

**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](mailto: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 рН 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

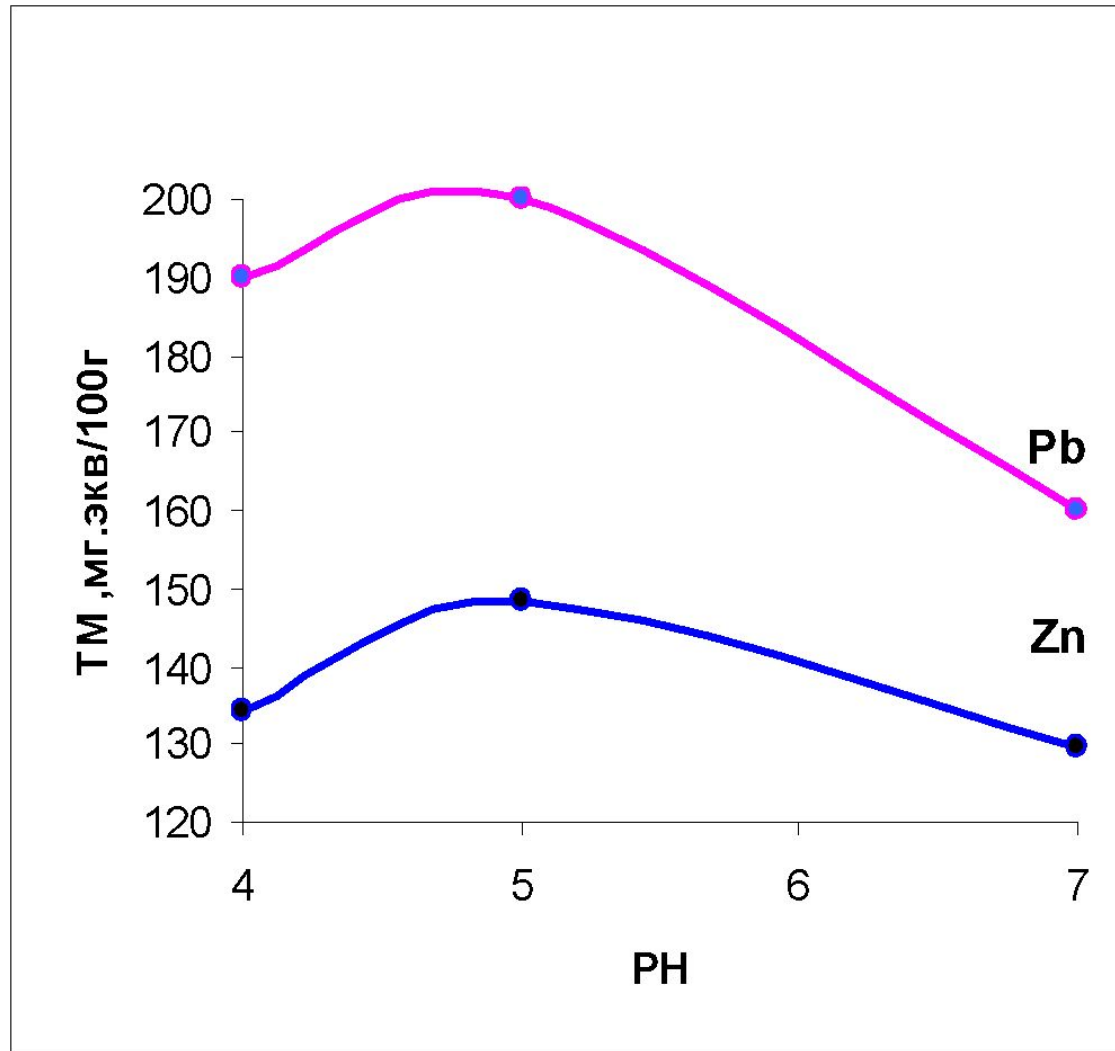
**Таблица 4. Элементный состав ГК  
1-ой группы почв  
(в атомных процентах на сухое, беззольное  
вещество)**

№ 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)**

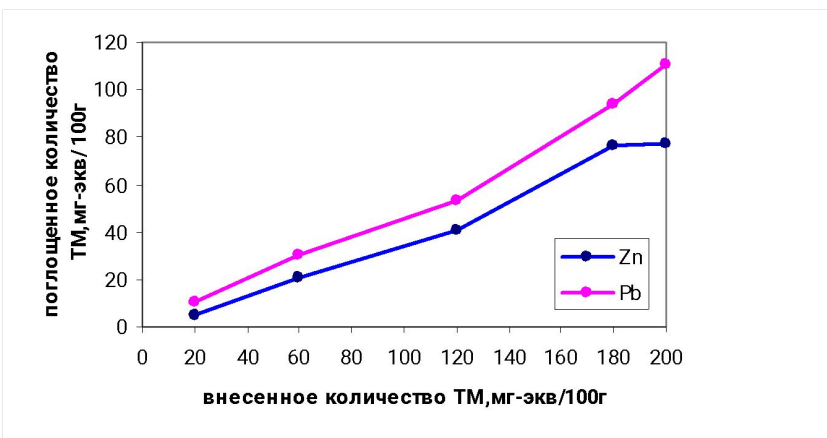
№ разреза	COOH+OH	COOH	OH
1	640	360	280
2	650	370	280
3	880	450	340

# Зависимость поглощения ТМ гуминовой кислотой от рН

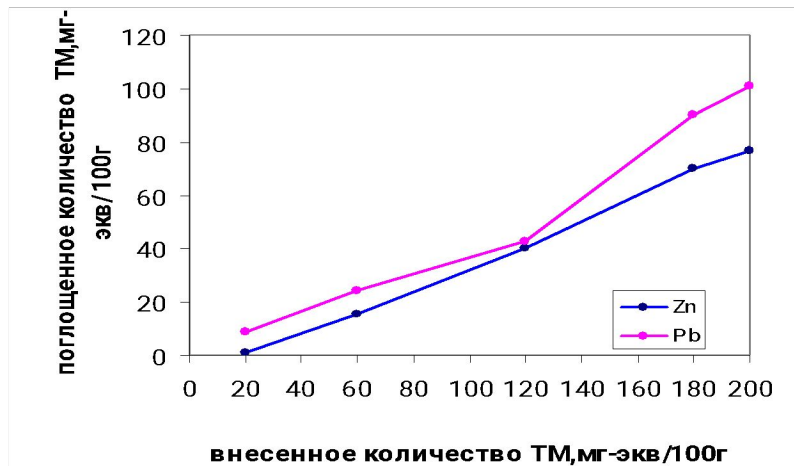


# Величины связывания ТМ 1 мг/мл ГК пахотной почвы при pH=5

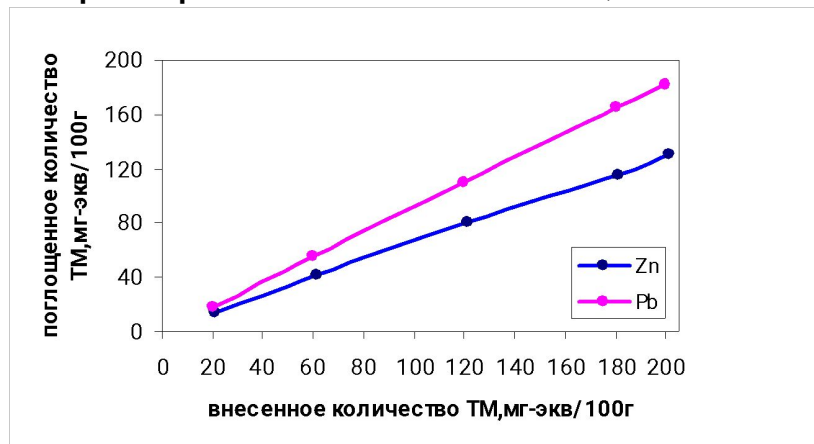
агростратозем супесчаный



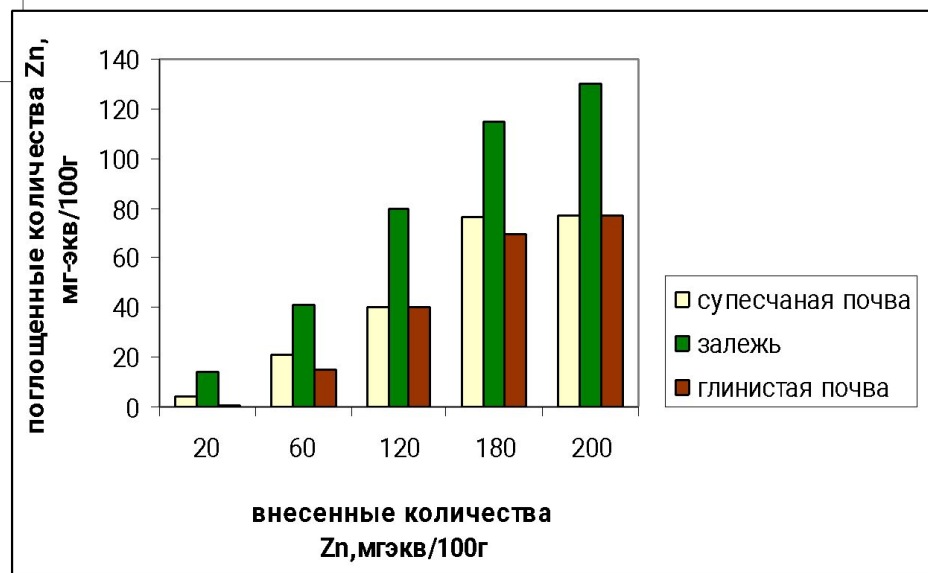
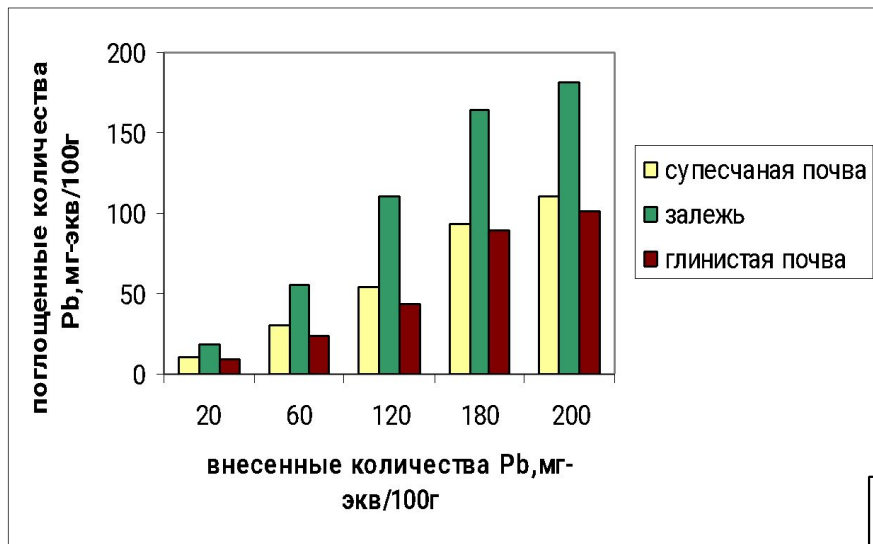
агростратозем глинистый



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 рН: максимальное количество ионов Pb и Zn связывается в комплекс при рН около 5,0. Снижение рН <5 ограничивает образование комплексов из-за ослабления ионизации карбоксильных групп, повышение рН >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 рН 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

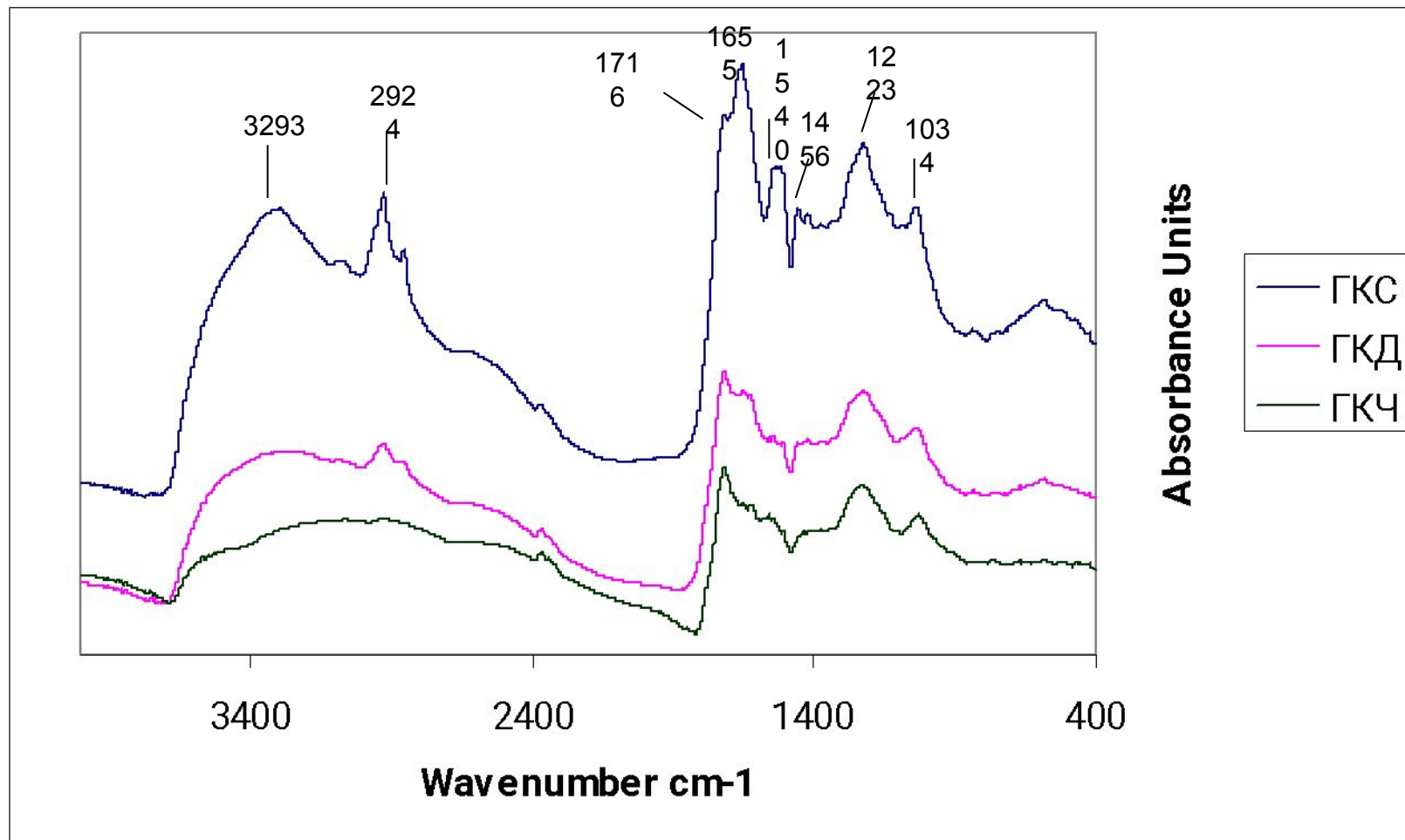
## Элементный состав ГК

### 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

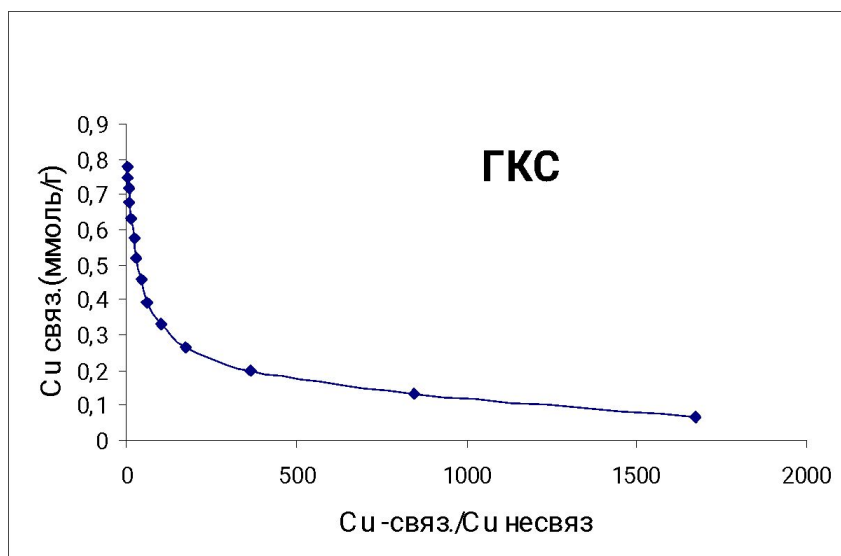
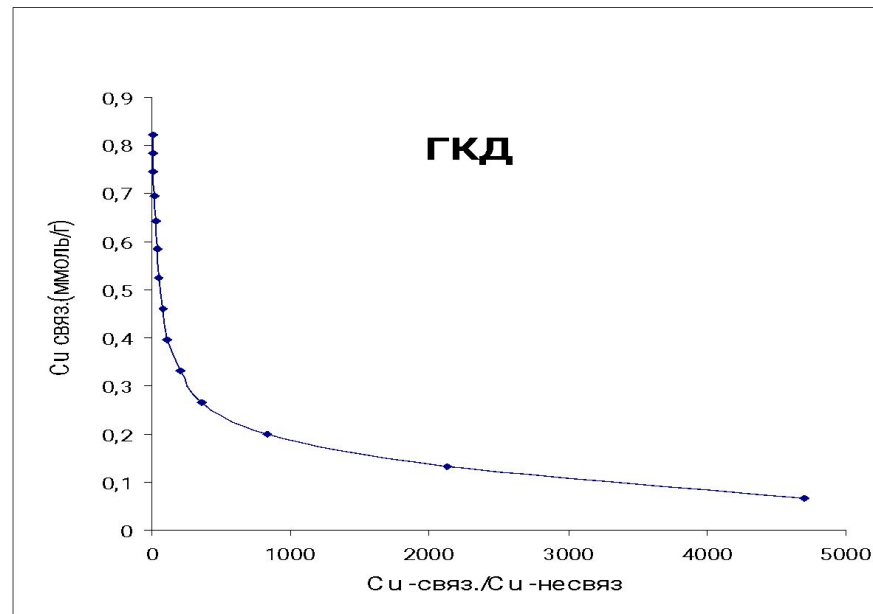
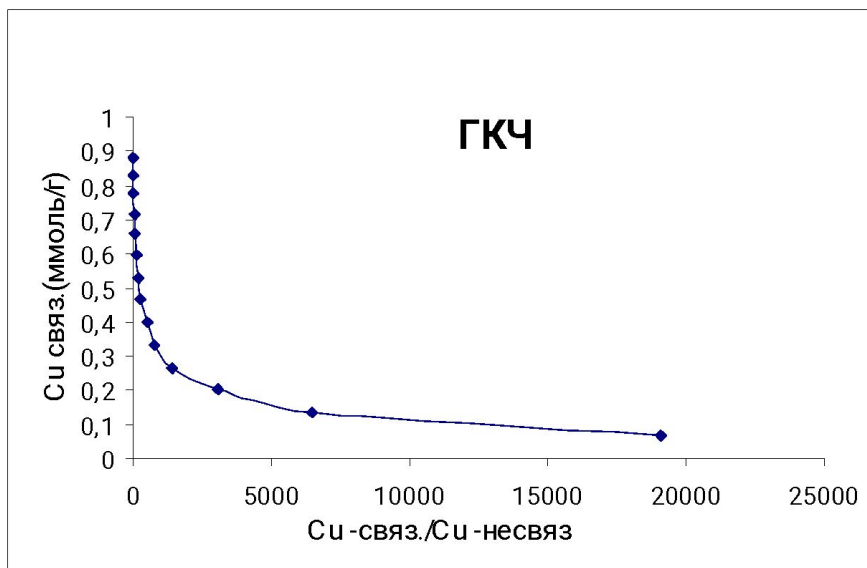




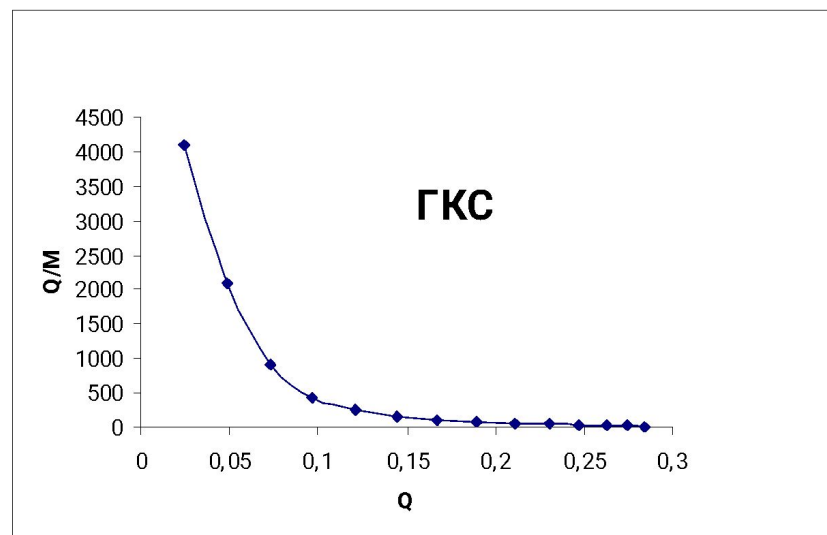
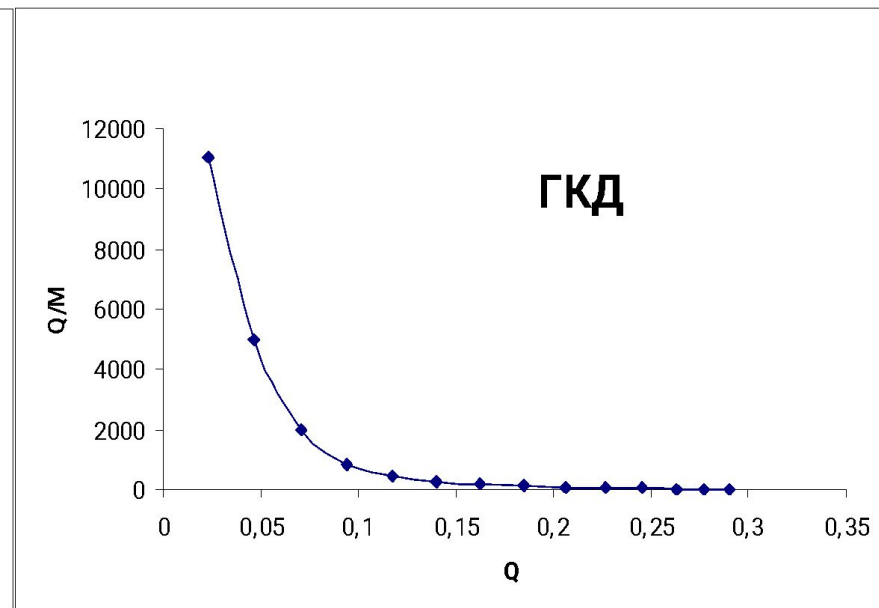
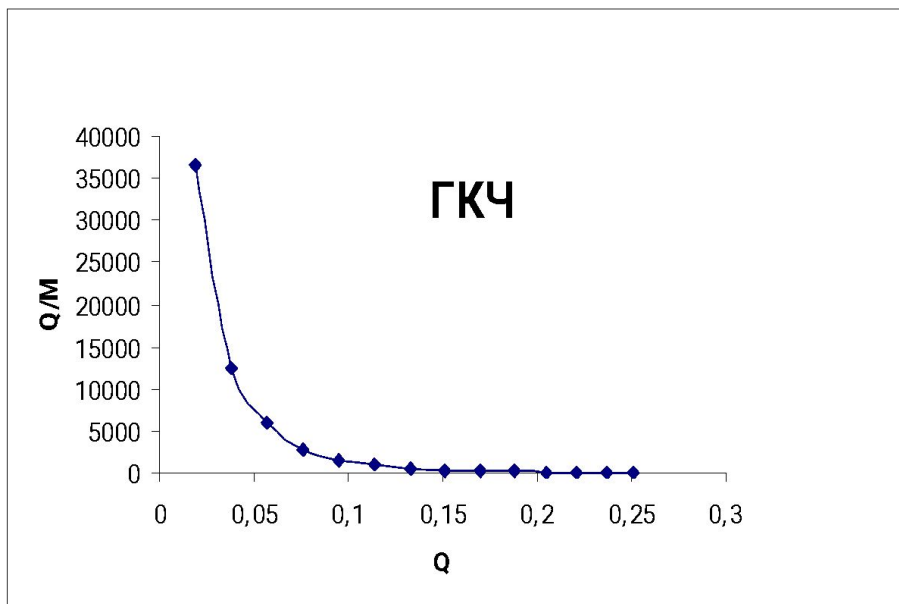
## Содержание функциональных групп ГК (ммоль/100г) и их константы диссоциации определенные методом обратного титрования

Препарат	Функциональные группы ГК (ммоль/100г)				Константы диссоциации ГК		
	Интервал pH				pK <sub>a1</sub>	pK <sub>a2</sub>	pK <sub>a3</sub>
	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	
	$Q_1$	$Q_2$	$\Sigma$	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 .