

546  
475

**БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**УДК 546.4-3+546.8-3+543.552:502**

**ДРОЗДОВА НАТАЛЬЯ ИВАНОВНА**

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ДВУХВАЛЕНТНЫХ  
ИОНОВ МЕДИ, ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА  
В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И ПОЧВАХ  
ГОМЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ**

**02.00.01 – Неорганическая химия**

**02.00.02 – Аналитическая химия**

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

**Минск-2003**

Работа выполнена на кафедре химии Учреждения образования «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

Научные руководители:

доктор химических наук,  
профессор, член-корр. РАЕН  
**Баев А.К.**

кандидат химических наук,  
доцент **Свириденко В.Г.**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
профессор **Давыдов Ю.П.**

доктор химических наук,  
профессор **Мечковский С.А.**

Оппонирующая организация:

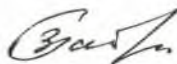
**Институт общей и неорганической  
химии НАН Беларуси**

Защита диссертации состоится «17» апреля 2003 г. в 14<sup>00</sup> часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.03 при Белорусском государственном технологическом университете (220630, Минск, ул. Свердлова, 13а, ауд. 240, корп.4, тел.: 227-43-08, e-mail: root@bgtu.minsk.by).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке БГТУ.

Автореферат разослан « 20 » февраля 2003 г.

Ученый секретарь  
совета по защите диссертаций,  
кандидат химических наук



**С.А. Гайлевич**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Поверхностные воды водоемов и почвенные растворы являются сложными многокомпонентными системами, состав которых способен изменяться от характера антропогенной нагрузки, времени года, кислотно-основного равновесия среды, обеспечивающих изменение содержания форм комплексов металлов. Особое влияние на состав растворов оказывают процессы гидролиза и комплексообразования ионов металлов с минеральными компонентами, фульво- и гуминовыми кислотами, различные значения констант устойчивости которых обуславливают конкурирующую способность в сложном процессе комплексообразования.

До последнего времени основное внимание исследователей сосредотачивалось на изучении количественного содержания элементов в природных объектах и процессов комплексообразования в модельных системах. Влияние совокупности реализующихся в природных объектах конкурирующих факторов на формы существования комплексов в поверхностных водах и, особенно, почвенных растворах ранее не рассматривалось и представлено в литературе отдельными сведениями, не носящими системного характера.

Однако эти данные и факторы, определяющие фракционный состав ионов металлов, их комплексообразующую способность, подвижность и эколого-токсические свойства в условиях интенсивного загрязнения или дефицита элементов в регионах Беларуси крайне важны для обеспечения нормального процесса жизнедеятельности. В связи с этим исследования процессов комплексообразования двухвалентных ионов меди, цинка, кадмия, свинца и их доминирующих форм в природных водах и почвах являются актуальными, так как позволяют установить закономерности распределения и стабильного существования комплексов в растворах, что определяет их поведение в процессах ионного обмена, миграции, сорбции природными объектами.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Исследования выполнены в рамках ГПФИ «Биологическое разнообразие 06» на 1997-2001 г.г. «Биологические основы использования, охраны и мониторинга экосистем в условиях Гомельского региона»; ГБ темы «Исследование особенностей комплексообразования, концентрирования и выделения отдельных элементов из природных рассолов, вод, почв и растений Полесского региона»; по индивидуальному гранту БРФФИ «Физико-химические формы миграции тяжелых металлов в почвах при техногенных нагрузках» (№ ГР 20003649).

Цель и задачи исследования. Целью настоящего исследования является установление закономерностей комплексообразования и распределения форм комплексов меди, свинца, цинка и кадмия в поверхностных водах и

482 ар.

Беларускага дзяржаўнага  
тэхналагічнага ўніверсітэта

типовых почвах Гомельского региона при антропогенной нагрузке.

Из поставленной цели вытекает необходимость решения следующих задач:

1. Разработать методологию совместного использования инструментальных методов анализа и теоретического моделирования процессов для получения достоверных результатов определения форм следовых микроэлементов в природных водах и почвенных вытяжках.

2. Получить массив данных по количественному содержанию меди, цинка, кадмия и свинца, обосновать формы участвующих в миграции комплексов и закономерности изменения их концентраций в природных объектах.

3. Обосновать закономерности изменения и установить сезонную динамику содержания комплексных форм ионов меди, цинка, кадмия, свинца в поверхностных водах рек Гомельского региона.

4. Установить особенности распределения фракционного состава ионов меди, цинка, кадмия, свинца в типовых почвах и обосновать антропогенное влияние на изменение диаграмм их содержания.

5. Установить ряды закономерного изменения содержания доминирующих форм ионов металлов при образовании минеральных и органических комплексов в почвенных растворах.

6. Обосновать возможность прогнозирования влияния почвенных факторов на накопление мобильных форм микроэлементов в почвах.

**Объект и предмет исследования.** Объектами исследований являются природные поверхностные воды рек Гомельской области, торфяно-болотные, дерново-подзолистые супесчаные и суглинистые почвы. Предмет исследования – химический состав, формы нахождения отдельных элементов, оценка доминирующих форм в многокомпонентных природных объектах.

**Методология и методы проведенного исследования.** Основной методологического подхода является использование инструментальных методов анализа (переменно-токовой полярографии, фотометрии, потенциометрии, титриметрии, ААС) и теоретического моделирования процессов.

Сочетание этих методов и подходов с использованием сравнительного метода анализа впервые обеспечили возможность получения широкого спектра экспериментальных данных по формам комплексов меди, цинка, кадмия, свинца, их миграционным особенностям в поверхностных водах и почвах Гомельского региона.

**Научная новизна и значимость полученных результатов** состоит в модификации методов группового полярографического определения меди, цинка, кадмия, свинца при их совместном присутствии в природных объектах; в обосновании и анализе закономерностей распределения комплексов двухвалентных ионов указанных элементов в поверхностных

водах, установлении сезонной динамики и обосновании закономерностей изменения их содержания. Впервые обоснованы ряды закономерного изменения содержания доминирующих форм комплексов меди, цинка, кадмия, свинца, составлены ряды конкурентных комплексных форм металлов с неорганическими и органическими лигандами в зависимости от почвенных условий (рН, концентрации лигандов), построены диаграммы распределения фракционного состава элементов по горизонтам типовых почв, обосновано антропогенное влияние на их изменение.

**Практическая значимость полученных результатов.**

Разработанные методические подходы, а также построенные для природных вод и почвенных растворов распределительные диаграммы могут быть использованы при проведении научно-обоснованной системы мер, обеспечивающей получение достоверной информации о содержании и формах нахождения ионов меди, цинка, кадмия, свинца в природных объектах, направленной на избежание значительных экологических последствий в техногенных ландшафтах.

Полученные результаты вскрыли условия, при которых определенные типы почв обладают слабой защитной функцией, способствующей миграции элементов на значительную глубину, с вероятным созданием зон вторичной аккумуляции и возможностью проникновения их в грунтовые воды.

Результаты регрессионного анализа позволяют прогнозировать изменения в соотношении форм элементов при агрохимической обработке почв (известкование, внесение органических и минеральных удобрений) и дают возможность определить такое сочетание параметров, которое приводит к уменьшению подвижности элементов и формированию геохимических барьеров в техногенных ландшафтах.

Предложена методика группового почвографического определения меди, цинка, кадмия, свинца в природных объектах без предварительного разделения, позволяющая получать надежные результаты.

**Основные положения диссертации, выносимые на защиту.**

1. Обоснование участвующих в миграции форм комплексов меди, цинка, кадмия, свинца, сезонной динамики и закономерностей изменения их концентраций в природных поверхностных водах.
2. Диаграммы распределения фракционного состава меди, цинка, кадмия и свинца по горизонтам типовых почв Гомельской области и обоснование антропогенного влияния на их изменение с возможностью создания зон вторичной аккумуляции металлов.
3. Ряды закономерного изменения содержания доминирующих комплексных форм меди, цинка, кадмия, свинца и закономерные ряды конкурентных форм при образовании минеральных и органических комплексов в почвенных растворах.

4. Прогнозирование влияния почвенных факторов на накопление мобильных форм микроэлементов в почвах.

5. Модификация полярографического метода группового определения микроколичеств меди, цинка, кадмия и свинца в поверхностных водах и почвенных растворах.

**Личный вклад соискателя** состоит в выполнении эксперимента, проведении расчетов, обсуждении и анализе полученных результатов, подготовке научных докладов и публикаций, формировании итогов работы.

**Апробация результатов диссертации.** Результаты диссертационной работы докладывались на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 1998), I Международной конференции «Экология и молодежь» (Гомель, 1998), Международной конференции «Проблемы экологии и экологического образования Полесья в постчернобыльский период» (Мозырь, 2000), Международной конференции «Влияние антропогенных факторов на состояние и динамику экосистем Полесья» (Брест, 2001), Республиканской конференции «Антропогенная динамика ландшафтов и проблемы сохранения и устойчивого использования биологического разнообразия» (Минск, 2001), Республиканской конференции «Современные проблемы геохимии» (Минск, 2002), Международной научной конференции «Природное асяроддзе Полесья: сучасны стан і яго змены» (Брест, 2002).

**Опубликованность результатов.** По материалам диссертации опубликовано 16 печатных работ, в том числе 4 статьи в научных журналах, 2 статьи в сборниках научных трудов, 9 материалов и тезисов докладов конференций, 1 депонированная работа. Общее количество страниц опубликованных материалов 70.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав с краткими выводами, заключения, списка использованных источников, приложений. Общий объем диссертации составляет 186 страниц, в том числе 29 рисунков, 42 таблицы, 3 приложения на 8 страницах. Список использованных источников состоит из 159 наименований.

## **ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ, ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ**

Для получения достоверных результатов определения форм распространения ионов меди, цинка, кадмия и свинца в природных поверхностных водах и почвенных вытяжках использовано сочетание инструментальных методов анализа и теоретического моделирования процессов комплексообразования.

Нами модифицирована методика полярографического группового определения указанных элементов в природных растворах. Разработаны методические решения маскировки ионов железа (III) лимонной кислотой, исключаяющие процессы соосаждения катионов цинка с гидроксидом железа, установлен оптимальный фон для количественного определения элементов из одной порции раствора без предварительного разделения. На фоне 1М раствора азотной кислоты потенциалы восстановления меди, свинца, кадмия соответственно составили -0,3В; -0,6В; -0,8В (относительно донной ртути). Введение цинка в модельные растворы, содержащие медь, свинец и кадмий в соотношении 150:1 и 1000:1 соответственно не искажало полярограммы исследуемых элементов.

После маскировки ионов железа 0,05М раствором лимонной кислоты на нитратно-аммиачном фоне при рН 5,1-5,5 получены четкие полярограммы для цинка с потенциалом полуволны -1,18 В. Введение железа в модельные растворы в соотношении 100:1 не искажало полярограммы цинка и не влияло на чувствительность определения.

Модифицированная методика определения меди, свинца, цинка и кадмия в модельных растворах и природных водах при их совместном присутствии дает воспроизводимые, достоверные результаты. Предел обнаружения элементов составляет: Cu -  $7,6 \cdot 10^{-8}$  моль/л, Zn -  $5 \cdot 10^{-7}$  моль/л, Cd -  $1,3 \cdot 10^{-7}$  моль/л, Pb -  $3 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Ошибка определения - 2-9%.

Результаты определения модифицированной методики сопоставимы в пределах ошибки метода с данными, полученными методом атомно-абсорбционной спектроскопии (табл. 1).

Таблица 1

**Совместное полярографическое определение меди, свинца, кадмия и цинка в природных водах (мкг/л, n=5, p = 0,95)**

Элемент	Полярографический метод			ААС	
	$x_{cp} \pm \Delta x$	$S_r$	Относительная ошибка, %	$x_{cp}$	Относительная ошибка, %
Медь	2,418±0,053	0,021	2,2	2,380	3,5
Свинец	1,114±0,026	0,022	2,3	1,076	2,9
Цинк	45,284±0,834	0,017	1,8	45,024	1,8
Кадмий	0,146±0,012	0,078	8,1	0,138	7,9

Для получения надежного массива данных разработана экспресс-методика количественного определения меди, свинца, кадмия и цинка при совместном присутствии в почвенных вытяжках. Определение проводили на хлоридно-аммиачном фоне при различных значениях рН анализируемого раствора без предварительного разделения и концентрирования элементов. Ошибка определения находилась в пределах, допустимых

полярографическим методом анализа (до 10%).

## ФОРМЫ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ, ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА В ПРИРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ

Применение закона действия масс, справочных величин  $K_{уст}$  комплексных ионов, экспериментально установленных концентраций комплексообразователей и лигандов позволило достоверно определить содержание комплексных форм элементов в природных растворах.

Общая схема расчетов соответствовала алгоритму:

$$I = 0.5 \cdot \sum C_i Z_i^2 \quad (1)$$

Рассчитывали коэффициенты активности ионов  $\gamma$  по модели Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_i = -A_i \cdot Z_i^2 \cdot \sqrt{I} \quad (2)$$

$$K_{MeL_{i,n}} = \frac{[Me^{n+}] \cdot \gamma_1 \cdot [L_i]^n \cdot \gamma_2}{[MeL_{i,n}] \cdot \gamma_3} \quad (3)$$

Составляли уравнение баланса массы:

$$\sum_{Me} = [Me] + \sum_{n=1}^N \sum_{i=1}^J [MeL_{i,n}] \quad (4)$$

где  $\sum_{Me}$  суммарная концентрация металла,  $[Me]$  – концентрация гидратированных ионов металла,  $[MeL_{i,n}]$  – концентрация комплексов.

Концентрацию комплекса выражали через его общую константу нестойкости, концентрацию лиганда и свободных ионов металла:

$$[MeL_{i,n}] = \frac{[Me^{n+}] \cdot \gamma_1 \cdot [L_i]^n \cdot \gamma_2}{K_{MeL_{i,n}} \cdot \gamma_3} \quad (5)$$

Долю каждого комплексного соединения и незакомплексованных ионов металлов рассчитывали на основании уравнений:

$$\alpha_{MeL_{i,n}} = \frac{[MeL_{i,n}]}{C_{Me}} \cdot 100\% \quad (6)$$

Для определения форм нахождения ионов металлов в качестве модельных систем были выбраны реки Сож, Уза и речной канал Мильча, находящиеся в районе воздействия Гомельского химического завода. В анализируемых природных водах актуальными для изучения являлись сульфат-, хлорид-, нитрат-, нитрит-, фосфат-анионы. Исследуемые водные объекты существенно различались по макро- и микрокомпонентному составу. Колебания концентраций анионов и катионов составили (моль/л):  $PO_4^{3-} \cdot 1.58 \cdot 10^{-6} - 4.61 \cdot 10^{-5}$ ;  $NO_2^- \cdot 6.96 \cdot 10^{-8} - 2.61 \cdot 10^{-6}$ ;  $NO_3^- \cdot (8.07 - 5.61) \cdot 10^{-5}$ ;

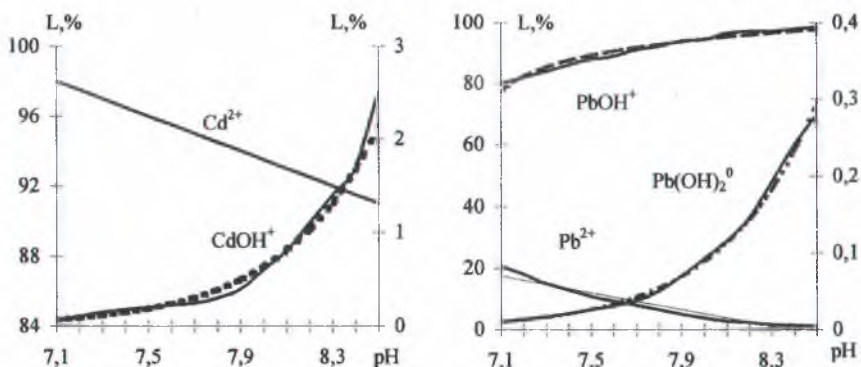


$\text{SO}_4^{2-} - 8.79 \cdot 10^{-5} - 1.37 \cdot 10^{-3}$ ;  $\text{Cl}^- - (1.39 - 6.52) \cdot 10^{-4}$ ;  $\text{Cd}^{2+} - 9.80 \cdot 10^{-10} - 1.51 \cdot 10^{-9}$ ;  $\text{Cu}^{2+} - (3.12 - 8.50) \cdot 10^{-8}$ ;  $\text{Zn}^{2+} - (2.05 - 4.77) \cdot 10^{-7}$ ;  $\text{Pb}^{2+} - 9.80 \cdot 10^{-9} - 1.20 \cdot 10^{-8}$ .

Анализ содержания доминирующих комплексных форм меди, цинка, кадмия и свинца в поверхностных водах рек Гомельской области, сезонная динамика их содержания обосновывали следующие положения:

Для околонейтральных и слабощелочных природных поверхностных вод (рН 7,18-8,44) среди изучаемых форм доминирующими являлись свободные акватированные катионы, моногидроксокомплексы и нейтральные сульфаты. В исследованной малохлоридной среде фрагментарно появляется лишь один хлоридный комплекс  $\text{MeCl}^+$  (менее 5%). Другие формы с этим лигандом маловероятны.

Диапазоны рН, при которых свободные катионы являются приоритетной формой существования, варьировал в зависимости от природы элемента. Концентрация акватированных катионов кадмия  $\text{Cd}^{2+}$  в диапазоне рН 7,1-8,5 снижалась незначительно (от 98 до 82%). Содержание ионов свинца, составляющее 21% при рН 7,1, убывало до 1,1% с увеличением рН до 8,5 (рис.1).

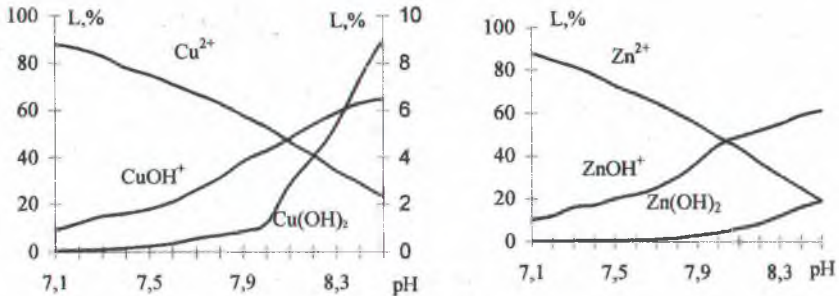


Примечание: по дополнительной оси отложено содержание  $\text{CdOH}^+$  и  $\text{Pb(OH)}_2$

**Рис.1** Зависимость состава форм миграции ионов кадмия и свинца от рН поверхностных природных вод

Сохранение заметных количеств свободно мигрирующих катионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  (соответственно 25% и 20%) отмечалось даже вблизи рН 8,5 (рис.2). Среди всех гидроксидных форм, обнаруженных в области нейтральных и слабощелочных природных растворов, доминировали комплексы с положительными зарядами. Содержание молекулярных гидроксоформ в околонейтральном диапазоне рН природных вод было незначительно и становилось заметным в случае меди и цинка лишь при рН 8,5, составляя соответственно 9 и 15%. Появление в значительном количестве нейтральных

комплексов  $\text{Me}(\text{OH})_2^0$  возможно преимущественно в более щелочной области.



Примечание: по дополнительной оси отложено содержание  $\text{Cu}(\text{OH})_2$   
**Рис. 2** Диаграмма распределения комплексных форм меди и цинка в зависимости от pH природных вод

Проведенные исследования позволили создать общую картину динамики изменения содержания форм меди, цинка, кадмия и свинца в поверхностных водах рек:

- для меди:  $\text{Cu}^{2+} > \text{CuOH}^+ > \text{CuSO}_4 > \text{Cu}(\text{OH})_2$ ;
- для кадмия:  $\text{Cd}^{2+} > \text{CdCl}^+ > \text{CdSO}_4^0 > \text{CdOH}^+$ ;
- для цинка:  $\text{Zn}^{2+} > \text{ZnOH}^+ > \text{ZnSO}_4^0 > \text{Zn}(\text{OH})_2 > \text{ZnCl}^+$  (pH 7,18);  
 $\text{ZnOH}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Zn}(\text{OH})_2 > \text{ZnSO}_4^0 > \text{Zn}(\text{OH})_3^-$  (pH 8,44);
- для свинца:  $\text{PbOH}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{PbSO}_4^0 > \text{PbCl}^+ > \text{Pb}(\text{OH})_2$  (pH 7,18);  
 $\text{PbOH}^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Pb}(\text{OH})_2 > \text{PbCl}^+ > \text{PbSO}_4^0$  (pH 8,44).

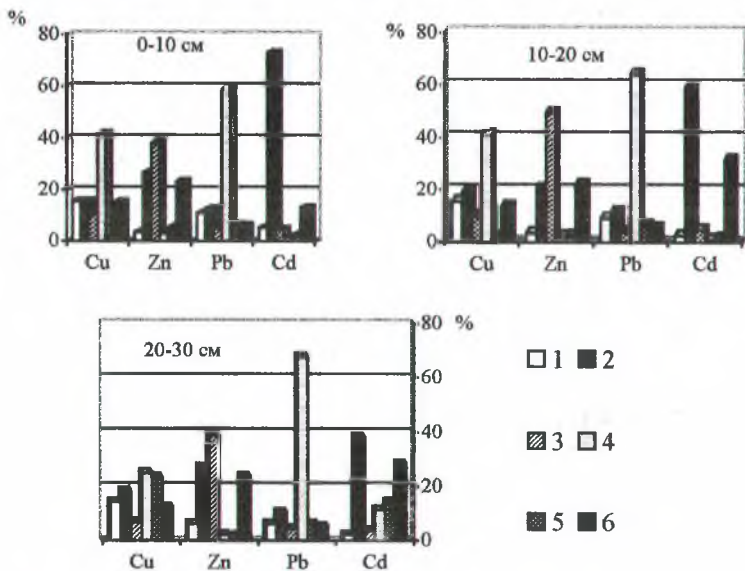
Общей закономерностью для динамики содержания рассматриваемых ионов являлось возрастание доли свободных аквакомплексов катионов в осенний и, особенно, зимний периоды. Содержание катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  описывалось выгнутой кривой с минимумом в летний период, последующим возрастанием в осенний период и максимумом в зимний. Начало снижения в весенний период следует объяснить изменением уровня pH природных вод, что связано с фотосинтетической активностью водной биоты и окислительно-восстановительными факторами водной среды.

### **ФОРМЫ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ИОНОВ МЕДИ (II), СВИНЦА (II), ЦИНКА(II), КАДМИЯ(II) В ПОЧВАХ**

Нами предложен новый подход к определению форм накопления и миграции элементов в почвах. Для расчетов содержания минеральных и органических комплексов меди, цинка, кадмия и свинца проводили

предварительное фракционирование по методу Mc Laren и Crawford с использованием системы последовательных вытяжек, позволяющей выделять водорастворимую, обменную, специфически сорбированную, связанную с органическим веществом и почвенными гидроксидами железа и марганца формы металлов.

Для типовых почв Гомельского региона (дерново-подзолистых супесчаных, суглинистых и торфяно-болотных) количественно определено содержание сосуществующих форм меди, цинка, кадмия и свинца, построены диаграммы фракционного распределения элементов в горизонтах корнеобитаемого слоя (рис.3). Установлены специфические особенности взаимодействия ионов с почвенными компонентами, влияющими на их миграционную способность и биодоступность.

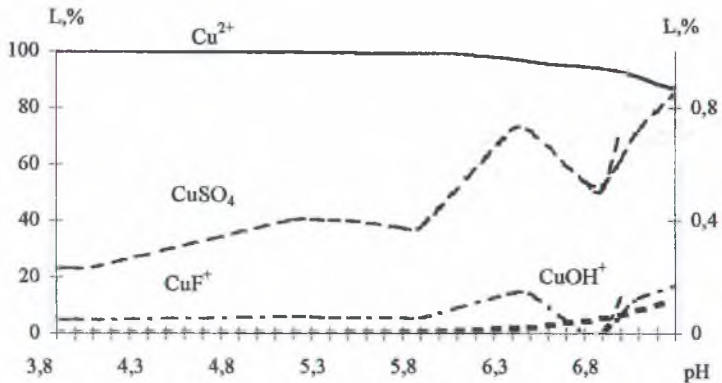


Примечание: водорастворимая (1), обменная (2), сорбированная (3), слабо (4) и прочно (5) связанная с органическим веществом, с гидроксидами Fe и Mn (6) фракции.

Рис. 3 Распределение форм меди, цинка, кадмия, свинца на примере дерново-подзолистой супесчаной почвы

Определены доминирующие формы миграции ионов металлов с неорганическими лигандами, показано влияние кислотно-основного равновесия и концентрации анионов на содержание комплексных форм меди, цинка, кадмия и свинца.

Результаты исследований позволили установить изменения в соотношениях комплексных форм меди в исследуемом диапазоне pH почвенных растворов (рис.4):

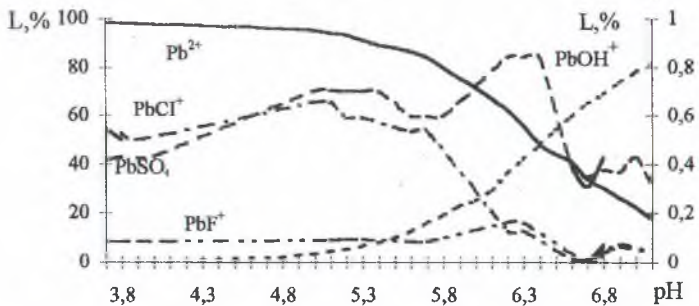


Примечание: на дополнительной оси отложен выход комплексов  $\text{CuSO}_4^0$  и  $\text{CuF}^+$

**Рис. 4** Зависимость содержания форм меди (II) от pH почвенных растворов

pH 3,8-5,0:  $\text{Cu}^{2+} > \text{CuSO}_4^0 > \text{CuF}^+ > \text{CuOH}^+$  ;  
 pH 5,3:  $\text{Cu}^{2+} > \text{CuSO}_4^0 > \text{CuOH}^+ > \text{CuF}^+$  ;  
 pH 5,7:  $\text{Cu}^{2+} > \text{CuOH}^+ \approx \text{CuSO}_4^0 > \text{CuF}^+$  ;  
 pH 6,3 - 7,2:  $\text{Cu}^{2+} > \text{CuOH}^+ > \text{CuSO}_4^0 > \text{CuF}^+$ .

В зависимости от pH растворов изменялся порядок распределения комплексов свинца (рис.5):

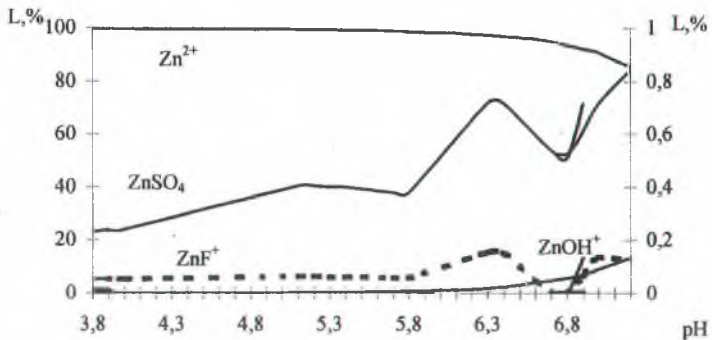


Примечание: по дополнительной оси отложено содержание  $\text{PbCl}^+$ ,  $\text{PbSO}_4^0$ ,  $\text{PbF}^+$

**Рис.5** Содержание комплексных форм ионов свинца в почве

pH 4:  $Pb^{2+} > PbCl^+ > PbSO_4^0 > PbOH^+$ ;  
 pH 5-6,7:  $PbOH^+ > Pb^{2+} > PbSO_4^0 > PbCl^+$ .

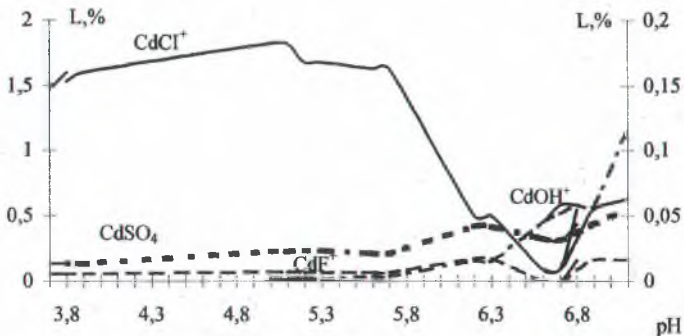
Для цинка при pH 3,8 по степени значимости ионы составляли последовательность:  $Zn^{2+} > ZnSO_4 > ZnF^+ > ZnCl^+ > ZnOH^+$ , которая при pH 5.7 имела следующий вид:  $Zn^{2+} > ZnOH^+ > ZnSO_4 > ZnF^+ > ZnCl^+$ . Такая закономерность в распределении форм цинка сохранялась далее в исследуемом диапазоне pH (рис.6).



Примечание: по дополнительной оси отложено содержание  $ZnSO_4^0$ ,  $ZnF^+$ ,  $ZnCl^+$

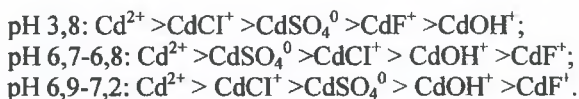
**Рис. 6** Влияние величины pH почвенных растворов на распределение комплексных форм цинка

Закономерность распределения и соотношения основных форм кадмия в зависимости от уровня кислотности почв имела вид (рис.7):



Примечание: по дополнительной оси отложен выход комплексов  $CdOH^+$ ,  $CdF^+$

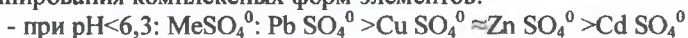
**Рис. 7** Содержание комплексных форм кадмия в зависимости от pH почвенных растворов



Наличие скачков на диаграммах выходов комплексных форм ионов металлов обусловлено конкурентным взаимодействием лигандов с гидроксогруппами за место во внутренней координационной сфере комплексообразователя.

Элементы по убыванию их концентраций в исследуемых почвенных вытяжках составляли ряд: цинк > медь  $\approx$  свинец > кадмий. В распределении комплексных форм ионов металлов это соотношение не сохранялось. Для свинца, вследствие значительного сродства его ионов к гидроксогруппам, прямой зависимости между концентрацией лигандов и содержанием соответствующих комплексных ионов не установлено, что объясняется значительной конкуренции сульфат-, хлорид- и фторид-анионов с гидроксид-ионами за места во внутренней сфере комплексов, особенно в околонейтральной области pH (>6,3).

Установлено и обосновано существование двух областей доминирования комплексных форм элементов:



- порядок распределения несколько изменялся при pH > 6,3:



## КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ МЕДИ, ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

В расчетах содержания органических комплексов исходили из экспериментально установленных концентраций фульво- и гуминовых кислот в почвенных растворах, составляющих  $1,3-2,5 \cdot 10^{-4}$  и  $0,8-1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л соответственно, а также суммы водорастворимой и органических фракций ионов металлов.

Преобладающими органическими формами в дерново-подзолистой суглинистой почве (pH 6,74-6,86) являлись комплексы с гуминовыми кислотами (90,57-99,99%). По степени связывания с указанными лигандами элементы составляли последовательность: Zn  $\approx$  Cd > Pb > Cu.

При образовании фульватных комплексов (0,001-9,45%) последовательность принимала вид: медь > свинец > кадмий > цинк (табл.2). При pH 3,81-3,85 для дерново-подзолистых супесчаных почв установлено (табл.3):

Таблица 2

**Содержание (%) органических комплексов меди, цинка, кадмия и свинца в дерново-подзолистой суглинистой почве**

Состав комплекса	Горизонт	Медь	Цинк	Кадмий	Свинец
Me <sup>2+</sup>	0-10	4,22·10 <sup>-5</sup>	1,27·10 <sup>-5</sup>	3,50·10 <sup>-4</sup>	5,55·10 <sup>-4</sup>
	10-20	1,1·10 <sup>-4</sup>	3,3·10 <sup>-5</sup>	9,2·10 <sup>-4</sup>	1,5·10 <sup>-3</sup>
	20-30	1,4·10 <sup>-4</sup>	2,5·10 <sup>-5</sup>	1,2·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup>
MeГК	0-10	95,70	99,99	99,99	99,85
	10-20	91,99	99,99	99,99	99,71
	20-30	90,57	99,99	99,99	99,66
MeФК	0-10	4,28	1·10 <sup>-3</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	0,15
	10-20	7,98	1·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	0,28
	20-30	9,45	2·10 <sup>-3</sup>	6·10 <sup>-3</sup>	0,34

Таблица 3

**Распределение (%) органических комплексов меди, цинка, кадмия и свинца в дерново-подзолистой супесчаной почве**

Состав комплекса	Горизонт	Медь	Цинк	Кадмий	Свинец
Me <sup>2+</sup>	0-10	73,49	76,31	1,31	5·10 <sup>-4</sup>
	10-20	69,68	86,71	2,22	1·10 <sup>-3</sup>
	20-30	74,91	93,20	4,367	2,5·10 <sup>-3</sup>
MeГК	0-10	7,03	23,05	90,60	99,99
	10-20	3,36	13,18	77,62	99,99
	20-30	1,50	5,87	63,51	99,99
MeФК	0-10	19,47	0,64	8,10	1·10 <sup>-4</sup>
	10-20	26,97	0,11	20,28	3·10 <sup>-4</sup>
	20-30	23,60	0,93	32,12	6·10 <sup>-4</sup>

1. Степень связывания элементов при образовании органических комплексов уменьшалась в ряду: свинец > кадмий > медь > цинк.

2. По сродству к фракциям гумусовых кислот последовательности имели вид: МеГК: свинец>кадмий>цинк >медь;

МеФК: медь>кадмий>цинк> свинец.

Сопоставление результатов, полученных для двух типов дерново-подзолистых почв, позволило сделать заключение о ведущей роли процесса комплексообразования с органическими лигандами в суглинистых почвах, где, при доминировании гуматных форм, миграционная способность ионов металлов будет снижаться. Для легких супесчаных почв с кислой реакцией среды комплексообразование с гумусовыми кислотами будет иметь решающее значение только для ионов свинца и кадмия.

### **ПРОГНОЗИРОВАНИЕ НАКОПЛЕНИЯ И ПОДВИЖНОСТИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВЕ НА ОСНОВЕ РЕГРЕССИОННОГО АНАЛИЗА**

Изучено влияние отдельных почвенных факторов (значения рН среды, содержания органического вещества и валовых концентраций элементов) на накопление мобильных форм микроэлементов. Переход к количественным методам прогноза предполагал разработку моделей, отражающих причинно-следственные связи между содержанием подвижных форм элементов и изменяющимися почвенными условиями на выбранном участке ландшафта.

Регрессионная модель строилась нами в виде полинома первого порядка от исследуемых факторов и парных произведений факторов, что позволяет учесть эффекты усиления или ослабления влияния одних факторов в сочетании с другими.

Регрессионная модель имела следующий общий вид:

$$C_{ii} = a + b \cdot pH + c \cdot H + d \cdot C_v + e \cdot pH \cdot H + f \cdot H \cdot C_v$$

где  $a, b, c, d, e, f$  - коэффициенты в уравнении, определяемые методом пошаговой множественной регрессии.

Применение таких регрессионных моделей при агроэкологическом мониторинге дает возможность прогнозировать доступность важнейших микроэлементов, а также подвижность ионов с учетом вариации величин рН и содержания органического вещества (табл.4).

На основе моделей возможно определение такого сочетания факторов, которое приводит к формированию геохимических барьеров в техногенных ландшафтах.



**Проверка работы модели на прогнозе**

Участок поймы	Медь		Цинк	
	эксперимент. данные	расчетные данные	эксперимент. данные	расчетные данные
Река Днепр				
Центральная	6,40	5,56	2,70	3,21
Прирусловая	4,30	4,24	1,90	2,00
Река Сож				
Центральная	8,10	7,98	3,10	3,06
Прирусловая	5,10	4,41	2,20	1,89

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

1. Разработанные методические подходы обеспечили получение надежного массива данных по количественному содержанию меди, цинка, кадмия, свинца в природных водах и типовых почвах Гомельского региона, на основе которых установлены закономерности и сезонная динамика изменения комплексных форм металлов в поверхностных водах, построены диаграммы распределения ионов металлов по горизонтам типовых почв, ряды закономерного изменения содержания доминирующих комплексов, конкурентные ряды при образовании неорганических комплексов в почвенных растворах, обосновано антропогенное влияние на изменение форм содержания металлов в горизонтах, исследована зависимость процесса комплексообразования от почвенных условий (рН) и содержания анионов-лигандов [7-9,15,16]. Таким образом, задачи диссертации решены и достигнута поставленная цель.

2. По результатам количественного определения меди, цинка, кадмия и свинца и литературным данным по константам устойчивости комплексных ионов установлены доминирующие неорганические формы комплексов ионов металлов, обоснованы ряды их закономерного изменения в поверхностных нейтральных и слабощелочных природных водах, построены диаграммы выходов комплексов в зависимости от вариации условий (рН, концентрации лигандов). Установлено снижение относительного содержания рассматриваемых комплексных форм в осенне-зимний период [1,3,11,14].

4. На основании полученного массива данных по содержанию меди, цинка, кадмия и свинца в дерново-подзолистой супесчаной, суглинистой и торфяно-болотной почвах, характерных для Гомельской области, построены диаграммы фракционного состава металлов, отражающие изменение соотношений сосуществующих форм в зависимости от вариации условий и

антропогенной нагрузки [2,10,12].

5. Установлены ряды закономерного изменения содержания доминирующих неорганических комплексных форм меди, цинка, кадмия и свинца в почвах. Обосновано, что в кислых и близких к нейтральным образцах почв в незначительном количестве образуются комплексы  $\text{MeCl}^+$ ,  $\text{MeF}^+$ ,  $\text{MeOH}^+$  и нейтральные сульфаты  $\text{MeSO}_4$ , доминируют катионы  $\text{Me}^{2+}$  и органические комплексы. Установлены закономерные ряды конкурентного взаимодействия ионов металлов при образовании неорганических и органических комплексов в почвенных растворах [4,6,13].

6. Построены регрессионные модели, позволяющие прогнозировать динамику изменения концентраций подвижных форм элементов при вариации нескольких почвенных факторов, что имеет решающее значение при проведении системы мероприятий, направленных на улучшение плодородия почв [5].

Результаты исследований открывают перспективу для дальнейшего изучения процессов комплексообразования в природных объектах с целью установления корреляции между содержанием рассматриваемых элементов в почвенных растворах и поступлением их в корневую систему растений, познания процессов специфической сорбции ионов функциональными группами растений и развития учения биокоординационной химии.

## СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Изучение физико-химических форм свинца в природных рассолах Припятской впадины / В.Г. Свириденко, Ю.А. Пролесковский, Н.И. Дроздова, Цзян Сяо Хун, А.В. Хаданович // Химия и технология воды. - Киев, 2000. – Т.22, № 1.- С.81-86.

2. Дроздова Н.И. Полярнографическое определение физико-химических форм цинка и кадмия в почвах // Известия Гомельского ГГУ им. Ф. Скорины.- 2001.- № 1 (4), Биология. - С.168-174.

3. Дроздова Н.И. Неорганические формы нахождения свинца в природных поверхностных водах // Известия ГГУ им. Ф. Скорины. – 2002.- № 4 (13). - С. 17-25.

4. Комплексообразование цинка и кадмия с неорганическими лигандами в почвах / А.К.Баев, В.Г.Свириденко, Н.И. Дроздова // Известия ГГУ им. Ф. Скорины. – 2002.- № 4 (13).- С. 48-56.

5. Дроздова Н.И. Применение регрессионного анализа для прогнозирования подвижности металлов в почвах // Проблемы экологии Белорусского Полесья: Сб. научн. тр. - Гомель, 2001.- С.186-192.

6. Дроздова Н.И. Комплексообразование двухвалентных ионов меди, цинка, кадмия и свинца с органическими лигандами в почвенных растворах

// Проблемы экологии Белорусского Полесья: Вып 2. Сб. науч. трудов. - Гомель: ГГУ, 2002.- С.144-152.

7. Дроздова Н.И. Аналитический контроль тяжёлых металлов в сточных водах // Экология и молодёжь (Исследования экосистем в условиях радиоактивного и техногенного загрязнения окружающей среды): Материалы I Междунар. научно-практич. конф., Гомель, 1998 г. – Т.1, ч. 2. – С.20-24.

8. Свириденко В.Г., Дроздова Н.И. Содержание неорганических токсикантов в почвах в условиях радиоактивного загрязнения // Экология и молодёжь: Материалы I Международ. научно-практич. конф.- Гомель, 1998 г. – Т.1, ч. 2. – С.57-58

9. Дроздова Н.И. К вопросу о влиянии техногенных нагрузок на почвы // Молодёжь и экологические проблемы современности: Материалы III научно-практич. конф. – Гомель, 1999. – С.51-52.

10. Дроздова Н.И. Физико-химические формы существования меди в почвах техногенных районов // Проблемы экологии и экологического образования Полесья в постчернобыльский период: Материалы Междунар. научно-практич. конф.- Мозырь, 2000.- С.91-94.

11. Дроздова Н.И., Свириденко В.Г. Формы минеральной миграции свинца в природных поверхностных водах // Влияние антропогенных факторов на состояние и динамику экосистем Полесья: Материалы Междун. научно-практич. конф., БрГУ им. А.С. Пушкина.– Брест, 2001.- С.78.

12. Дроздова Н.И. Сосуществующие формы свинца в почвах техногенных ландшафтов // Антропогенная динамика ландшафтов и проблемы сохранения и устойчивости использования биологического разнообразия: Материалы республ. научно-практич. конф., Минск, 26-28 декабря 2001 г. / Бел. гос. пед.ун-т им. М. Танка. - Минск, 2002– С. 78-79.

13. Дроздова Н.И. Физико-химические формы существования меди в почвах в условиях антропогенных нагрузок // Современные проблемы геохимии: Материалы республ. научн. конф., посвящ. 95-летию академика К.И. Лукашевича, / НАН Б, Ин-т геологич. наук.- Минск, 2002.-С.81-84.

14. Дроздова Н.И., Свириденко В.Г. Физико-химические формы кадмия в природных поверхностных водах техногенных ландшафтов // Природнае асяроддзе Палесся: сучасны стан і яго змены: Матэр. навук. польска-украінска-беларускай канф./НАН Беларусі.- Брэст, 2002.- Ч.1.-С. 149-151.

15. Свириденко В.Г., Пролесковский Ю.А., Дроздова Н.И., Цзян Сяо Хун. Распределение некоторых металлов в почвах в условиях длительного радиоактивного воздействия // Химия и проблемы экологии, анализ и контроль объектов окружающей среды: Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии– Москва, 1998. – Т.3. – с.214.

16. Полярографическое определение тяжёлых металлов в почве при автотранспортной нагрузке / Н.И. Дроздова, В.Г. Свириденко, Ю.А. Пролесковский, М.В. Крегер: ГГУ им. Ф. Скорины.- Гомель,1997. - Деп. в БелИСА 17.07.1997.- № Д199726 // Реферативный сборник непубликуемых работ. - 1997. – Вып. 5. – С.79.

## РЭЗЮМЭ

Драздова Наталля Іванаўна

**«Комплексаўтварэнне двухвалентных іонаў медзі, цынку, кадмію, свінцу ў прыродных водах і глебах Гомельскай вобласці»**

**Ключавыя словы:** прыродныя воды, глебы, катыёны металаў, формы распаўсюджвання, комплексныя злучэнні, дыяграмы размеркавання, паляраграфія, мадыфікацыя метада.

**Аб'ект даследавання:** прыродныя паверхневыя воды, узоры дзярнова-падзолістых сугліністых, супясчаных і тарфяна-балотных глеб.

**Прадмет даследавання:** хімічны састаў, формы знаходжання асобных элементаў, ацэнка дамінуючых форм у шматкампанентных прыродных аб'ектах.

**Мэта работы:** устанаўленне заканамернасцей комплексаўтварэння і размеркавання форм комплексаў іонаў медзі, цынку, кадмію, свінцу ў паверхневых водах і глебах Гомельскага рэгіёна.

Аснова метадалагічнага падыходу – выкарыстанне інструментальных метадаў аналізу (пераменна-токавай паляраграфіі, фотаметры, патэнцыяметры, тытрыметры, атамна-абсарбцыйнага аналізу) і тэарэтычнага мадэліравання працэсаў комплексаўтварэння.

Мадыфікавана метадыка групавога паляраграфічнага вызначэння медзі, цынку, кадмію, свінцу ў прыродных растворах без папярэдняга раздзялення.

Устаноўлены дамінуючыя формы комплексаў названых іонаў, рады заканамерных зменаў іх утрымання і сезонная дынаміка ў прыродных паверхневых водах.

Упершыню прааналізаваны і абгрунтаваны заканамернасці размеркавання комплексаў названых элементаў, пабудаваны дыяграмы ўтрымання міграцыйных форм іонаў у тыпавых глебах Гомельскага рэгіёна. Устаноўлены рады канкурэнтнага ўзаемадзеяння іонаў медзі, цынку, кадмію, свінцу пры ўтварэнні мінеральных і арганічных комплексаў у глебавых растворах.

Вынікі даследаванняў стварылі магчымасць для далейшага ўстанаўлення карэляцыі паміж утрыманнем комплексных форм элементаў у глебавых растворах і пазнання працэсаў спецыфічнай сорбцыі іонаў.

Распрацаваныя метадычныя падыходы прапануюцца для выкарыстання пры правядзенні комплекснай сістэмы мер, якая забяспечвае атрыманне дакладнай інфармацыі аб утрыманні і формах знаходжання іонаў медзі, цынку, кадмію, свінцу ў прыродных аб'ектах.

## РЕЗЮМЕ

Дроздова Наталья Ивановна

### **«Комплексообразование двухвалентных ионов меди, цинка, кадмия, свинца в природных водах и почвах Гомельской области»**

**Ключевые слова:** природные воды, почвы, катионы металлов, формы распространения, комплексные соединения, диаграммы распределения, полярография, модификация метода.

**Объект исследования** - природные поверхностные воды, образцы дерново-подзолистых супесчаных, суглинистых и торфяно-болотных почв.

**Предмет исследования** - химический состав, формы нахождения отдельных элементов, оценка доминирующих форм в многокомпонентных природных объектах.

**Цель работы** – установление закономерностей комплексообразования и распределения форм комплексов ионов меди, цинка, кадмия, свинца в поверхностных водах и почвах Гомельского региона.

Основа методологического подхода - использование инструментальных методов анализа (переменно-токовой полярографии, фотометрии, потенциометрии, титриметрии, атомно-абсорбционного анализа) и теоретического моделирования процессов комплексообразования.

Модифицирована методика группового полярографического определения меди, цинка, кадмия, свинца в природных растворах без предварительного разделения.

Установлены доминирующие формы комплексов ионов меди, цинка, кадмия, свинца, ряды закономерного изменения их содержания и сезонная динамика в поверхностных природных водах.

Впервые проанализированы и обоснованы закономерности распределения комплексов указанных элементов, построены диаграммы содержания миграционных форм ионов в типовых почвах Гомельского региона. Установлены ряды конкурентного взаимодействия ионов меди, цинка, кадмия, свинца при образовании минеральных и органических комплексов в почвенных растворах.

Результаты исследований создали возможность для дальнейшего установления корреляции между содержанием комплексных форм элементов в почвенных растворах и познания процессов специфической сорбции ионов.

Разработанные методические подходы рекомендуются для использования при проведении комплексной системы мер, обеспечивающей получение достоверной информации о содержании и формах нахождения ионов меди, цинка, кадмия, свинца в природных объектах.

## SUMMARY

Drozdova Natalia Ivanovna

**“Complex formation of bivalent ions of copper, zinc, cadmium, lead in natural water and soil of Gomel region”**

**Key words:** natural waters, soils, metal cations, forms of dispersion, complex formations, dispersion diagrams, polarography, modification of method.

**Object of research:** natural surface waters, samples of soddy podzolic sandy loam, loamy and peat-bog soils.

**Subject of research:** chemical structure, form of locating of single elements, appraising of dominant forms in multi-components of natural objects.

**Aim of research:** determination of mechanism of complex formation and distribution of form of copper, zinc, cadmium, lead ion complexes in natural water and soil of Gomel region.

Principle of methodological approach – usage of instrumental methods of analysis (alternating current polarography, photometry, potentiometry, titrimetry, atomic-absorption analysis) and theoretical modeling of complex formation processes.

Modified methods of group polarographical detection of copper, zinc, cadmium, lead in natural solutions without preliminary separation.

Determined dominated forms of copper, zinc, cadmium, lead ion complexes, arrays of regular modifications of its content and season dynamics in natural surface waters.

First analyzed and were proved regularity of above mentioned complexes distribution, were plotted diagrams of migratory ion forms content in typical soils of Gomel region. Determined arrays of concurrent interaction of copper, zinc, cadmium, lead ions during formation of mineral and organic complexes in soil solutions.

Research of results create potentialities for further determination of correlation between content of element complex forms in soil solutions and knowledge of specific ion sorption processes.

Were developed methodological principles are recommended for using during performing of complex system for reception of reliable information about content and forms of locating of copper, zinc, cadmium and lead ion in natural objects.



Научное издание

*ДРОЗДОВА Наталья Ивановна*

**Комплексообразование двухвалентных ионов меди,  
цинка, кадмия, свинца в природных водах  
и почвах Гомельской области**

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Подписано в печать 12.02.2003 г. Формат бумаги 60x84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.  
Бумага офсетная № 1. Усл. печ. л. 1,16. Тираж 100 экз. Зак. № 451.

Типография БелГУТа, 246022, г. Гомель, ул. Кирова, 34.  
Лицензия ЛШ № 360 от 26.07.99 г.