

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНАМИ
МЕТАЛЛОВ (Zn, Pb, Cu)
ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ПОЧВ С
РАЗНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Степанов А.А., Дерхам Х., Мотузова Г.В.

МГУ, факультет почвоведения,
Москва, hassanpa@mail.ru

Цель работы: исследовать закономерности взаимодействия ионов металлов с препаратами гуминовых кислот почв с различными свойствами, выявление влияющих факторов.

Задачи:

- 1) получить препараты ГК двух групп почв, определить показатели их свойств;**
- 2) выявить влияние pH на комплексообразование ионов Zn^{2+} и Pb^{2+} с гуминовыми кислотами дерново-подзолистых почв;**
- 3) оценить комплексообразующую способность препаратов ГК дерново-подзолистых почв по отношению к ионам Zn^{2+} и Pb^{2+}**
- 4) оценить комплексообразующую способность препаратов ГК дерново-подзолистой почвы, чернозема и серозема по отношению к ионам Cu^{2+}**
- 5) Определить константы устойчивости комплексов ионов Cu^{2+} с ГК дерново-подзолистой почвы, чернозема и серозема;**

Объекты исследования:

I группа почв:

**окультуренные дерново-подзолистые почвы
(агростратоземы) Ленинградской области :**

р. №1- супесчаная на озерно-ледниковых песках (пашня),

р. №2- тяжелосуглинистая на ленточных глинах (пашня),

р.№3- глинистая на моренных отложениях (залежь);

II группа почв:

**р.№3- чернозем среднесуглинистый на лессовидных
отложениях (Воронежская область);**

**Р.№4 – дерново-подзолистая глинистая на моренных
отложениях (Ленинградская область);**

**р.№5- серозем легкосуглинистый на продуктах
выветривания карбонатных пород (Сирия).**

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Определение химических свойств почв:

- 1) pH_{H_2O} , pH_{KCl} ионометрически;
- 2) $C_{орг}$ (окисляемость) – по Тюрину,

Получение препаратов ГК:

- 1) разрушение карбонатов и декарбонирование почвы;
- 2) получение вытяжек 0,1 н NaOH,
- 3) коагуляция минеральных коллоидов,
- 4) осаждение ГК 1 н. H_2SO_4 , центрифугирование осадка,
- 5) очистка осадка диализом, сушка;
- 6) растворение осадка ГК в 0.02 NaOH, приготовление р-ра ГК (1 мг/мл);

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ГК:

Для ГК почв 1-ой группы:

- 1) групповой и фракционный состав гумуса по Пономаревой, Плотниковой ;**
- 2) элементный состав- на анализаторе Heulet Packard 185 NB;**
- 3) содержание кислых функциональных групп методом потенциометрического титрования.**

Для ГК почв 2-ой группы:

- 1) элементный состав- на анализаторе Heulet Packard 185 NB;**
- 3) кислотно-основные свойства ГК- потенциометрическим титрованием (нахождение начальных и конечных точек титрования ГК по функции Грана, расчет количества кислых функциональных групп по точкам эквивалентности, расчет констант диссоциации кислых функциональных групп ГК по уравнению Гендерсона-Хассельбаха);**
- 4) ИК спектры на спектрофотометре ИКС-29;**

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРЕПАРАТОВ ГК С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ:

Для ГК почв 1-ой группы –

а) получение комплексов ГК (1 мг/мл) с ионами Zn и Pb при: а1) при переменном уровне рН (4,0; 5,0; 7,0) и постоянной концентрации металлов (1,0 м моль экв/л); а2) при переменной концентрации металлов (0,1; 0,3; 0,6; 0,9; 1,0 ммоль экв/л) и постоянном уровне рН (рН 5,0);

б) разделение ионов Me, связанных и несвязанных в комплекс с ГК с помощью ионообменной смолы КУ-2.

Для почв 2-ой группы:

а) комплексообразовательную способность ГК определяли непосредственно путем применения двойного уравнения Лэнгмюра, который имеет следующий вид. Уравнение

$$M_b = \frac{nL_1 - M_b}{K_{1M}} + \frac{nL_2 - M_b}{K_{2M}}$$

где M_b - концентрация связанной меди (Cu) с ГК, M – концентрация свободной меди в растворе найденная с помощью ионселективного электрода, L_1 и L_2 концентрации первого и второго типов лигандов, соответственно.

M_b находится по разности между добавленным и свободной концентрацией меди в растворе.

б) Для того, чтобы найти константы устойчивости комплексов меди с

ГК мы использовали метод Scatchard:

$$v/M = nk_0 - v k_0$$

или

$$\theta / M = K_0 - \theta K_0$$

$$\text{Где } \theta = v/n$$

где v – комплексообразовательная способность, M – концентрация свободной меди в растворе найденная с помощью ионселективного электрода, n содержание функциональных групп ГК при $pH=6$

Результаты 1-ой части работы:

Свойства 1-ой группы почв

№ разреза	Собщ. (%)	Гумус %	рН	
			вод.	сол.
1	4,1	7,1	6,8	6,1
2	3,5	6,0	7,6	6,5
3	2,2	3,9	6,1	4,9

Групповой и фракционный состав гумуса

№ разреза	Собщ. (%)	Гуминовые кислоты				Фульвокислоты					Негидро- лизующий остаток	Сгк/Сфк
		I	II	III	Σ	Ia	I	II	III	Σ		
1	4,1	0,59 14,4	0,15 3,70	0,45 11,0	1,19 29	0,07 1,7	0,07 1,7	0,13 3,2	0,43 10,5	0,71 17,1	2,21 53,9	1,7
2	3,5	0,26 7,4	0,62 17,70	0,43 12,3	1,31 37,4	0,1 2,9	0,29 8,3	0,16 4,6	0,55 15,7	1,1 31,4	1,09 31,2	1,2
3	2,3	0,33 14,7	0,04 1,80	0,23 10,2	0,6 26,7	0,15 6,7	0,19 8,4	0,38 16,9	0,08 3,6	0,8 35,6	1,09 37,8	0,75

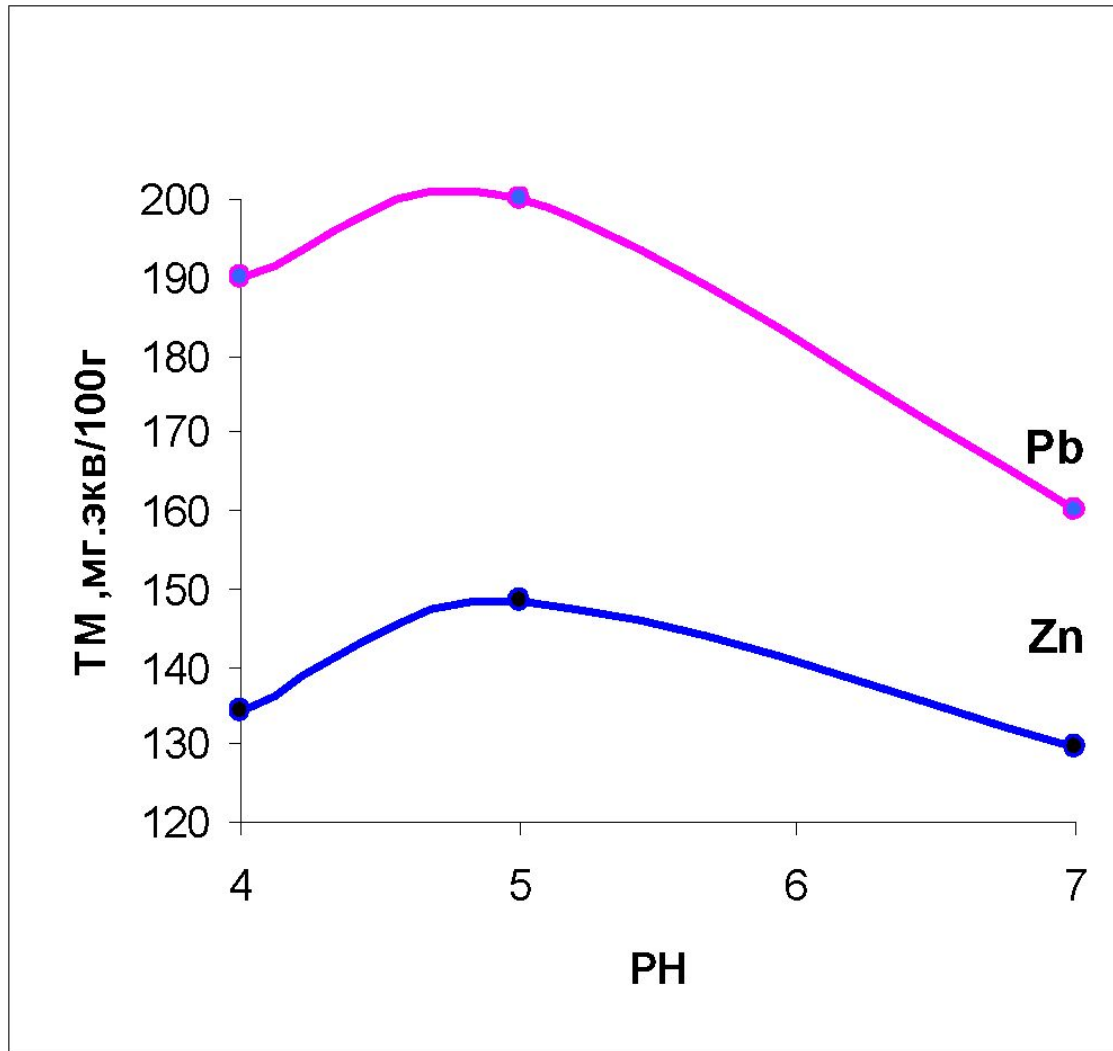
**Таблица 4. Элементный состав ГК
1-ой группы почв
(в атомных процентах на сухое, беззольное
вещество)**

№ разреза	C	H	N	O
1	36,1	39,8	2,5	21,5
2	37,9	41,1	2,9	18,0
3	37,1	40,5	2,8	19,6

**Табл.3. Функциональные группы ГК
(мг-экв/100г сухого беззольного вещества)**

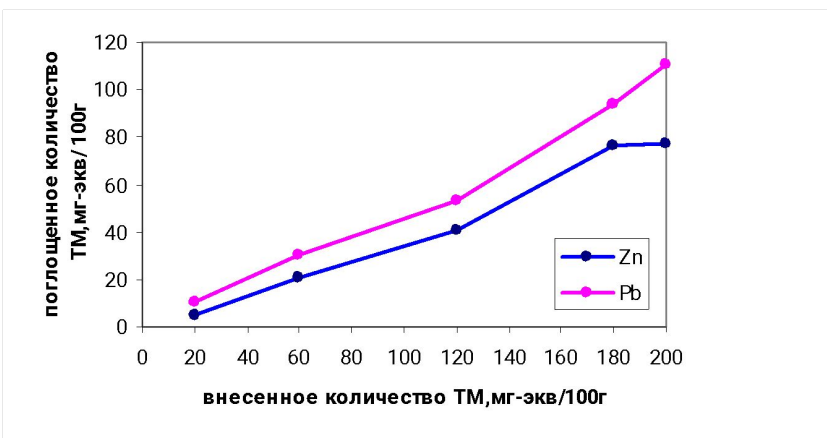
№ разреза	COOH+OH	COOH	OH
1	640	360	280
2	650	370	280
3	880	450	340

Зависимость поглощения ТМ гуминовой кислотой от рН

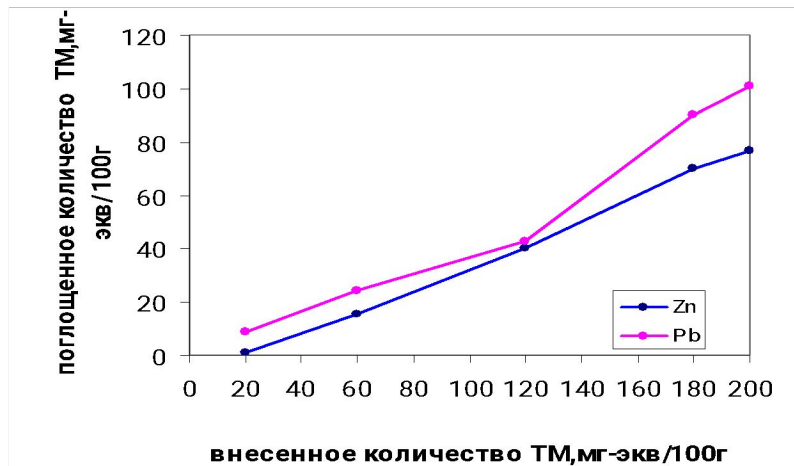


Величины связывания ТМ 1 мг/мл ГК пахотной почвы при рН=5

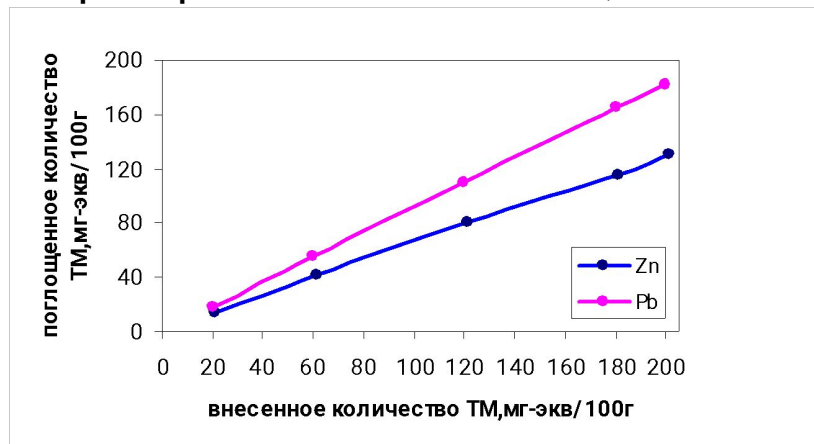
агростратозем супесчаный



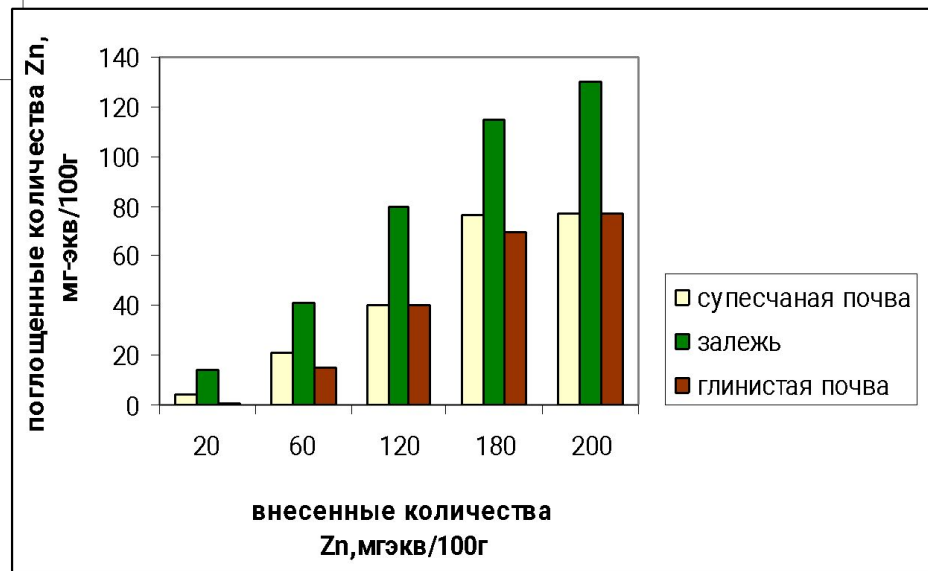
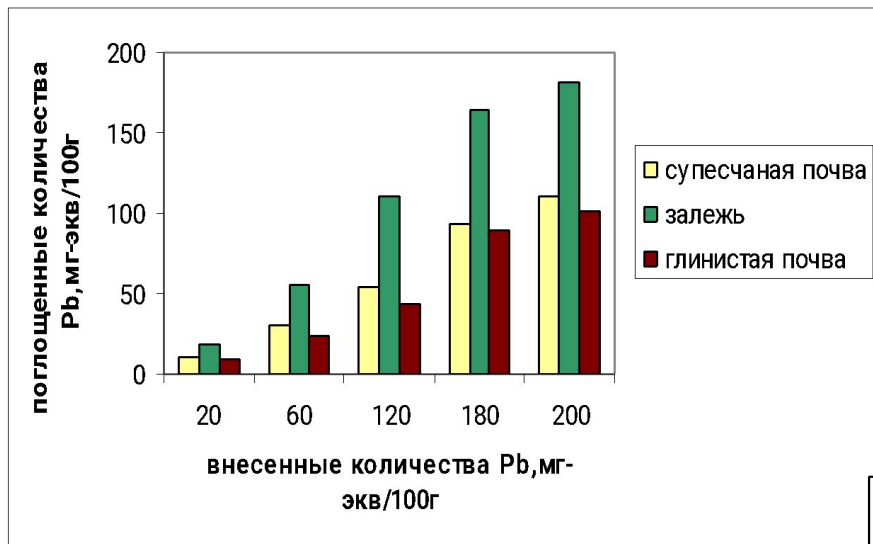
агростратозем глинистый



агростратозем глинистый, залежь



Взаимодействие ГК исследованных почв со свинцом и цинком



Выводы по первой части работы:

1) Комплексообразование ГК с ионами Zn и Pb зависит:

а) от вида металла ($Pb > Zn$), что обусловлено строением атомов металлов;

б) от свойств ГК (выше у ГК с большим числом функциональных групп (ФГ), т.е. у почв залежей, где состав гумуса гуматно-фульватный (число ФГ 880 мг. экв/100 г ГК) в отличие от ГК почв пашни с фульватно-гуматным типом гумуса (число ФГ 640 мг. экв/100 г ГК);

в) от уровня pH: максимальное количество ионов Pb и Zn связывается в комплекс при pH около 5,0. Снижение pH <5 ограничивает образование комплексов из-за ослабления ионизации карбоксильных групп, повышение pH >5- вследствие конкурирующего образования гидроксокомплексов металлов.

г) в условиях постановки эксперимента в полной мере комплексообразующая способность проявилась только для ионов Zn и только для ГК почв пашни с pH 6,8, где она составила 77 мг. экв/100 г препарата ГК, при участии в комплексообразовании 60-70% внесенных ионов Zn и около 20% кислых функциональных групп ГК.

Результаты по 2-й части работы:

Свойства 2ой группы почв

№ разреза	Собщ. (%)	Гумус %	рН
			вод.
4 (чернозем)	5,4	9,3	7,2
5 (дерново-подзолистая)	2,4	4,1	6,1
6 (серозем)	0,7	1,1	7,8

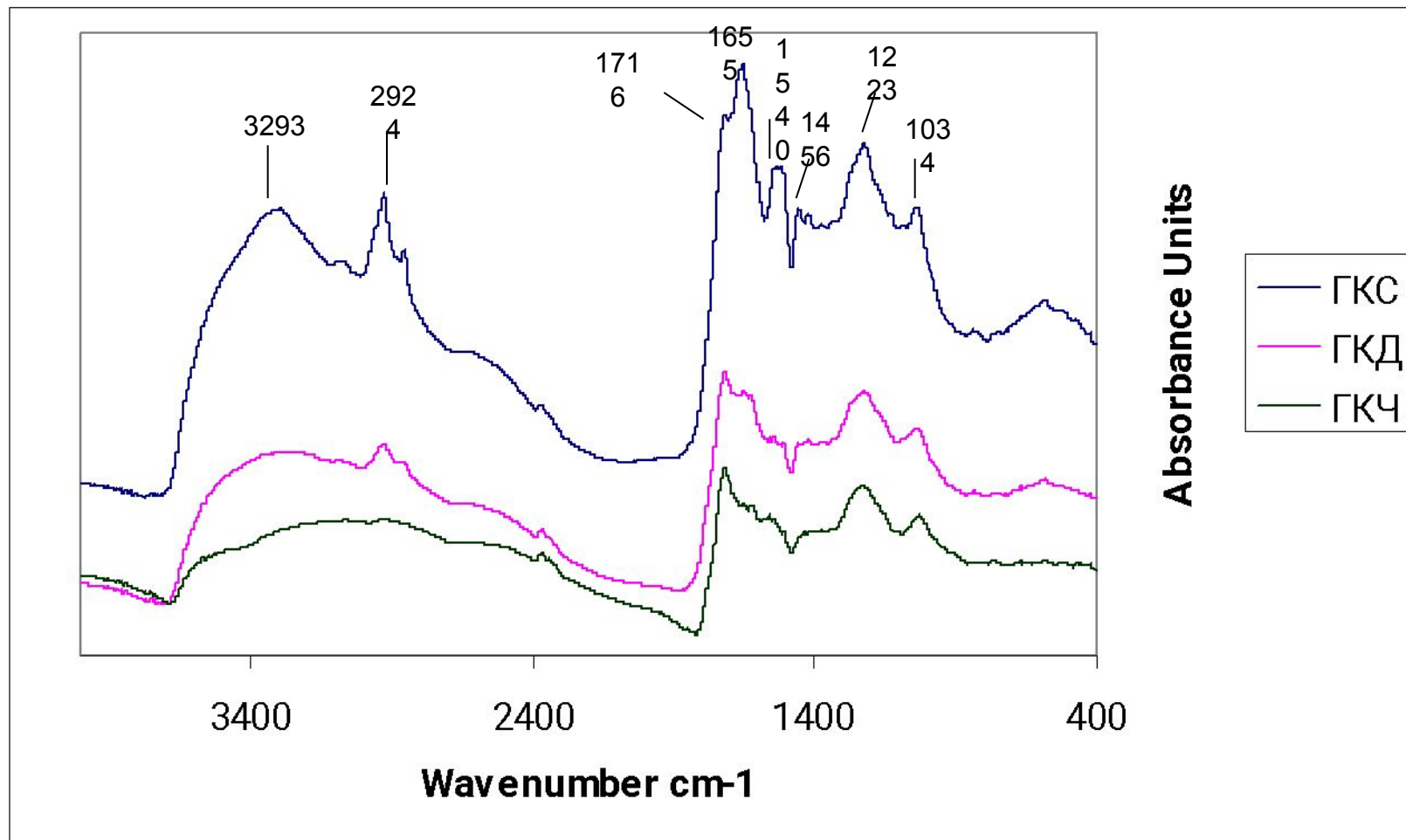
Элементный состав ГК

2 ой группы почв

(в атомных процентах на сухое, беззольное вещество)

№ разреза	С	Н	S	N	O
4 (чернозем)	41,9	34,2	0.4	2,7	20,7
5 (дерново-подзолистая)	37,9	40,1	0.4	2,5	18,9
6 (серозем)	36,3	44,0	0.4	3,4	15,8

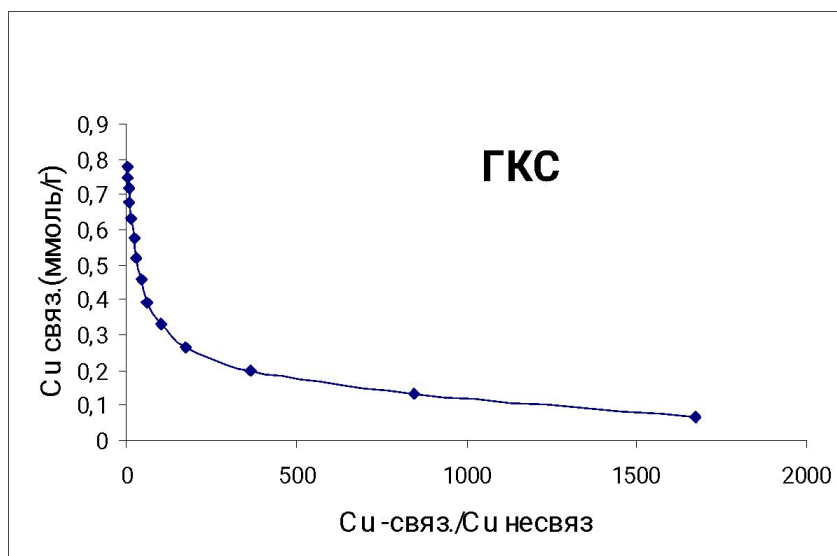
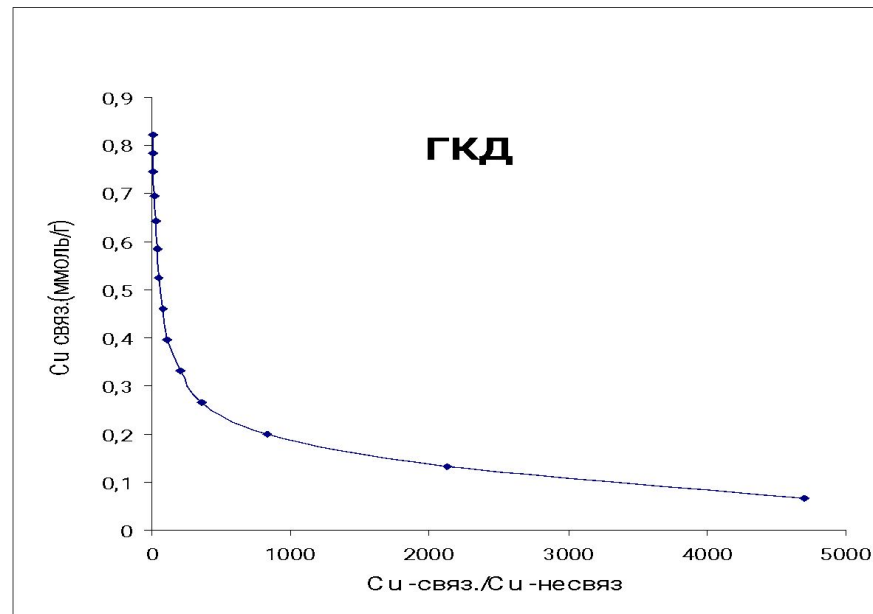
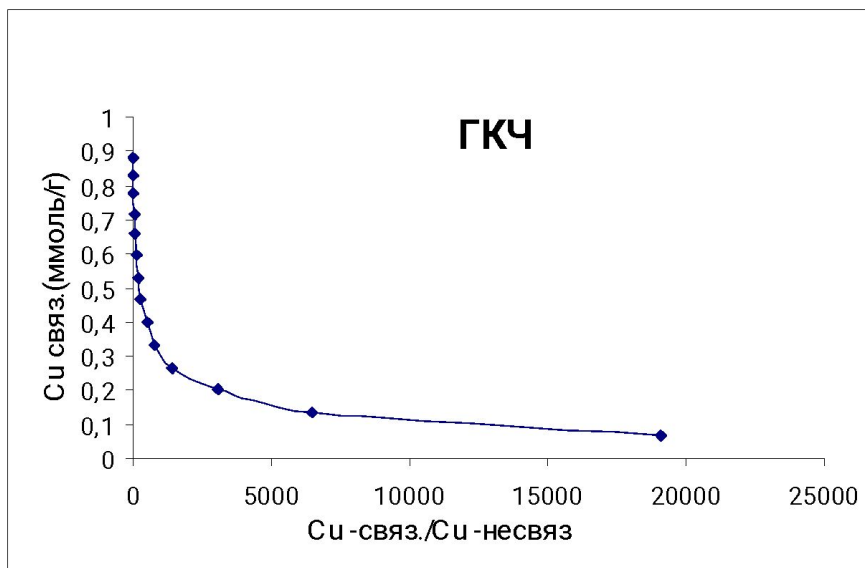
Инфракрасные спектры гуминовых кислот



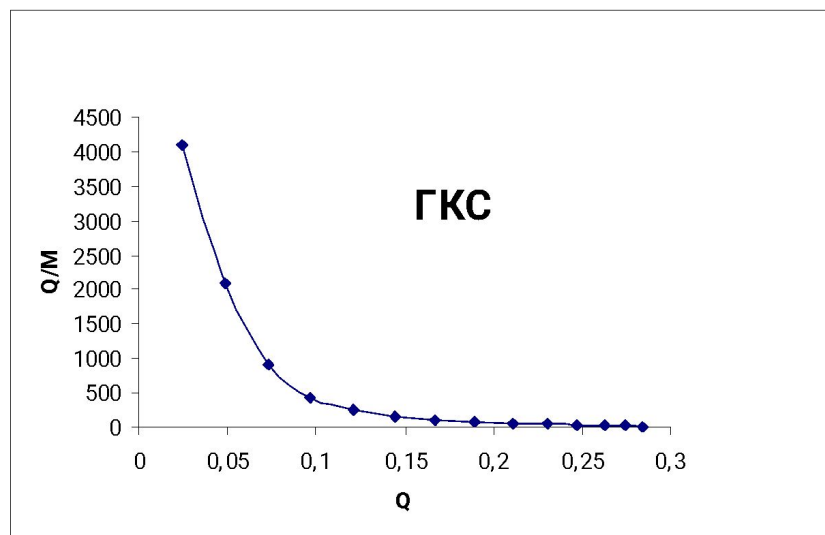
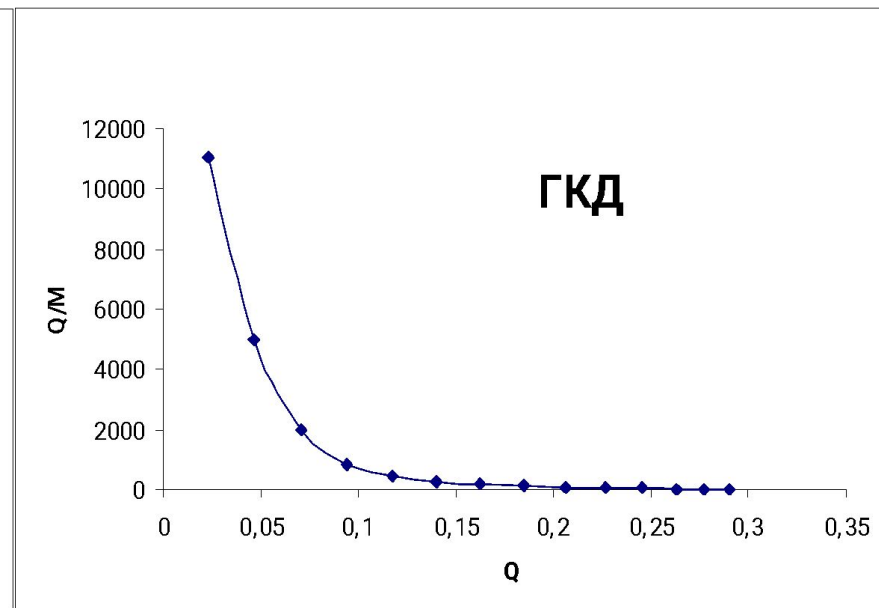
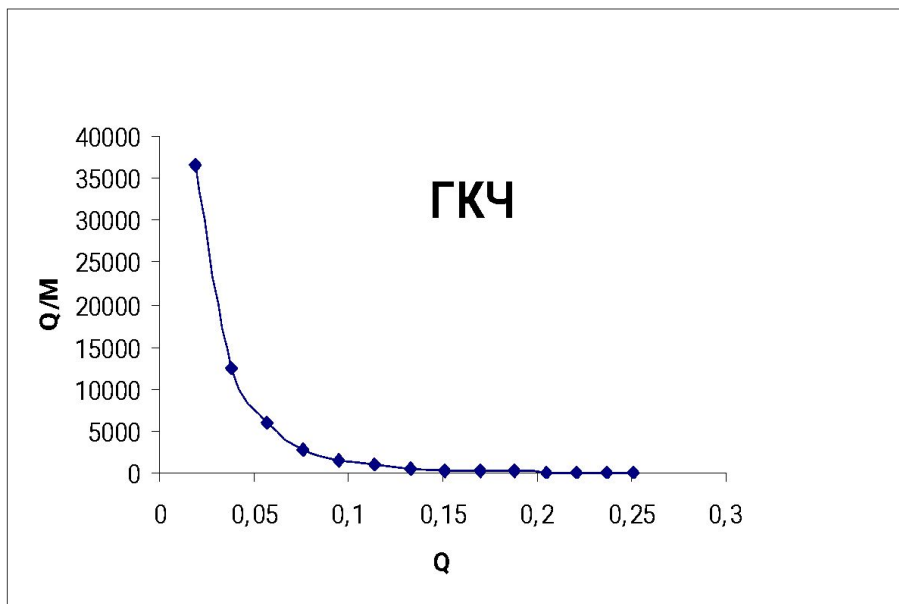
Содержание функциональных групп ГК (ммоль/100г) и их константы диссоциации определенные методом обратного титрования

Препарат	Функциональные группы ГК (ммоль/100г)				Константы диссоциации ГК		
	Интервал pH				pK _{a1}	pK _{a2}	pK _{a3}
	Σ	3.6-5.6	5.6-8.5	8.5-10.5			
ГК чернозем	750	300	271	179	4,50	6,75	9,70
ГК подзол	750	266	267	217	4,77	6,91	10,1
ГК серозем	743	210	283	250	4,69	6,62	9,90

Графики Лэнгмюра связывания ионов меди ГК при pH=6



Графики Scatchard



величины комплексообразующей способности ГК (ммоль/100г) по отношению к иону меди

и их константы устойчивости с двумя типами лигандов ГК при pH=6.

Препарат	величины комплексообразующей способности ГК (ммоль/100г) по отношению к иону меди			Константы устойчивости комплексов ГК с Cu	
	Q_1	Q_2	Σ	Log K1	Log K2
ГК чернозем	24	75	99	5,9	3,2
ГК подзол	25	66	91	5,3	2,9
ГК серозем	26	59	85	4,8	2,8

Где Q_1 величина комплексообразующей способности ГК (ммоль/100г) по отношению к иону меди на первом типе центров связывания.

Где Q_2 величина комплексообразующей способности ГК (ммоль/100г) по отношению к иону меди на втором типе центров связывания.

ВЫВОДЫ ПО 2-ой ЧАСТИ РАБОТЫ :

величины комплексобразующей способности ГК исследуемых почв по отношению к иону меди на первом типе центров связывания близкие но их константы устойчивости отличаются и находятся в ряду $GKЧ(5,9) > GKД(5,3) > GKС(4,8)$.

величины комплексобразующей способности ГК исследуемых почв по отношению к иону меди на втором типе центров связывания находятся в ряду $GKЧ(75 \text{ моль}/100\text{г}) > GKД(66 \text{ ммоль}/100\text{г}) > GKС(59 \text{ ммоль}/100\text{г})$. их константы устойчивости тоже находятся в таком же ряду $GKЧ(3,2) > GKД(2,9) > GKС(2,8)$.

Эти показатели находятся в полном соответствии с содержанием функциональных групп в ГК которые составляет при $pH=6$, (350 м мол/100г) для ГК чернозема , (283 м мол/100г) для ГК дерново-подзолистой почвы , (273 м мол/100г) для ГК серозема и тоже они соответствуют с их степенью диссоциации .