бухти). Показано, що руйнування нафтопродуктів у природних умовах за наявності іонів амонію супроводжується утворенням різноманітних складних металоорганічних сполук, які посилюють сорбцію багатозарядних катіонів — Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+3} , але на сорбцію мангану практично не впливають, що пов'язано з його фазовим складом (колоїдною формою) в дисперсійному середовищі.

Ключові слова: вуглеводні, амоній, важкі метали, біотрансформація, донні осади, сорбція.

V.V. Shkapenko, V.M. Kadoshnikov, E.G. Musich, I.R. Pisanskaya

Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine
34-a, Acad. Palladina Pr., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: vika.shk@yandex.ru; Nad79eva@bygmir.net

SORPTION OF HEAVY METALS BY BED SILTS IN THE PRESENCE OF AMMONIUM IONS

The article deals with the sorption of Cu^{+2} , Mn^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+3} by bed silts, contaminated with oil products (for example, silt bottom sediments of the Sevastopol Bay). The aim of this paper was to investigate the adsorption of heavy metals by silts, contaminated with oil, in the presence of ammonium ions. Aqueous solution containing cations of Cu^{+2} , Mn^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+3} was used for studies. Determination of heavy metals in the solution was conducted by atomic absorption. The composition of the mineral phase was evaluated according to the X-ray phase analysis. To prepare the working solution we used ammonium chloride (of NH_4Cl) of qualification (analytical grade). To investigate the adsorption of heavy metals used in the dried silt bottom sediments of the deep part of the Sevastopol bay. To simulate the natural process of formation of organometallic compounds in the laboratory, special compositions were prepared by simulating the composition of silt of the bottom sediments. Infrared spectroscopic studies have shown that the increase of ammonium ion concentration in the samples increases the formation of organometallic compounds that is evidenced by a decrease in the content of aromatic substances, which correspond to the ring oscillation in IR spectra obtained. It was established experimentally that the presence of ammonium ions in the composition slightly increases sorption capacity of studied compounds. These results confirm the hypothesis that in the process of petroleum transformation organometallic compounds are formed which increase the sorption properties of the experimental compositions of bottom sediments. The increase of heavy metals sorption by silts contaminated with petroleum products is connected with the fact that the natural transformation of oil results in formation of a complex set of organometallic compounds. This process is intensified in the presence of ammonium ions that consequently affects the sorption properties of silts relative to multiply charged cations such as Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+3} . However, the organometallic compounds formed as a result of oil transformation, have no significant effect on the adsorption of manganese, since in the neutral and weakly alkaline medium manganese is advantageously of colloidal or pseudocolloidal form.

Keywords: hydrocarbons, ammonium, heavy metals, biotransformation, bottom sediments, sorption.