

УДК 551.468:550.42(268.45)

СОРБЦИЯ КАТИОНОВ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСАДКАХ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ВПАДИНЫ БАРЕНЦЕВА МОРЯ

Г. В. Новиков*, академик РАН А. П. Лисицын, Г. И. Сычкова

Поступило 19.04.2019 г.

Приводятся данные по изучению сорбции катионов тяжёлых металлов на осадках Центральной впадины Баренцева моря. Эксперименты проводили на осадках натуральной влажности и после удаления из них иловой воды на отдельных классах крупности осадков. Максимально установленные значения равновесной обменной ёмкости осадков, содержащих и не содержащих иловую воду, практически совпадают между собой. Ёмкость осадков возрастает в ряду ($Mn < Ni < Zn < Cd$) $< (Pb < Cu)$ и составляет от 0,30 по Mn до 0,71 мг-экв/г по Cu. По полученным значениям ёмкости осадки относятся к классу адсорбентов. Изучено влияние крупности, минерального состава осадков и концентрации растворов солей металлов на поглонительную способность осадков. Сделан вывод, что осадки можно рассматривать как очистители, так и как загрязнители морских акваторий.

Ключевые слова: осадки, глинистые минералы, сорбция, обменная ёмкость, катионы тяжёлых металлов.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524894399-404>

Одной из ключевых задач геохимии, минералогии и литологии морских осадков является изучение механизмов концентрирования и форм нахождения в них катионов металлов. Одним из таких механизмов является ионообменный, преимущество которого заключается в оценке поглонительной способности осадка при сохранении его минеральной матрицы. Изучение сорбции катионов тяжёлых металлов (Cu, Zn, Ni, Cd, Pb) важно для исследования процессов взаимодействия придонных и иловых вод с осадками и вновь образовавшимися минералами, диагенеза и аутигенного минералообразования с экологических позиций.

Анализ литературного материала по изучению сорбции катионов тяжёлых металлов осадками Баренцева моря свидетельствует о крайне недостаточном уровне таких исследований. Поглощение катионов тяжёлых металлов изучалось на осадках прибрежных акваторий Баренцева моря [1–4], результаты которого указывают на более высокую сорбционную активность минералов группы смектита по сравнению с другими глинистыми минералами. Результаты работ [5–8] свидетельствуют об интенсивном поглощении радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr разными литологическими типами осадков. Следовательно, актуальность поднятой проблемы не вызывает сомнения.

Цель настоящей работы заключалась в изучении сорбции катионов тяжёлых металлов на осадках Центральной впадины Баренцева моря.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами изучения являлись пробы осадков, поднятые со дна юго-восточной (станция 1183) и западной (станция 1190) частей Центральной впадины Баренцева моря в 14-м рейсе нис “Академик Сергей Вавилов” в 1998 г. Полная характеристика осадков — литологическое описание, гранулометрический, минеральный и химический составы — приведены в [9].

Изучение сорбции катионов тяжёлых металлов на осадках проводилось на поверхностных (условно, до 20 см) и “глубинных” пробах с отдельных горизонтов колонок. Длина колонки осадков станции 1183 составляла 419 см, станции 1190 — 276 см.

Эксперименты по сорбции катионов тяжёлых металлов на осадках натуральной влажности и после удаления из них иловых вод проводились непосредственно на борту судна, все последующие эксперименты — в лаборатории института при следующих условиях: в статическом режиме методом ограниченного объёма ($V_{\text{р-ра}} = 30$ мл) при температуре 22 ± 1 °C и интенсивном перемешивании фаз, концентрации растворов хлоридов солей Mn, Ni, Cu, Zn и нитратов солей Cd и Pb составляли 0,001–1,0 н. Время достижения сорбционного равновесия составляло 7 дней. После окончания эксперимента фазы разделялись через двойной фильтр “синяя

Институт океанологии им. П.П. Шишова
Российской Академии наук, Москва

*E-mail: gynovikov@yandex.ru

лента”. Равновесная твёрдая фаза промывалась $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ и сушилась на воздухе при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$ до постоянного веса. Эксперименты на алевроитовой и пелитовой фракциях разной размерности проводились после их выделения из осадков по методике [10]. Эксперименты по десорбции адсорбированных катионов тяжёлых металлов проводились при тех же условиях, что и при их сорбции. В качестве элюентов использовались 0,5 М раствор NaCl и природная морская вода солёностью $S \approx 35\text{‰}$.

Иловая вода из поверхностных горизонтов осадков удалялась сразу после их подъёма на борт судна методом отжима на гидравлическом прессе с давлением поршня в системе трубопровода судна $\sim 5,5 \text{ кг/см}^2$. Время отжима иловой воды из осадка составляло 3,5–4 ч. После окончания прессования уплотнённый осадок извлекался из пресс-формы и использовался в сорбционных экспериментах.

Определение содержания катионов металлов в осадках до и после сорбции проводилось методом пламенной атомной абсорбции на приборе Perkin Elmer. Осадки разлагались в смеси концентрированных растворов $\text{HF} + \text{HClO}_4$, выпаривались до состояния сухих солей, а затем растворялись в HCl . В полученных растворах определялись концентрации катионов металлов. В качестве эталонов использовались стандартные отечественные образцы осадков СДО-1, СДО-2 и СДО-3.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие растворов солей тяжёлых металлов с осадками натуральной влажности обеих станций приводит, с одной стороны, к извлечению в растворы катионов щелочных (Na^+ , K^+) и щёлочно-земельных (Ca^{2+} , Mg^{2+}) металлов, с другой — к поглощению двухвалентных катионов Mn , Ni , Zn , Cd , Cu , Pb , что является свидетельством обменных реакций между ними. Обменный комплекс осадков состоит из всех вышеперечисленных катионов металлов, при этом доля катионов тяжёлых металлов в общей ёмкости осадков не превышает 0,01 мг-экв/г.

Максимальная равновесная обменная ёмкость осадков, полученная при сорбции из 1,0 н растворов солей металлов, составляет 0,30 (Mn) — 0,71 (Cu) мг-экв/г (табл. 1). Низкие значения ёмкости осадков натуральной влажности Центральной впадины Баренцева моря позволяют отнести их к классу природных ионообменников — адсорбентов. Ряд возрастания их ёмкости выглядит следующим образом: ($\text{Mn} < \text{Ni} < \text{Zn} < \text{Cd}$) < ($\text{Pb} < \text{Cu}$).

Вместе с тем ёмкость поверхностных осадков различных горизонтов станций 1183 и 1190 после удаления из них иловой воды по каждому катиону тяжёлого металла либо такая же, либо меньше (не более 0,07 мг-экв/г) ёмкости осадков натуральной влажности (табл. 1). Это указывает на отсутствие влияния иловой воды на процесс сорбции катионов металлов.

Обменная ёмкость поверхностных и “глубинных” осадков крупнопелитовой <0,01 мм и мелкопелитовой <0,001 мм фракций по каждому из катионов тяжёлых металлов соответственно в 1,70–2,84 и 2,17–3,15 раза больше ёмкости осадков натуральной влажности с этих же горизонтов (рис. 1а, б, на примере осадков станции 1190). При этом ёмкость осадков <0,001 мм по всем катионам тяжёлых металлов больше ёмкости осадков <0,01 мм.

Установлена слабо выраженная тенденция возрастания ёмкости осадков обеих станций от содержания в них класса <0,001 мм (рис. 2, показано на примере катионов Ni^{2+} и Cu^{2+}). На станции 1183 эта тенденция более выражена по катионам Ni^{2+} (рис. 2а), чем по катионам Cu^{2+} (рис. 2б). На станции 1190 ёмкость осадков по Ni^{2+} не зависит от содержания класса <0,001 мм и является практически постоянной величиной, тогда как ёмкость осадков по Cu^{2+} возрастает незначительно при существенном (от 50 до 90%) увеличении в них класса <0,001 мм (рис. 2б).

На примере катионов Ni^{2+} и Cu^{2+} установлено, что процесс адсорбции катионов тяжёлых металлов на мелкопелитовом классе осадков горизонта 0–1 мм станции 1183 не зависит от времени его хранения в воздушно-сухом состоянии — в течение 20 лет обменная ёмкость глинистых минералов остаётся такой же, что и в начале исследования (1998 г.), рис. 3.

Результаты экспериментов по десорбции адсорбированных катионов тяжёлых металлов из минералов-сорбентов осадков (ст. 1190) — монтмориллонита, хлорита, смешаннослойного смектит-иллита и иллита — указывают на высокое их извлечение из минералов 88,2–95,8% (табл. 2). Из этого следуют три важных вывода:

- 1) форма нахождения катионов тяжёлых металлов в глинистых минералах осадков — сорбированная;
- 2) механизм сорбции катионов тяжёлых металлов на глинистых минералах — эквивалентный, практически полностью обратимый. Следовательно, именно сорбционные свойства глинистых минералов осадков способствуют геохимическому круговороту катионов тяжёлых металлов в морской среде;

Таблица 1. Обменная ёмкость осадков Центральной впадины Баренцева моря в зависимости от их физического состояния

Тип пробоот- борника	Горизонт, см	Физическое состояние осадка	Концентрация раствора соли, н	Обменная ёмкость осадков по М ²⁺ , мг-экв/г						
				Mn	Ni	Zn	Cd	Cu	Pb	
Станция 1183, координаты 71°28,09' с.ш., 40°45,94' в.д., глубина 329 м										
Дночерпатель	0—1	Натуральная влажность	1,0	0,18	0,20	0,23	0,21	0,38	0,33	
			0,1	0,15	0,17	0,19	0,17	0,34	0,29	
			0,001	0,08	0,09	0,10	0,08	0,15	0,16	
	1—4	Натуральная влажность	1,0	0,18	0,21	0,22	0,21	0,43	0,30	
			0,1	0,16	0,17	0,16	0,17	0,39	0,25	
			0,001	0,07	0,08	0,09	0,07	0,09	0,09	
		Отжатый от иловой воды	0,1	0,17	0,14	0,15	0,16	0,53	0,22	
			0,001	0,07	0,07	0,09	0,06	0,08	0,08	
			4—12	Натуральная влажность	1,0	0,22	0,23	0,24	0,20	0,71
	0,1	0,18			0,18	0,20	0,15	0,66	0,28	
	0,001	0,09			0,10	0,09	0,08	0,14	0,11	
		Отжатый от иловой воды	0,1	0,18	0,17	0,17	0,20	0,57	0,24	
			0,001	0,09	0,07	0,07	0,07	0,09	0,09	
			14—16	Натуральная влажность	1,0	0,22	0,25	0,27	0,23	0,68
	0,1	0,18			0,22	0,22	0,18	0,64	0,26	
	0,001	0,11			0,09	0,10	0,08	0,14	0,12	
	Отжатый от иловой воды	0,1	0,15	0,17	0,18	0,19	0,65	0,26		
		0,001	0,07	0,08	0,08	0,06	0,08	0,08		
		Грунтовая трубка	31—34	Натуральная влажность	1,0	0,17	0,22	0,21	0,16	0,68
0,1	0,14				0,18	0,15	0,12	0,66	0,26	
0,001	0,08				0,05	0,08	0,05	0,10	0,12	
231—234			1,0	0,17	0,23	0,25	0,14	0,62	0,27	
			0,1	0,14	0,20	0,20	0,10	0,57	0,23	
			0,001	0,05	0,08	0,08	0,02	0,09	0,08	
251—254			1,0	0,21	0,26	0,25	0,23	0,67	0,33	
			0,1	0,17	0,24	0,22	0,17	0,64	0,28	
			0,001	0,07	0,11	0,10	0,03	0,11	0,07	
271—274			1,0	0,28	0,33	0,35	0,27	0,64	0,38	
			0,1	0,24	0,31	0,30	0,23	0,59	0,34	
			0,001	0,11	0,13	0,06	0,03	0,10	0,09	
291—294			1,0	0,26	0,35	0,37	0,26	0,62	0,44	
			0,1	0,23	0,33	0,32	0,22	0,58	0,40	
			0,001	0,09	0,17	0,15	0,06	0,16	0,13	
391—394			1,0	0,30	0,32	0,36	0,26	0,63	0,51	
			0,1	0,27	0,28	0,32	0,23	0,58	0,46	
			0,001	0,11	0,07	0,10	0,02	0,19	0,17	
411—414			1,0	0,25	0,29	0,32	0,31	0,60	0,46	
			0,1	0,23	0,26	0,28	0,27	0,55	0,43	
			0,001	0,07	0,07	0,07	0,04	0,08	0,09	
Станция 1190, координаты 73°12,08' с.ш., 40°56,70' в.д., глубина 310 м										
Дночерпатель	0—1		Натуральная влажность	0,1	0,15	0,17	0,21	0,20	0,33	0,24
				0,001	0,09	0,10	0,14	0,09	0,14	0,16
	1—4	Натуральная влажность	0,1	0,24	0,22	0,22	0,17	0,32	0,28	
			0,001	0,10	0,12	0,12	0,09	0,16	0,14	
		Отжатый от иловой воды	0,1	0,14	0,14	0,19	0,20	0,36	0,33	
			0,001	0,08	0,07	0,07	0,07	0,08	0,09	
	4—12	Натуральная влажность	0,1	0,17	0,19	0,22	0,20	0,30	0,26	
			0,001	0,09	0,12	0,14	0,09	0,15	0,12	
		Отжатый от иловой воды	0,1	0,20	0,26	0,24	0,20	0,27	0,27	
			0,001	0,09	0,09	0,08	0,06	0,09	0,07	
	16—19	Натуральная влажность	0,1	0,21	0,19	0,20	0,18	0,33	0,27	
			0,001	0,08	0,07	0,13	0,07	0,17	0,13	
	Отжатый от иловой воды	0,1	0,20	0,19	0,17	0,22	0,24	0,27		
		0,001	0,07	0,07	0,12	0,08	0,10	0,10		
Грунтовая трубка	31—34	Натуральная влажность	0,1	0,15	0,19	0,18	0,17	0,23	0,26	
			0,001	0,06	0,08	0,07	0,04	0,10	0,08	
	241—249		0,1	0,16	0,21	0,21	0,17	0,26	0,22	
			0,001	0,09	0,07	0,08	0,06	0,09	0,09	
	251—259		0,1	0,13	0,19	0,18	0,18	0,30	0,27	
			0,001	0,04	0,04	0,06	0,04	0,06	0,05	

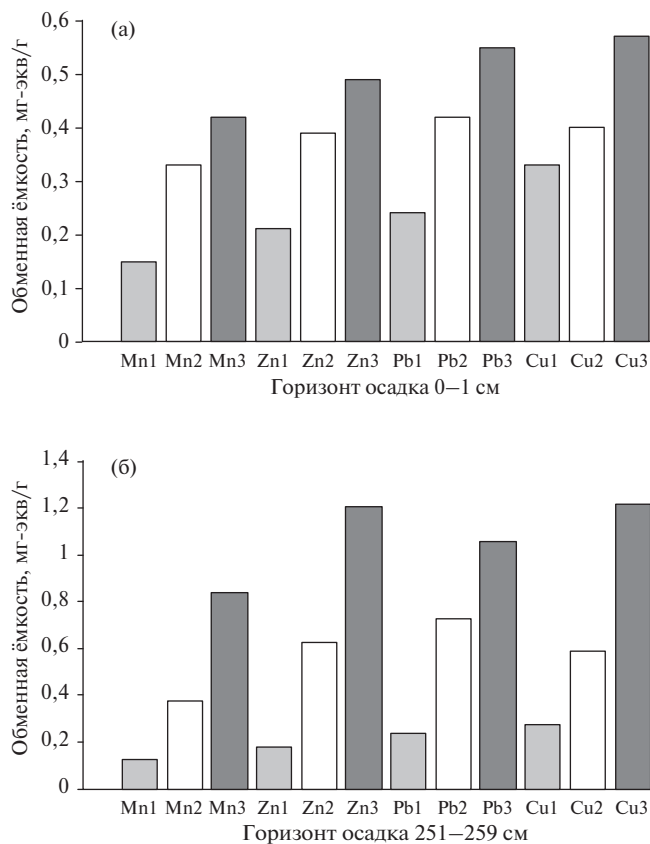


Рис. 1. Обменная ёмкость осадков разных горизонтов по катионам тяжёлых металлов в зависимости от размерности их фракций (станция 1190). а — осадки горизонта 0–1 см; б — осадки горизонта 251–259 см. Mn1, Zn1, Pb1, Cu1 — осадки натуральной влажности; Mn2, Zn2, Pb2, Cu2 — осадки класса <0,01 мм; Mn3, Zn3, Pb3, Cu3 — осадки класса <0,001 мм. Концентрация растворов солей металлов 0,1 н.

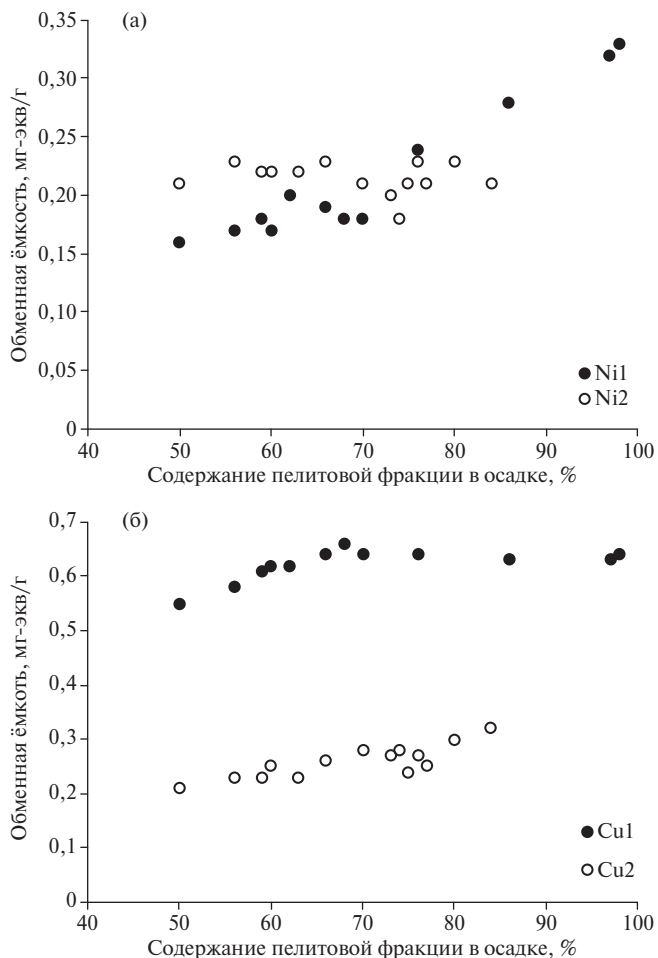


Рис. 2. Зависимость обменной ёмкости осадков по катионам Ni^{2+} и Cu^{2+} от содержания в них пелитовой фракции. а — осадки станции 1183 Ni1, Cu1; б — осадки станции 1190 Ni2, Cu2. Концентрация растворов солей металлов 0,1 н.

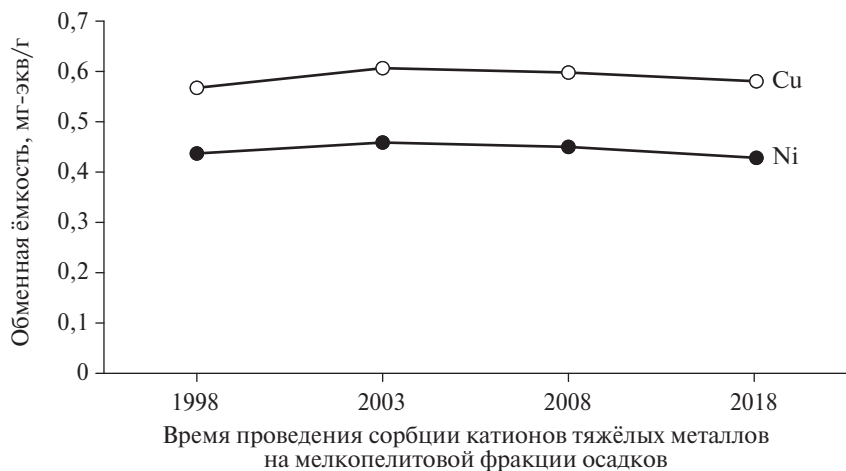


Рис. 3. Обменная ёмкость осадков в зависимости от времени проведения экспериментальных исследований.

Таблица 2. Извлечение адсорбированных катионов тяжёлых металлов из пелитовых фракций осадков Центральной впадины Баренцева моря (станция 1190)

Крупность фракции, мм	Катионная форма	Содержание в кат. форме, мг-экв/г	Степень извлечения, %, адсорбированных катионов металлов М ²⁺											
			0,5 М раствор NaCl						морская вода S ≈ 35‰					
			Mn	Ni	Zn	Cd	Cu	Pb	Mn	Ni	Zn	Cd	Cu	Pb
Горизонт 21–24 см														
< 0,01	Mn	0,74	90,5						91,8					
	Ni	0,72		88,7						90,3				
	Zn	1,28			89,2						93,2			
	Cd	0,78				92,4						93,8		
	Cu	0,91					92,7						94,0	
	Pb	1,31						88,2						89,8
<0,001	Mn	1,60	91,3						91,2					
	Ni	1,53		91,5						92,0				
	Zn	1,91			90,4						94,3			
	Cd	1,45				94,2						94,4		
	Cu	1,70					93,4						94,6	
	Pb	2,32						91,5						92,2
Горизонт 56–59 см														
<0,01	Mn	0,58	92,0						92,5					
	Ni	0,64		91,4						91,9				
	Zn	1,27			90,7						92,0			
	Cd	0,72				93,0						93,8		
	Cu	0,86					94,3						94,6	
	Pb	1,66						90,8						90,7
<0,001	Mn	1,06	93,3						93,8					
	Ni	1,14		93,1						94,2				
	Zn	1,41			92,5						94,8			
	Cd	1,22				94,0						94,8		
	Cu	1,35					94,6						94,8	
	Pb	1,77						91,3						93,7
Горизонт 251–259 см														
<0,01	Mn	0,38	93,2						92,2					
	Ni	0,40		92,0						92,8				
	Zn	0,63			91,8						92,4			
	Cd	0,52				93,7						94,5		
	Cu	0,59					94,3						94,6	
	Pb	0,73						92,5						92,0
<0,001	Mn	0,84	92,8						94,3					
	Ni	0,93		92,6						94,6				
	Zn	1,21			92,7						95,6			
	Cd	1,16				94,0						95,5		
	Cu	1,22					94,5						95,8	
	Pb	1,06						92,2						93,8

3) присутствующая в осадках иловая вода не оказывает влияние на поглотительную способность минералов-сорбентов осадка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреева И.А., Аплонов В.С., Гринберг Г.П., Кабаньков В.Я. // Освоение шельфа Арктических морей России — РАО-97. СПб., 1997. Ч. 2. С. 543–548.
2. Андреева И.А., Гринберг Г.П., Кабаньков В.Я. // Матер. II Международ. совещания “Геохимия биосферы”. Новороссийск, 1999. С. 16–17.
3. Aplonov S.V., Andreeva I.A., Grinberg G.P., et al. Progr. Abstr. III Workshop Russian-German cooperation. SPb.: AARI, 1996. P. 86.
4. Sawney B.L. // Clays and Clay Miner. 1972. V. 20. P. 93–118.
5. Галимов Э.М., Лаверов Н.П., Степанец О.В. и др. // Геохимия. 1996. № 7. С. 579–597.
6. Дунаева А.Н., Мироненко М.В. // Геохимия. 2000. № 2. С. 213–221.
7. Ильин Г.В., Усягина Г.С., Касаткина Е.С. // Вестник КНЦ РАН. 2015. № 2 (21). С. 82–93.
8. Матишов Г.Г., Матишов Д.Г., Усягина Г.С., Касаткина Е.С. // Доклады РАН. 2014. Т. 458. № 4. С. 473–479.
9. Новиков Г.В., Мурдмаа И.О., Иванова Е.В. и др. // Опыт системных океанологических исследований в Арктике. М.: Научный мир, 2001. С. 565–585.
10. Петелин В.П. Гранулометрический анализ морских донных осадков. М.: Наука, 1967. 172 с.

SORPTION OF HEAVY METAL CATIONS ON SEDIMENTS OF THE CENTRAL DEPRESSION OF THE BARENTS SEA

G. V. Novikov, Academician of the RAS A. P. Lisitsyn, G. I. Sychkova

Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Received April 19, 2019

The article presents data on the study of the sorption of heavy metal cations on the sediments of the Central depression of the Barents sea. Experiments were carried out on sediments of natural humidity and after removal of silt water from them, on separate classes of size of sediments. The maximum values of the equilibrium exchange capacity of sediments containing and not containing silt water practically coincide with each other. Capacity increases in the range (Mn < Ni < Zn < Cd) < (Pb < Cu) and ranges from 0,30 Mn to 0,71 Cu mg-equiv/g. According to the obtained values of the sediment capacity belong to the class of adsorbents. The influence of size, mineral composition of sediments and concentration of solutions of metal salts on the absorption capacity of sediments was studied. It is concluded that sediments can be considered as cleaners and pollutants of marine waters.

Keywords: sediments, clay minerals, sorption, exchange capacity, cations of heavy metals.