

ПРИРОДА

№ 7, 2004 г.

Добровольский В.В.

Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов

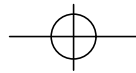
© “Природа”

**Использование и распространение этого материала
в коммерческих целях
возможно лишь с разрешения редакции**



Сетевая образовательная библиотека “VIVOS VOCO!”
(грант РФФИ 03-07-90415)

vivovoco.nns.ru
vivovoco.rsl.ru
www.ibmh.msk.su/vivovoco



Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов



В.В.Добровольский

Существует немного природных образований, так же широко распространенных на поверхности Земли, как почвенный гумус, представление о химическом строении которых было бы столь неопределенно. С уверенностью можно говорить лишь о химическом составе отдельных компонентов гумуса, различающихся в разных типах почв существенно изменяется. По-видимому, это обусловлено тем, что почва, являясь, по выражению В.И.Вернадского [1], биокосным телом, служит важнейшей средой при формировании и дальнейшей трансформации органического вещества нашей планеты. Органическая часть почвы постоянно возобновляется и преобразуется, чутко реагируя на изменение природно-зональных условий.

Исторически сложилось, что на протяжении 200 лет изучение гумуса развивалось преимущественно в агрохимическом аспекте в связи с проблемой почвенного плодородия. Лишь в середине XX в. органическое вещество почвы попало в сферу пристального внимания геохимиков. При этом было обнаружено, что гумусовые вещества активно влияют на миграцию



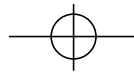
Всеволод Всеволодович Добровольский, доктор географических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой геологии и геохимии ландшафтов географического факультета Московского государственного педагогического университета. Автор более 20 научных монографий, учебников для высшей школы, научно-популярных книг. За работы в области биогеохимии рассеянных химических элементов удостоен золотой медали им.В.И.Вернадского Российской академии наук.

химических элементов, в частности, тяжелых металлов. Последние занимают особое положение в биосфере. Они не принимают участие в образовании тканей, как углерод, азот или фосфор, но входят в состав витаминов, ферментов, гормонов, выполняющих функции биокатализаторов и биорегуляторов важнейших физиологических процессов. Даже ничтожные содержания металлов в живых организмах должны поддерживаться на необходимом уровне. Вместе с тем, металлы — важный

фактор развития мировой цивилизации. Одновременно с прогрессирующим ростом производства происходило неуклонное насыщение биосферы металлами. Негативные последствия повышения концентрации тяжелых металлов в окружающей среде дают основания относить их к категории приоритетных загрязнителей.

Выяснение закономерностей мобилизации и миграции тяжелых металлов в биосфере представляется одной из актуальных научных проблем.

© Добровольский В.В., 2004



ГЕОХИМИЯ

Место почвы в миграционной системе биосферы

Среди миграционных процессов в биосфере наиболее изучен так называемый биологический круговорот, под которым подразумевается циклический обмен масс химических элементов почвы и растительности. Количество металлов, участвующих в биогеохимической миграции, внушительно: массы цинка и меди, ежегодно вовлекаемые в такой круговорот на всей площади мировой суши, оцениваются миллионами тонн, никеля и свинца — сотнями тысяч, ртути и кадмия — тысячами тонн.

Другой мощный массопоток тяжелых металлов обусловлен водным стоком. Атмосферные осадки, промывая почвенную толщу и смывая с ее поверхности мелкие частицы, одновременно вовлекают в водную миграцию тяжелые металлы. Количество некоторых из них, выносимое реками на протяжении года, столь велико, что превышает их мировую добычу. Но не вся масса металлов может быть захвачена растительностью в биологический круговорот. Если бы их остаточные количества не удалялись за пределы суши, то в течение непродолжительного времени наземные экосистемы переполнились активными формами тяжелых металлов, что имело бы пагубные последствия для живых организмов.

В миграционной системе биосферы особое место занимает почва, в которой зарождаются главные массопотоки металлов. С одной стороны, здесь происходит мобилизация тяжелых металлов, находящихся в рассеянном состоянии, с другой — перераспределение их масс, непрерывное высвобождение из растений, микроорганизмов, разрушающихся горных пород. Благодаря равновесию между физико-химическими условиями и различными формами нахождения

рассеянных металлов, а также их способности включаться в ту или иную миграцию, не только поддерживаются миграционные потоки, но и регулируется их накопление.

Избыточное количество металлов путем трансформации их форм выводится в твердую фазу почвы, где они могут концентрироваться и в дальнейшем пополнять отдельные миграционные потоки. Для понимания механизмов мобилизации и саморегуляции масс металлов при водном перемещении, прежде всего, необходимо изучить их миграционные формы, большая часть которых образуется в почве.

Закономерности водной миграции тяжелых металлов

Начало изучению миграционных форм металлов было положено определением металлов в водах рудных месторождений. При окислении сульфидных руд образуются легко растворимые соединения металлов — сульфаты, бикарбонаты, хлориды. В водах, омывающих рудные залежи, постоянно присутствуют ионы Zn^{2+} , Cu^{2+} и др., которые в конечном итоге поступают в реки и мигрируют за пределы суши. Один из патриархов геохимии В.М.Гольдшмидт полагал, что законы ионных растворов определяют главные черты водной миграции химических элементов на поверхности Земли [2].

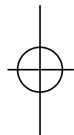
Углубленное изучение таких ионных систем показало, что нахождение ионов металлов в растворе ограничивается определенными физико-химическими параметрами, за пределами которых металлы образуют нерастворимые соединения и выпадают в осадок. Американские геохимики У.Крамбейн, Р.Гаррелс, К.Крайст [3, 4] еще в середине прошлого века теоретически рассчитали поля су-

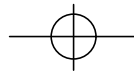
ществования ионов разных металлов в растворах. Казалось, ключ к пониманию закономерности водной миграции найден.

Но вскоре обнаружилось, что законы ионных равновесий, справедливые для сравнительно высоких концентраций металлов в рудных водах, с трудом применимы для объяснения миграции ничтожных их количеств в реках. Среди водорастворимых соединений металлов в речных водах присутствуют не только простые ионы, но и комплексные. Так, например, цинк образует не только ион Zn^{2+} , но также $[ZnOH]^+$; $[Zn(OH)_2]^-$; $[ZnCl]^+$; $[Zn(SO_4)_2]^{2-}$ и др. Физико-химические условия нахождения таких водорастворимых форм различаются. В результате, цинк может присутствовать в речных водах повсеместно.

Кроме того, значительная часть металлов входит в состав водорастворимых комплексных органических соединений, сохраняющихся в растворе в очень широком диапазоне окислительно-восстановительных условий. Исследования Г.М.Варшал и др. [5] показали, что многие растворимые органические соединения, существующие в речных водах, представляют собой определенные почвенные гумусовые кислоты.

Сначала внимание ученых было сосредоточено преимущественно на изучении концентрации тяжелых металлов в природных водах различных типов. Но в 60–70-х годах XX в. российские и американские литологи и океанологи, исследуя химический состав речных вод, обнаружили, что, несмотря на незначительную концентрацию, количество металлов, мигрирующее с речным стоком, весьма значительно. По данным В.В.Гордеева и А.П.Лисицына [6], массы цинка, меди, никеля, ежегодно выносимые реками, составляют миллионы тонн. К тому же более 90% всех металлов, участвующих в водной мигра-





ции, представлено водонерастворимыми формами. Парадоксальный, на первый взгляд, факт объясняется тем, что большая часть металлов связана с тонкими почвенными частицами, образующими речные взвеси.

Водорастворимые формы

Для фракционирования тяжелых металлов, накапливающихся в почвах, потребовались нестандартные методические решения. Полное отделение металлов, связанных с мельчайшими частицами коллоидных взвесей, достигалось диализом водных почвенных растворов. Затем диализат подвергался электродиализу. В полученных фракциях металлы определялись методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Результаты многочисленных экспериментов показали, что электронейтральные и отрицательно заряженные соединения металлов значительно превосходят по количеству те, что находятся в форме катионов. Следовательно, представление о том, что главная водорастворимая миграционная форма металлов — катионы, не подтвердилось.

Первые же экспериментальные исследования установили, что большая часть водорастворимых форм металлов — их комплексные соединения с растворимыми гумусовыми кислотами (фульвокислотами). С помощью гель-хроматографического анализа удалось обнаружить, что одни металлы (в частности, цинк) тяготеют к соединению с низкомолекулярными (молекулярной массой около 6000–8000) гумусовыми кислотами, другие (как, например, медь) — с высокомолекулярными (молекулярной массой около 18 000–27 000).

Чтобы понять, как формируются миграционные потоки тяжелых металлов в биосфере, мы

определяли основные водорастворимые соединения тяжелых металлов в водных растворах почв практически во всех природных зонах: от арктических тундр до экстрааридных пустынь Центральной Азии. Для ориентировочной оценки содержания комплексных соединений металлов с водорастворимыми гумусовыми кислотами одновременно определялось и содержание водорастворимого органического углерода. Оказалось, что его количество закономерно уменьшается от нескольких сотен мг/кг в почвах тундровой и лесной зон Европейской части России до нескольких единиц мг/кг в серобурых почвах пустыни Гоби.

В той же последовательности уменьшается и количество тяжелых металлов. Так, например, концентрация цинка снижается от нескольких мг/кг в подзолистых почвах лесной зоны до сотых долей мг/кг в почвах пустыни. При этом, независимо от суммы всех водорастворимых форм металлов, катионов значительно меньше, чем анионов и электронейтральных молекул [7].

Водонерастворимые формы

Как ни важна миграция водорастворимых форм, основная масса тяжелых металлов, выносимых речным стоком, связана с водонерастворимыми соединениями. Минеральная часть почвы состоит из компонентов двух фракций: мелкообломочной и высокодисперсной. Граница между ними проходит в интервале 0.002–0.004 мм. Здесь могут присутствовать как наиболее мелкие обломочные компоненты, так и наиболее крупные из высокодисперсных.

Среди мелкообломочных, как правило, преобладает кварц — наиболее устойчивый к воздействию процессов почвообразования и выветривания. Другие обломочные минера-

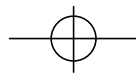
лы — полевые шпаты, слюды, железомagneзиальные силикаты, кремни — обычно не превышают 10%. Количество тяжелых металлов, содержащихся в этой фракции, крайне незначительно, меньше, чем в почве в целом. Они входят в кристаллическую структуру минералов и освобождаются по мере их разрушения.

Высокодисперсная фракция состоит из минералов, обладающих слоистой кристаллической структурой, в которой слои соединены между собой менее прочно, чем ионы в структурах обломочных минералов. Такая особенность данных минералов способствует сорбции рассеянных тяжелых металлов, и концентрация их в этой фракции выше, чем в мелкообломочной и в почве в целом.

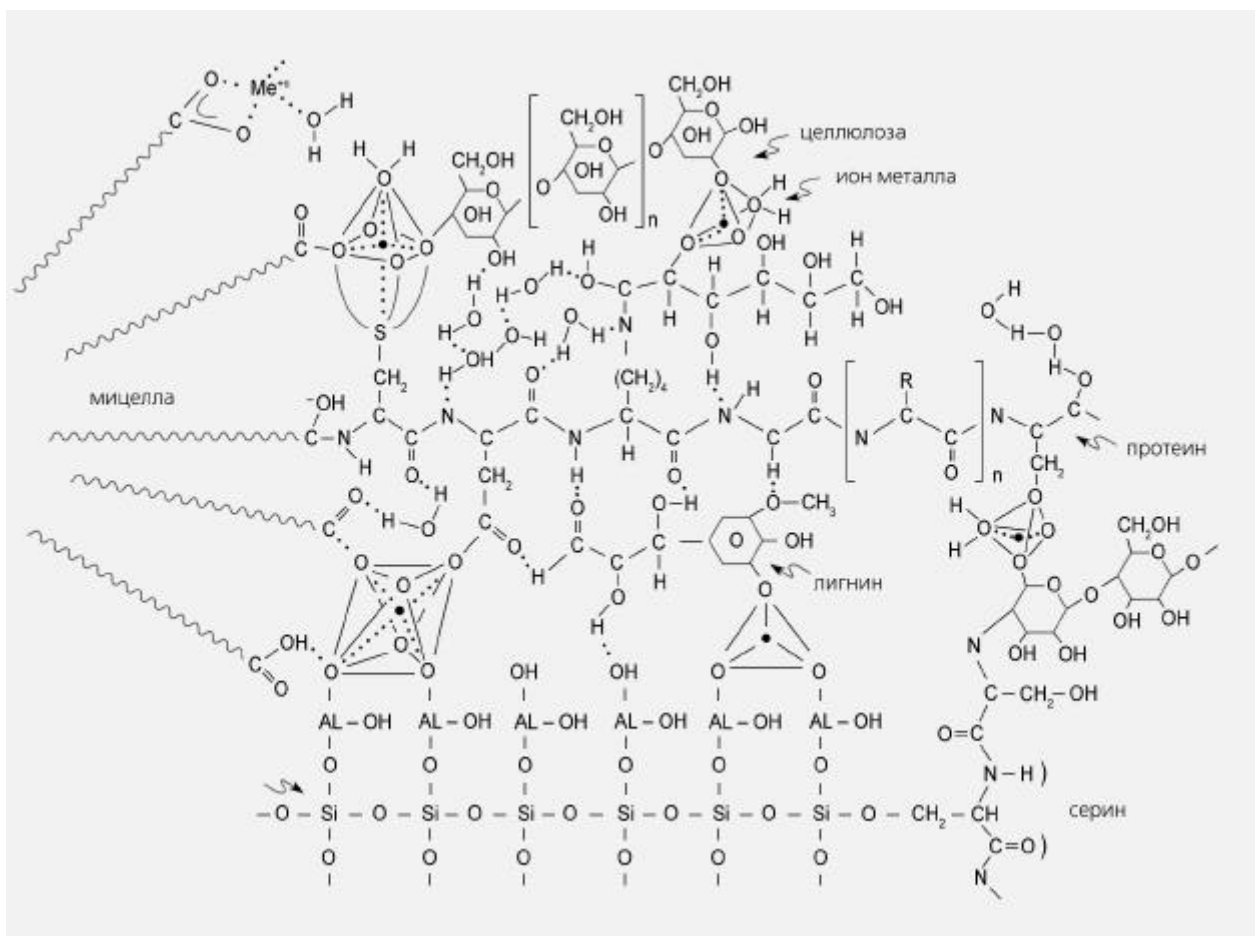
Высокодисперсная фракция обычно изучается методом рентгеноструктурного анализа. В ее состав входят минералы группы смектитов, сильно набухающие при насыщении их этиленгликолем и сжимающиеся при нагревании до 550°C; гидрослюды, межплоскостные расстояния у которых остаются стабильными при насыщении этиленгликолем и при нагревании, и минералы группы каолинита с пониженной способностью к сорбции. Члены второй и особенно первой групп активно фиксируют ионы металлов и их органические соединения.

Детальное изучение фракционного состава высокодисперсных частиц показало, что в нижних горизонтах почвенного профиля преобладают частицы размером от 0.8 до 1.5 мкм. При почвообразовании происходит их измельчение и аморфизация. Поэтому в верхнем (гумусовом) горизонте почв сильно возрастает содержание рентгеноаморфных частиц размером менее 0.1 мкм.

С помощью растрового электронного микроскопа, при увеличении более чем в 3000 тыс. раз, можно видеть, что чешуйки



ГЕОХИМИЯ



Один из вариантов нахождения ионов тяжелых металлов (мелкие черные кружки) в комплексе гуминовой кислоты с высокодисперсным глинистым минералом. На схеме показаны возможные типы координации металлов [10].

глинистых минералов размером 0.8–1.2 мкм образуют субпараллельные сростания, которые агрегированы в сильнопористую массу. Матовая поверхность отдельных чешуек и их сростаний говорит о том, что на них накапливаются аморфные вещества, по-видимому, водонерастворимые гумусовые соединения.

В черноземно-степных почвах сростания сильно агрегированы, в микропустотах присутствует субкристаллический кальцит. В почвах подзолистого типа глинистые минералы агрегированы в меньшей степени, а в порах нередко наблюдаются скопления рентгеноаморфных гидроксидов трехвалентного

железа.

Гумусовые кислоты

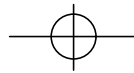
Важная роль в структурной организации минерального вещества принадлежит активной части почвенного гумуса — гумусовым кислотам. При этом действие двух главных групп гумусовых кислот — фульвовых и гуминовых, — обладающих неодинаковой растворимостью, существенно различается.

Ионы металлов, сорбированные на поверхности почвенных частиц, могут образовывать комплексные соединения с фульвокислотами и в этой форме пере-

ходить в раствор.

Водонерастворимые гуминовые кислоты еще более активно соединяются с тяжелыми металлами и выводят их из раствора в твердую фазу почвы. В свою очередь, гуминовые кислоты сорбируются высокодисперсными минеральными частицами, и тяжелые металлы оказываются закрепленными в их пленках и сгустках. Подобные пленки склеивают отдельные частички с образованием микроагрегатов.

В прозрачных шлифах, приготовленных из почвы без нарушения ее строения, хорошо видно, что желто-бурые пленки и сгустки пропитывают минеральное вещество. Их часто



принимают за гидроксиды железа. Но с помощью иммерсионного метода под микроскопом легко устанавливается, что показатель преломления бурых пленок значительно ниже, чем гидроксидов железа, и соответствует показателю преломления гуминовых кислот. Вместе с тем, благодаря высокому содержанию железа в почве, его концентрация в гуминовых пленках несравнимо больше, чем других металлов.

Гуминовые кислоты с разной молекулярной массой и растворимостью отличаются

взаимодействием с почвенными минералами [8, 9]. Их структурные соотношения с высокодисперсными минеральными частицами сложны и недостаточно изучены. Одна из моделей связи молекулы гуминовой кислоты с обладающим кристаллической структурой дисперсным минералом и коллоидной частицей показана на рисунке.

Миграционные формы металлов, образованные разными группами (фракциями) гуминовых кислот, также различаются по свойствам, что отражается на

формировании миграционных потоков. В частности, почвенные частицы, сорбированные низкомолекулярными гуминовыми кислотами, быстрее дезагрегируются и легче переходят в состав высокодисперсных речных взвесей.

Чтобы понять закономерности водной миграции тяжелых металлов в биосфере, необходимо провести сравнительное изучение водонерастворимых миграционных форм тяжелых металлов в почвах главных природных зон мира. ■

Литература

1. Вернадский В.И. Биосфера. Л., 1926.
2. Goldschmidt V.M. Geochemistry. Oxford, 1954.
3. Krumbein W.C., Garrels R.M. // J. Geol. 1959. V.60. P.1—33.
4. Гаррелс Р., Крайст К. Растворы, минералы, равновесие. М., 1968.
5. Варшал Г.М., Кошечев И.Я., Сироткина И.С. // Геохимия. 1979. №4. С.598—607.
6. Гордеев В.В., Лисицын А.П. // Докл. АН СССР. 1978. Т.238. №1. С.225—228.
7. Добровольский В.В. // Почвоведение. 1997. №4. С.431—441.
8. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990.
9. Тейт Р. Органическое вещество почвы. М., 1991.
10. Senesi N. Metal-humic substance complex in the environment // Biogeochemistry of trace metals / Ed. D.C.Adriano. Boca Raton, Ann Arbor, 1992. P.429—496.

Судя по результатам генетического анализа, необходимо выделить в отдельный подвида слонов с о.Калимантан (Борнео), которые отличаются от индийских меньшими размерами тела, более крупными ушными раковинами, более длинным хвостом и менее изогнутыми бивнями. Специалисты предполагают, что отделение этого подвида произошло около 300 тыс. лет назад.

Terre Sauvage. 2003. №189. P.16 (Франция).

В 80 захоронениях уезда Ляньчэн (Внутренняя Монголия, Китай) археологи нашли предметы, изготовленные еще до периода Сражающихся царств (примерно 475—221 гг.

до н.э.). Наибольший интерес вызывают бронзовые зеркала, блюда и другая домашняя утварь, украшенные орнаментами с изображениями кошачьих туловищ и птичьих голов. Обнаружено также множество костных остатков лошадей, коров, баранов, собак. Скорее всего, захоронения принадлежат древнекитайским этническим группам ронь и ди, которые позже, в период правления династии Хань (220—206 гг. до н.э.), были ассимилированы кочевым народом хунну.

Sciences et Avenir. 2003. №682. P.26 (Франция).

В.Стоун и Дж.Хейфец (В.Stone, J.Heifetz; Национальная служба морского рыболовства США)

в 2002 г. открыли в северо-западной части пролива Амчитка, у юго-восточной оконечности о.Семисопочный (Алеутские о-ва), действующий подводный вулкан, названный Вулкано. Выполненная подводным аппаратом «Delta» видеосъемка показала, что склоны и подножие горы покрыты колониями глубоководных кораллов. Гидрографические работы с использованием многолучевых эхолотов позволили составить карты рельефа прилегающего к вулкану океанского дна. Они значительно детальнее прежних, изданных Национальным управлением США по океану и атмосфере.

Hydro International. 2003. V.7. №8. P.21 (Нидерланды).