

УДК 631.417.7:47'56

## РОЛЬ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В НЕОБРАТИМОЙ СОРБЦИИ И БИОГЕОХИМИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ

В.В. ДЕМИН

(Кафедра применения изотопов и радиации в сельском хозяйстве)

Обсуждено влияние необратимой иммобилизации тяжелых металлов (ТМ) на биогеохимические циклы элементов в почве и устойчивость последней к воздействию токсичных соединений.

Приведены изотермы сорбции и обмена  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$  на препаратах гуминовых кислот (ГК), результаты ИК-спектроскопии и гель-хроматографии образующихся металл-гумусовых комплексов. Показано, что необратимая сорбция может быть обусловлена взаимодействием ТМ с гумусовыми кислотами, локализованными в почве в виде отдельных фаз или пленок на минеральных компонентах. Реакция протекает внутри фазы сорбента (ГК) с образованием различных комплексов, в том числе и билигандных типа  $\text{Cu-(ГК)}_2$  — происходит «сшивка» матрицы сорбента с участием донорно-акцепторных или ионных связей.

Аномально высокая прочность (или инертность) образующихся соединений, существующих как в твердой фазе, так и в растворе, может быть связана со стерическими препятствиями вхождению в координационную сферу иона металла новой лигандной группы, возникающими из-за окружения  $\text{Cu(II)}$ -иона объемными макролигандами в комплексах типа  $\text{ГК-Cu}^{2+}\text{-ГК}$ .

Интенсивное загрязнение тяжелыми металлами (ТМ) окружающей среды и необходимость ведения на этом фоне сельскохозяйственного производства стимулировали интерес к поведению ТМ в системе почва — растение и функционированию почвы в качестве буфера, нивелирующего негативные последствия роста содержания металлов в экосистемах. Основное внимание было сосредоточено на изучении процессов, контролирующих равновесие в системе почвенный раствор — твердая матрица почвы. Этой теме посвящено подавляющее

число публикаций. Значительно менее изученным осталось такое явление, как необратимая сорбция (фиксация, иммобилизация) ТМ в почве. Под необратимой иммобилизацией подразумевается появление гистерезиса при изменении направления процесса, например при десорбции ТМ, сорбированных почвенными компонентами в ходе прямой реакции. В значительной степени необратимы процессы, протекающие не только на границе раздела фаз, но и в почвенном растворе, например, реакции образования и распада комплексов ТМ с

---

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 93-05-14252).

гумусовыми кислотами [4]. Малая изученность явления связана и с тем, в частности, что появление необратимости реакции рассматривается исследователями как досадная помеха при построении той или иной модели поведения ТМ в почве.

Необратимая сорбция приводит к замедлению скоростей потоков ТМ в биогеохимических циклах, являясь одним из механизмов, формирующих буферные свойства почвы и устойчивость экосистемы в целом по отношению к токсичным соединениям. Исследование явлений необратимой фиксации ТМ в почве может представлять интерес для решения следующих проблем.

1. Моделирование потоков ТМ в естественных и сельскохозяйственных ландшафтах с учетом явлений необратимости реакций или заторможенной кинетики обмена при описании массопереноса поллютантов в почве.

2. Изучение влияния эффектов длительного прогрессирующего накопления токсикантов в почве на субфоновых уровнях на экосистему и прогнозирование изменений в состоянии токсикантов и их доступности для растений при смене почвенно-геохимических условий [16].

3. Реализация различных технологий восстановления загрязненных земель, эффективность которых связана с величиной пула необратимо сорбированных в почве токсикантов (например, отмывка почвы от токсикантов растворами различных комплексообразователей и детергентов [7]).

Следует отметить, что необратимая фиксация не является процессом специфичным исключительно для ТМ; широко известна, например, проблема пестицидных остатков в почве [6].

Существуют различные варианты объяснения явления гистерезиса: 1) высокое сродство ионов ТМ к поверхностям почвенных компонентов [8]; 2) диффузия ионов ТМ в решетку минералов (например, оксидов Fe и Mn) и медлен-

ная кинетика обмена с ионами в растворе [10]; 3) окклюзия и соосаждение ионов ТМ гидроксидами и оксидами Fe, Mn и Al, приводящие к появлению изотопно-необменных фракций ТМ в почве [12].

Можно предположить также, что появление необратимости в процессах сорбции связано с частичной перестройкой структуры сорбента. Например, дегидратация металлорганических комплексов приводит к вытеснению молекул воды из координационной сферы иона металла и образованию прямых связей металлорганических лиганд [9]. Иными словами, происходит «сшивки» макромолекул сорбента, вызывающая снижение доступности сорбированных ионов металла из-за возникающих стericеских затруднений.

Цель настоящей работы — изучение эффекта необратимой сорбции ионов ТМ гумусовыми кислотами, являющимися конституционной частью твердой матрицы почвы и почвенного раствора. Из группы ТМ выбраны Cu и Zn, входящие в число приоритетных токсикантов, рекомендованных ООН в 1980 г. для глобального мониторинга.

## Методика

Взаимодействие Cu(II) с твердыми компонентами почвы, представленными гумусовыми кислотами (ГК), моделировали на препаратах ГК, выделенных из торфа и очищенных пересаживанием и электродиализом по стандартной методике [1]. В предварительном эксперименте было найдено, что равновесие в системе  $Cu^{2+}$ -раствор —  $Cu^{2+}$ -ГК твердая фаза практически достигается в первые 24 ч для сорбентов с зернами размером  $< 0,1$  и  $0,1-0,25$  мм, а дисперсность препарата слабо влияет на поглощение Cu(II)-ионов.

Эксперименты по сорбции Cu(II)-ионов из растворов  $Cu(NO_3)_2$  проводили в статических условиях (повторность

3-кратная) при соотношении сорбент:раствор 1:1000 в диапазоне исходных концентраций  $\text{Cu(II)}$  0,002-2,0 мМ и времени взаимодействия 24 ч. Величину поглощения  $\text{Cu(II)}$  находили по разности между количеством металла в исходном и равновесном растворах. Содержание меди определяли атомно-абсорбционным методом.

ИК-спектры были получены с использованием КВг-техники. Гель-хроматография гуминовых кислот и соединений  $\text{Cu(II)}$ -ГК проводили на геле Sephadex G-50 с измерением оптической плотности элюата при 280 нм. На выходе с колонки отбирали пробы раствора, в которых определяли содержание металла.

### Результаты

Поглощение  $\text{Cu(II)}$ -ГК в статических условиях описывается изотермой, по форме близкой к изотермам S-типа (рис. 1), которая описывает связывание ионов  $\text{Cu}^{2+}$  двумя группами активных центров в твердой матрице природного полифункционального обменника. Аналогичная изотерма описывает взаимодействие с ГК ионов другого d-элемента —  $\text{Zn(II)}$  (рис. 1). Величина поглощения  $\text{Zn}^{2+}$  меньше, чем  $\text{Cu}^{2+}$ , что соответствует

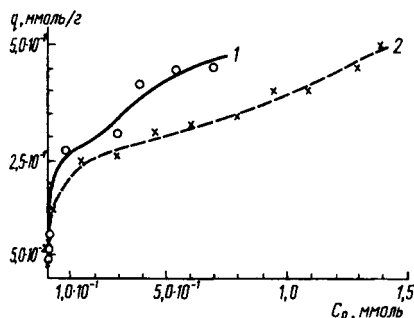


Рис. 1. Сорбция  $\text{Cu(II)}$  (1) и  $\text{Zn(II)}$  (2) гуминовой кислотой в Н-форме (ГК-Н).  $q$  — количество сорбированного элемента;  $C_p$  — равновесная концентрация ионов в растворе.

положению элементов в ряду Ирвинга — Уильямса и ЕКО этих ионов на ГК, выделенной из торфа [13].

По аналогии с известными реакциями  $\text{Me(II)}$  с гумусовыми кислотами в растворах [14] можно предположить, что в области низких концентраций ионов d-элементов заполняются активные центры в матрице ГК, играющие роль бидентатных лигандов ( $\text{COO-}$  и  $\text{ОН-}$  фенольные группы). При увеличении концентрации  $\text{Me(II)}$ -ионов в растворе в реакцию с ними вступают активные центры второй группы; эти фрагменты ГК можно рассматривать как монодентатные лиганды (ионизированные карбоксильные группы). Устойчивость поверхностных комплексов  $\text{Me(II)}$ -ГК при этом снижается.

Необратимость сорбции  $\text{Cu}^{2+}$ -ионов препаратами ГК можно наблюдать, если десорбировать их ионами другого сильного комплексообразователя, стоящего рядом с  $\text{Cu(II)}$  в ряду Ирвинга — Уильямса —  $\text{Zn(II)}$ . На рис. 2 приведены изотермы сорбции  $\text{Zn(II)}$  и десорбции  $\text{Cu(II)}$  для препарата ГК в

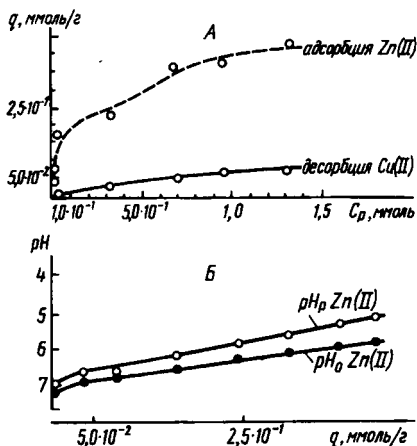


Рис. 2. Сорбция  $\text{Zn(II)}$  препаратом ГК в  $\text{Cu(II)}$ -форме (ГК- $\text{Cu}$ ) (А); десорбция протонов в раствор при обмене  $\text{Zn(II)}$ / $\text{Cu(II)}$  на препарате ГК в  $\text{Cu(II)}$ -форме (Б)

Cu(II)-форме ( $[Cu] = 2$  ммоль Cu на 1 г ГК; препарат получен насыщением ГК из растворов, содержащих Cu(II), с последующей отмывкой водой и высушиванием под вакуумом при  $60^{\circ}C$ ). Полученная изотерма сорбции  $Zn^{2+}$  аналогична S-изотермам, описывающим взаимодействие Me(II) с ГК (рис. 1). Несмотря на высокую степень заполнения активных центров ГК ионами  $Cu^{2+}$ , величина поглощения  $Zn^{2+}$  препаратом Cu(II)-ГК в использованном диапазоне концентраций близка к сорбции  $Zn(II)$  чистой ГК. Количество сорбируемых гуминовой кислотой  $Zn^{2+}$ -ионов ( $q_{сорб} Zn$ ) превышает количество вытесняемых в раствор  $Cu^{2+}$ -ионов ( $q_{десорб} Cu$ ) и отношение  $q_{сорб} Zn/q_{десорб} Cu$  возрастает с уменьшением концентрации  $Zn(II)$  в растворе.

Отсутствие десорбции протонов в раствор при сорбции  $Zn(II)$ -ионов на ГК-Cu(II) в интервале низких концентраций (рис. 2) может быть вызвано: а) наличием в исходном растворе ( $pH_0$  6,5-6,8 и 6,7-7,1 для Cu(II) и Zn(II) соответственно) некоторого количества гидросокомплексов (оснований по Бренстеду)  $[Me(OH)]^+$  и  $[Me(OH)_2]^0$ , играющих роль буфера и реагирующих с протонами, десорбируемых в раствор ГК; б) образованием в нейтральной среде, возникающей при отмывке препарата Cu(II)-ГК водой после насыщения, смешанных комплексов типа  $[ГК-Cu^{2+}OH]$  и  $[ГК-Cu^{2+}(OH)_2]$ , тоже влияющих на протеолитические равновесия в растворе.

Значительная сорбция  $Zn(II)$  лишь отчасти объясняется реакцией среды, близкой к нейтральной, и связана, вероятно, как и неэквивалентный обмен  $Su/Zn$ , с перестройкой внутренней структуры зерен сорбента (ГК), происходящей при насыщении препарата  $Cu^{2+}$ -ионами, а затем его высушивании и увлажнении. Дегидратация металл-гуматного комплекса сопровождается образованием донорно-акцепторных свя-

зей ионов  $Cu^{2+}$  с функциональными группами ГК [9], однако полной обратимости процесса при регидратации не достигается и часть Cu(II) в силу пространственных затруднений оказывается выведенной из реакций обмена с ионами внешнего раствора. Интересно отметить, что дегидратация — регидратация комплексов  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  — смектит является обратимым процессом [11].

ИК-спектры получены для образцов ГК, насыщенных Cu(II), из растворов с различными равновесной концентрацией и значениями pH (характеристика препаратов приведена в таблице). В соответствии с интерпретацией изотерм сорбции, приведенной ранее, изменения, обнаруживаемые в спектрах препаратов, можно приписать образованию соединений Cu(II) с СОО-группами ГК, входящими в состав активных центров первого и второго типов.

Характеристика препаратов ГК для ИК-спектроскопии

№ препарата	$C_0$ , ммМ	$pH_0$	$C_p$ , ммМ	$pH_p$	$Q$ , ммоль/г
1	0	7,1	0	7,1	0
2	1,0	5,8	$6,5 \cdot 10^{-1}$	4,0	$7,3 \cdot 10^{-1}$
3	10,0	5,1	8,9	3,4	2,3
4	0	3,1	0	3,3	0
5	1,0	3,1	$8,1 \cdot 10^{-1}$	3,1	$3,7 \cdot 10^{-1}$
6	9,6	3,1	9,0	3,0	1,2

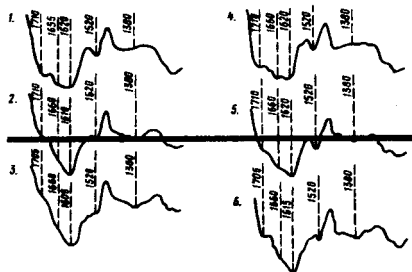


Рис. 3. ИК-спектры препаратов ГК в Н- и Cu(II)-форме (обозначения препаратов те же, что в таблице).

ИК-спектры препаратов ГК, насыщенных Cu(II) в различных условиях (рис. 3), отличаются от спектров ис-

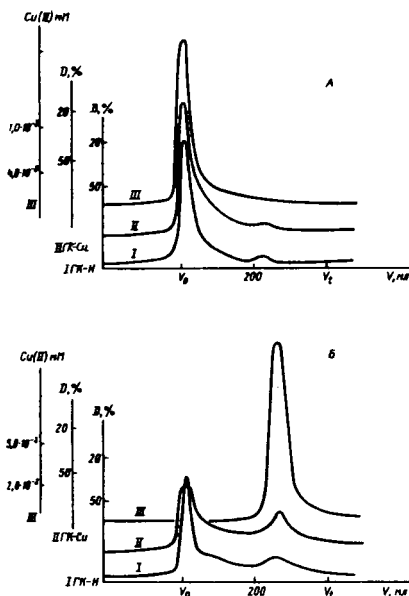


Рис. 4. Гель-хроматография ГК в Н- и Cu(II)-форме (ГК-Н и ГК-Cu) в среде 0,01 М NaOH (А) и 0,025 М EDTA+0,06 М NaOH (Б).

ходной ГК снижением интенсивности полосы поглощения около  $1710\text{ см}^{-1}$ , усилением максимума поглощения около  $1390\text{ см}^{-1}$ , дрейфом полосы около  $1600\text{ см}^{-1}$  и изменением общего вида сложной полосы в области  $1670\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  (рис. 4). Изменения интенсивности максимумов абсорбции при различных длинах волн пропорциональны величине насыщения ГК Cu(II)-ионами.

Снижение интенсивности полосы около  $1710\text{ см}^{-1}$  и усиление поглощения в области  $1390\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о замещении протонов карбоксильных групп  $\text{Cu}^{2+}$ -ионами, а появление максимума поглощения около  $1610\text{ см}^{-1}$  и его смещение в область

меньших волновых чисел по сравнению с исходной полосой ( $1620\text{ см}^{-1}$ ) — об образовании связей  $\text{Cu}^{2+}\text{--O--C(=O)}$ -ГК смешанного ковалентно-ионного типа [5, 17]. Трансформация составной полосы в области  $1670\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  может быть вызвана взаимодействием Cu(II) с N-содержащими фрагментами ГК (полоса Амид I около  $1660\text{ см}^{-1}$ ).

Результаты ИК-спектроскопии препаратов ГК, насыщенных Cu(II), дают информацию о функциональных группах, располагающихся в непосредственной близости от центрального иона металла, и в этом отношении никакой принципиальной разницы между обменно- и необменно-сорбированным ионом металла не существует. Необратимость обмена может возникать, как уже отмечалось выше, при таком окружении иона металла, когда возникают стерические препятствия входу в координационную сферу иона новой лигандной группы. Один из возможных путей — образование билигандных комплексов с центральным ионом металла в окружении объемных макролигандов (молекул ГК). Существование таких комплексов в растворе ГК вполне реально [15].

Использование метода гель-хроматографии позволяет получить информацию не только о распределении ионов металла между различными по молекулярной массе фракциями ГК и относительной устойчивости гуматов Cu(II), но и о типе образующихся комплексов. Ранее с помощью этого метода было продемонстрировано участие ионов металлов в молекулярно-массовой организации гумусовых веществ и сделаны предположения относительно типа образующихся комплексов [2].

Препараты ГК в Н- и Cu(II)-форме растворяли в 0,01 М NaOH и 0,06 М NaOH + 0,025 М EDTA (ГК = 1 мг/мл); раствор вводили в колонку с гелем G-50 и элюировали теми же растворами. На

коллекторе отбирали пробы, в которых определяли содержание Cu атомно-абсорбционным методом.

На полученных хроматограммах (рис. 4) можно отметить изменение кривых молекулярно-массового распределения ГК при введении в элюент EDTA. Эффективность разделения высокомолекулярных фракций в присутствии комплекса дополнительно увеличивается при наличии в системе Cu(II). Концентрационные максимумы металла коррелируют с выходом фракций органического вещества, но если при элюировании 0,01 М NaOH Cu(II) обнаруживается во внешнем объеме (высокомолекулярные фракции ГК), то в присутствии EDTA максимум на кривой элюирования Cu(II) совпадает с выходом низкомолекулярных фракций ГК. Количество высокомолекулярной фракции в последнем случае снижается. Следовые количества элемента обнаруживаются в конечном объеме (Vt), вероятно, в виде комплексов  $[CuEDTA]^{2+}$ .

Полученные результаты не согласуются с представлениями о структуре и устойчивости комплексов Me(II)- и Me(III)-ГК, где в качестве лигандных групп рассматриваются фрагменты биополимеров, аналогичные о-фталевой и салициловой кислотам [14]. Подобные комплексы Cu(II) с ГК диссоциируют в выбранных условиях эксперимента из-за небольших значений констант устойчивости фталатных и салицилатных комплексов Cu(II). При использовании в качестве элюента 0,1 М NaOH наблюдаемую на хроматограммах картину можно объяснить существованием нескольких типов соединений (в том числе и билигандных комплексов ГК-Cu<sup>2+</sup>-ГК, в которых ионы Cu<sup>2+</sup> экранированы от внешнего раствора объемными макролигандами) с медленной кинетикой диссоциации, элюирующихся во внешнем объеме геля G-50 (молекулярная масса 10 000—30 000 D).

При введении в среду мощного комплексообразователя — EDTA — частичное разрушение одной из фракций металл-гумусовых соединений сопровождается перераспределением ионов металла и изменением молекулярно-массового состава ГК, но в значительной мере комплексы Cu(II)-ГК сохраняются, что предполагает существование в ГК фракций, образующих с Cu(II) соединения или более устойчивые, чем комплексы  $[CuEDTA]^{2-}$ , или очень инертные. Ранее высокая инертность соединений металлов с фульвокислотами была обнаружена при изучении кинетики изотопного обмена железа в комплексе Fe<sup>3+</sup>-ФК, причем инертность комплексов возрастала с увеличением молекулярной массы лигандов (ФК) [3]. Возможно, время взаимодействия и концентрация EDTA в растворе оказались недостаточными для более глубокой трансформации Cu(II)-ГК соединений.

### Заключение

Необратимая сорбция ТМ в почве по крайней мере частично обусловлена взаимодействием их с компонентами твердой почвенной матрицы, представленными ГК. Имобилизация ТМ является следствием перестройки внутренней структуры ассоциатов ГК, локализованных в почве в виде отдельных фаз или пленок на минеральных компонентах — эффект «сшивки» матрицы сорбента. Реакция протекает внутри фазы сорбента с образованием различных комплексов, в том числе и билигандных типа Cu-(ГК)<sub>2</sub>, с участием донорно-акцепторных или ионных связей. Благоприятные условия для протекания этой реакции создаются при дегидратации сорбента (например, в ходе идущих в почве естественных процессов увлажнения — высушивания): из координационной сферы металла удаляются

молекулы воды, что облегчает вхождение в нее новых лигандных групп.

Параллельно с процессом иммобилизации части поглощенных ГК ионов  $\text{Cu(II)}$  и, вероятно, других элементов наблюдаются еще 2 эффекта: 1) высвобождение в сорбенте дополнительных центров связывания ионов и 2) образование новых устойчивых (либо кинетически инертных) растворимых соединений  $\text{Cu(II)}$ -ГК. Наблюдаемая сверхвысокая прочность этих комплексов, существующих как в твердой фазе, так и в растворе, может быть связана со стерическими препятствиями вхождению в координационную сферу иона новой лигандной группы, возникающими из-за окружения  $\text{Cu(II)}$ -иона объемными макролигандами.

Высокая устойчивость и инертность комплексов  $\text{Cu}$  с ГК (то же самое, вероятно, относится и к другим ТМ), образующихся при необратимой сорбции металла почвами, делает нецелесообразной задачу полной очистки почв от поллютанта с помощью интенсивной промывки ее различными комплексообразователями и детергентами, так как скорее всего это приведет лишь к интенсивной деградации почвы.

С другой стороны, «необратимость» иммобилизации тяжелых металлов в почве — понятие достаточно условное. Так, воздействие органических кислот корневых выделений при определенных условиях ( $\text{pH} < 4$ ) может вызывать распад даже устойчивых металл-гумусовых комплексов [4], сопровождающийся появлением в почвенном растворе миграционноспособных и доступных растениям форм ТМ. Медленные темпы естественного рассеяния ТМ, характерные для природных биогеохимических циклов, при смене геохимических условий в почве, например в результате техногенного воздействия, могут ускоряться, приводя к зна-

чительному увеличению пула подвижных форм токсиканта. Последнее делает весьма актуальной проблему возможных негативных последствий длительного пребывания и накопления тяжелых металлов антропогенного происхождения в почве и в экосистеме в целом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов Д.С., Гришина Л.А. Практикум по химии гумуса. М.: МГУ, 1981. -2. Орлов Д.С., Минько О.И., Демин В.В. и др. О природе и механизмах образования металл-гумусовых комплексов.— Почвоведение, 1988, № 9, с.43-52.— 3. Фокин А.Д., Карпунин А.И. Исследование кинетики изотопного обмена железа, связанного с различными фракциями фульвокислот. - Изв. ТСХА, 1972, вып. 6, с.148-151.— 4. Albuizio A., Ferrari G. - Plant a. Soil, 1989, vol. 13, № 2, p. 237-241.— 5. Boyd S.A., Sommers L.E., Nelsen D.W.— Soil Sci. Am.J., 1981, vol. 45, № 6, p. 1241-1242.— 6. Calderbank A.— Rev. Environ. Contam. a. Toxicol., 1989, vol. 108, p. 71-103.— 7. Elliot H.A., Brown G.A.— Water Air and Soil Pollut., 1989, vol. 45, № 3-4, p. 361-369.— 8. Kiekens L.— Acad. analecta, 1986, vol. 48, № 2, p. 43-63.— 9. Lakatos B., Tibai T., Meisel J.— Geoderma, 1977, vol. 19, p. 319-338.— 10. McBride M.B.— Trans. 13 Congr. Int. Soc. Soil Sci., Humburg. 13-20 Aug., 1986. Hamburg, 1987, vol. 6, p. 559-569.— 11. McBride M.B., Mortland M.M.— Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1974, vol. 38, p. 408-415.— 12. McLaren R.G., Lawson D.M., Swift R.S.— J. Soil Sci., 1986, vol. 37, p.223-234.— 13. Meisel J., Lakatos B., Mady G.— Acta Agron. Acad. Sci. Hung., 1979, vol. 28, № 1-2, p. 75-84.— 14. Schnitzer M.— Proc. Int. Symp. Bemidji, Minn., Oct. 21-23, 1981. Bemidji, Minn., 1982, p. 17-44.— 15. Stevenson F.J.— Soil Sci., 1977, vol. 123, № 1, p. 10-17.— 16. Tiller K.G.— Advances in soil sci., vol. 9. Ed. Stewart B.A. N.Y., etc.: Springer, 1989, p. 113-142.— 17. Vinkler P., Lakatos B., Meisel J.— Geoderma, 1976, vol. 15, № 3, p. 231-242.

Статья поступила 13 декабря 1993 г.

## SUMMARY

The effect of irreversible immobilization of heavy metals (HM) on biogeochemical cycles of elements in the soil and resistance of the latter to the attack of toxic compounds has been discussed.

Isotherms of sorption and Cu(II) and Zn(II) exchange on preparations of humic acids (HA), the results of infrared-spectroscopy and gel chromatography of the metal-humous complexes formed are presented. It is shown that irreversible sorption may be due to interaction of HM with humous acids localized in the soil as certain phases or films on mineral components. The reaction proceeds inside the sorbent (HA) phase, different complexes including biligand ones of Cu-(HA)<sub>2</sub> type being formed, that is, «sewing together» the sorbent matrix with the assistance of donor-acceptor or ion links takes place.