Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института им. Г.В.Плеханова,
1985, т. 103

УДК 551.193

# ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА НА ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОДЗЕМНЫХ ВОД

В.А.ХОДИНА, В.Н.ШЕМЯКИН, Н.Л.ЗЕЛЕНИНА

Исследования последних лет [3, 4, 6, 7, 9] показывают, что в формировании химического состава подземных вод значительная роль принадлежит органическому веществу. Рассмотрим этот вопрос на примере известных железистых вод Северо-Двинской впадины, выполненной ледниковыми, межледниковыми и морскими четвертичными осадками. Наибольший интерес для нас представляют песчано-глинистые отложения микулинского межледникового горизонта, обогащенные растительными и древесными остатками, линзами аллохтонного торфа. Эти отложения встречаются в речных долинах, на морских побережьях и на междуречьях, выполняя чаще всего котловины в кровле ледниковых отложений московской морены; мощность микулинских отложений изменяется от 1-2 до 50-60 м. Микробиологическое преобразование захороненных растительных остатков способствует обогащению подземных вод растворенными органическими веществами. Так в состав растворенных органических веществ подземных вод долины Северной Двины входят высокомолекулярные гидрофильные вещества гумусовой природы: фульво- и гуминовые кислоты с диапазоном молекулярных масс от $10^3$ до $10^6$, а также низкомолекулярные вещества, что иллюстрируется данными фракционирования подземных вод на сефадексах G-25:

| Молекулярная масса | <75 | 75-116 | 116-180 | 180-6·$10^4$ | >$10^6$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Содержание РОВ[x], % | 18 | 30 | 11 | 21 | 20 |

[x] *Растворенное органическое вещество.*

Основное влияние растворенных органических веществ на формирование химического состава подземных вод заключается в образовании элементоорганических соединений, растворимость которых в зависимости от pH водной среды увеличивается на 2-3 порядка, определяя тем самым их миграционную способность. Значительная роль в этом процессе принадлежит фульватным комплексам металлов, мигрирующим в широком диапазоне величин pH, в отличие от гуминовых, растворимость и миграционная способность которых увеличивается при повышении щелочности среды [1].

Емкость связывания элементов в растворимые элементоорганические соединения зависит от состава растворимых органических веществ, их гете-

рогенности, концентрации, pH водной среды. Разные по молекулярным массам фракции органического вещества обладают различной способностью к комплексообразованию, причем образующиеся комплексы характеризуются неодинаковой миграционной способностью и степенью устойчивости, которые максимальны для наиболее высокомолекулярных фракций. Модельные опыты показали, что содержание железа в железогуминовых соединениях колеблется от 50–150 мг на 1 г гуминовых кислот. Фульвокислоты (ФК) связывают до 250 мг железа на 1 г кислот [1].

Л.Н.Инцкирвели, исследовавшая взаимодействие фульвокислот (молекулярная масса 300) с ионными формами железа при pH = 5, рассчитала значения константы устойчивости фульватов железа: для Fe (II) $(4,7\pm0,2)\cdot10^4$, для Fe (III) $(1,0\pm0,1)\cdot10^7$ [5].

Нами проведены лабораторные эксперименты по взаимодействию водных растворов гумусовых кислот с гидроксидом железа, на основании которых вычислены константы устойчивости железофульватного комплекса при pH = 7. На примере природного объекта – четвертичной толщи Северо-Двинской впадины – рассмотрено содержание и распределение в вертикальном разрезе гумусовых веществ и связанных с ними водорастворимых фульватно-гуматных соединений металлов, что позволило определить миграционный ряд этих соединений в подземных водах.

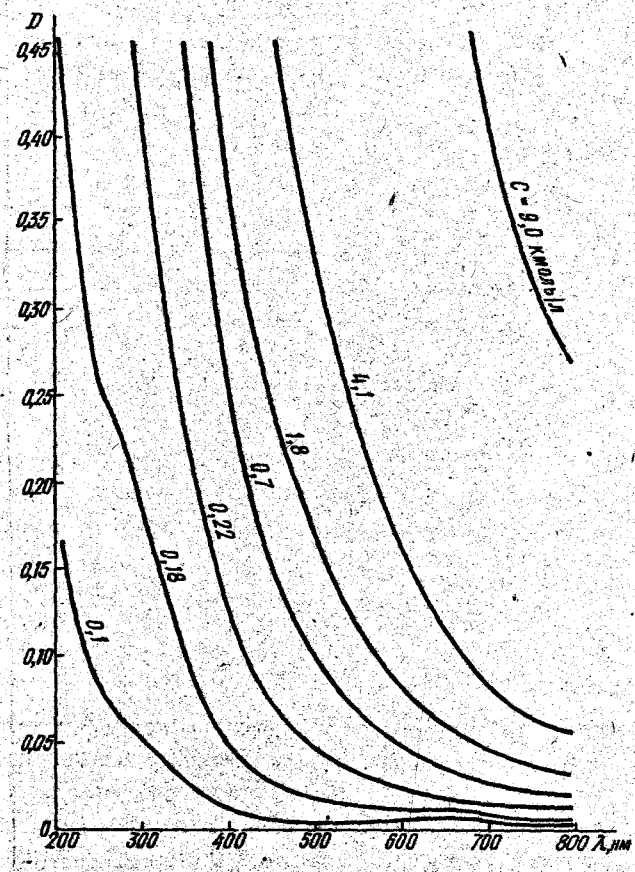



Рис.1. Кривые светопоглощения водных растворов гумусовых кислот
D – оптическая плотность

В лабораторных экспериментах в качестве модельного раствора использовались гумусовые кислоты (молекулярная масса 300), выделенные из торфа. Выделение гумусовых кислот проводили в соответствии с методикой [6], молекулярную массу определяли методом гель-фильтрационной хроматографии [6]. Основным методом контроля процес-

сов комплексообразования являлся спектрофотометрический. Спектры поглощения растворов снимались в диапазоне длин волн 200-800 нм, который выбран потому, что в области 220-380 нм на спектрах растворов проявляются максимумы поглощения, соответствующие фенолгидроксильным группам, определяющим высокую комплексообразующую способность гумусовых кислот [8]. Из исходного препарата (концентрация $C$ = 9 кмоль/л) были приготовлены растворы с концентрациями от 0,1 до 4,1 моль/л. Во всех полученных таким образом растворах замерено pH, а также сняты спектры поглощения при $\lambda$ = 200-800 нм (рис.1). Отметим, что растворы гумусовых кислот не имеют максимума ни в видимой, ни в ультрафиолетовой областях спектра. Затем из каждого раствора были отобраны аликвоты, в которые были внесены равные количества гидроксида железа. Растворы гумусовых кислот с внесенным гидроксидом железа выдерживались в течение суток, после чего были отфильтрованы. В фильтратах зафиксировано уменьшение концентраций гумусовых кислот, а также понижение pH. Можно предложить следующее объяснение: при внесении $Fe(OH)_3$ в растворы гумусовых кислот происходит их адсорбция гидроксидом железа, что вызывает понижение концентрации гумусовых кислот. Содержание железа, присутствующего в фильтратах в форме комплексного соединения, отвечает соотношению [Fe]/[ФК] - от 1:1 до 1:8 (табл.1). Понижение pH фильтрата

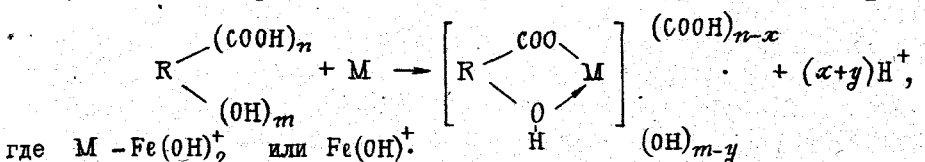
Таблица 1

Результаты эксперимента по взаимодействию гумусовых кислот с гидроксидом железа

| Условия | Номер опыта | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| $C_{[ФК]}$, кмоль/л | 0,023 | 0,060 | 0,087 | 0,109 | 0,320 | 0,420 |
| $C_{[Fe]}$, кмоль/л | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,06 | 0,06 | 0,05 |
| Оптическая плотность при $\lambda$, нм | | | | | | |
| 270 | 0,019 | 0,05 | 0,072 | 0,090 | 0,085 | 0,350 |
| 320 | 0,010 | 0,018 | 0,030 | 0,039 | 0,160 | 0,215 |
| 440 | 0,05 | 0,010 | 0,015 | 0,018 | 0,048 | 0,060 |
| pH | | | | | | |
| исходный раствор | 7,5 | 7,6 | 7,9 | 7,7 | 7,5 | 7,7 |
| после отделения $Fe(OH)_3$ | 6,7 | 6,7 | 6,8 | 6,7 | 6,7 | 6,9 |
| [Fe]:[ФК] | 1:1 | 1:1 | 1:3 | 1:2 | 1:5 | 1:8 |

связано с выделением протонов в раствор при взаимодействии гумусовых кислот с железом, что не противоречит современным представлениям о механизме образования комплексных соединений. Поскольку элементами, вступающими в координационную связь с металлами и заполняющими электронную конфигурацию центрального атома являются азот, кислород, сера, а в состав гумусовых кислот входят углерод, водород, кислород, азот, то следствием процесса об-

разования комплексного соединения железа с гумусовыми кислотами является выделение протонов в раствор, в результате чего снижается pH всей системы. Реакцию комплексообразования можно представить следующим образом [I]:



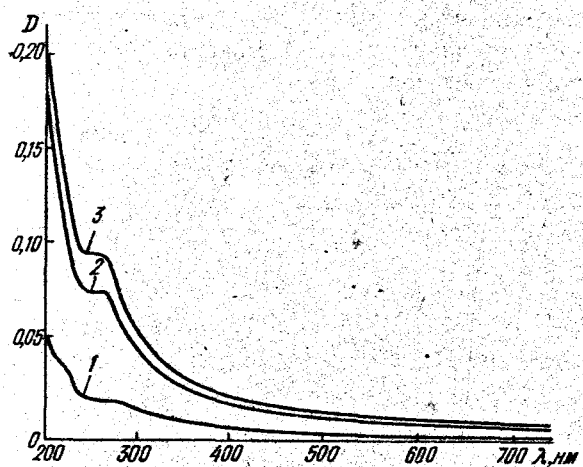
где M – $Fe(OH)_2^+$ или $Fe(OH)^{+}$.

Появление на спектрах растворов максимума поглощения в диапазоне длин волн $\lambda$ = 270 нм (рис.2) связано, по всей видимости, с гидрооксидионами железа, образовавшими комплексные соединения с гумусовыми кислотами и влияющими на фенольные гидроксильные группы, для которых данный диапазон волн является характерным.

Поскольку в нашем случае наблюдается непрерывный рост оптической плотности при увеличении концентрации лиганда (табл.I), то расчет значения константы устойчивости проводили по системам разбавленных растворов, в которых образуются наиболее простые комплексы, диссоциирующие по уравнению [2] $MA \rightleftharpoons M + A$. По первым двум опытам было определено отношение $p = X_2 / X_1$, где $X_1$ и $X_2$ – концентрации железофульватного комплекса в первом и во втором опытах. Значение $p$ соответствует увеличению оптической плотности при переходе от опыта I к опыту 2, т.е. $Д_2 : Д_1 = p$. Концентрация железофульватного комплекса в первом опыте

$$X_1 = C_M (c_2 - p c_1) / p (c_2 - c_1),$$

где $C_M$ – концентрация железа в растворе; $c_1$ и $c_2$ – концентрации лиганда в первом и во втором опытах.




с.2. Кривые светопоглощения водных растворов гумусовых кислот и их комплексов с ионами Fe(III)
– концентрация гумусовых кислот 0,0229 кмоль/л; 2 – 0,087 кмоль/л; 3 – 0,109 кмоль/л

Константа диссоциации $K_{дис} = [Fe][ФК] / [Fe\,ФК]$, отсюда константа устойчивости $K_{уст} = I / K_{дис}$. Значение константы устойчивости железофульватного комплекса рассчитано для первых двух опытов и составляет $K_{уст} = 0{,}3 \cdot 10^5$.

Для выявления степени насыщенности металлами фульватно-гуматных комплексов в природных условиях изучалось содержание и распределение гумусовых кислот и связанных с ними водорастворимых фульватно-гуматных

комплексов элементов (железа, кобальта, никеля, меди, цинка, ванадия, свинца и висмута) по скважинам, заданным в толще четвертичных отложений Северо-Двинской впадины. Геологический разрез скважин представлен алевролито-глинистыми отложениями с прослоями песчаника верхнепротерозойского возраста, на которых залегают моренные отложения московского века, глины микулинского горизонта, среди которых отмечен водоносный горизонт локального распространения, а также флювиогляциальные пески и суглинки валдайского века (рис.3). Выделение гумусовых кислот из пород и определение концентраций органического углерода гумусовых кислот $C_{угл}$ проводилось по методике ВИТРа, которая предусматривает выделение из пород гумусовых кислот посредством 0,1 М раствора пирофосфата натрия. Определение металлов производили количественным спектральным анализом концентратов, полученных из пирофосфатных вытяжек путем соосаждения с сульфидом кадмия. Содержание железа определяли рентгенорадиометрическим методом.

Полученные нами данные указывают на генетическую связь между металлами и органическим углеродом гумусовых кислот. Содержание органического углерода в разрезе четвертичных отложений составляет 20-145 мг на 100 г породы. Наибольшим содержаниям органического углерода соответствуют максимальные концентрации микроэлементов; эти максимумы приурочены к глинистым отложениям (горизонту микулинских глин). Так, при концентрации $C_{угл}$ = 100 мг/100 г породы, содержание цинка составляет 0,199 мг, меди - 0,067 мг, никеля - 4,67 мг на 100 г породы (табл.2). В песчаных водовмещающих прослоях, залегающих среди глин микулинского горизонта, а также в зонах контакта глинистых прослоев с песчаными отложениями, наблюдаются резкие уменьшения содержаний микрокомпонентов. Так, концентрация цинка убывает с 0,199 до 0,099 мг, меди - с 0,133 до 0,0007 мг, ванадия - с 3,33 до 0,07 мг, никеля - с 4,67 до 0,033 мг, кобальта - с 0,333 мг до аналитического нуля. Уменьшение концентраций названных элементов позволяет предположить, что вынос этих элементов в форме фульватно-гуматных соединений подземными водами достаточно интенсивен.

Таблица 2

Коэффициенты подвижности металлоорганических соединений в подземных водах

| Металл | $C_{Me}/C_{угл}$, $10^{-4}$ | | $\lambda_{Me}$ |
|---|---|---|---|
| | в песчаных отложениях | в подземных водах | |
| Цинк | 80 | 200-700 | 2,5-8,8 |
| Медь | 8,0 | 52-59 | 7-10 |
| Ванадий | 119,4 | 0,52 | $4 \cdot 10^{-4}$ |
| Никель | 20,0 | 15 | 0,75 |
| Висмут | 0,085 | - | - |
| Свинец | 11,4 | 0,22 | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| Железо | $16 \cdot 10^{4}$ | $3,1 \cdot 10^{4}$ | 0,2 |

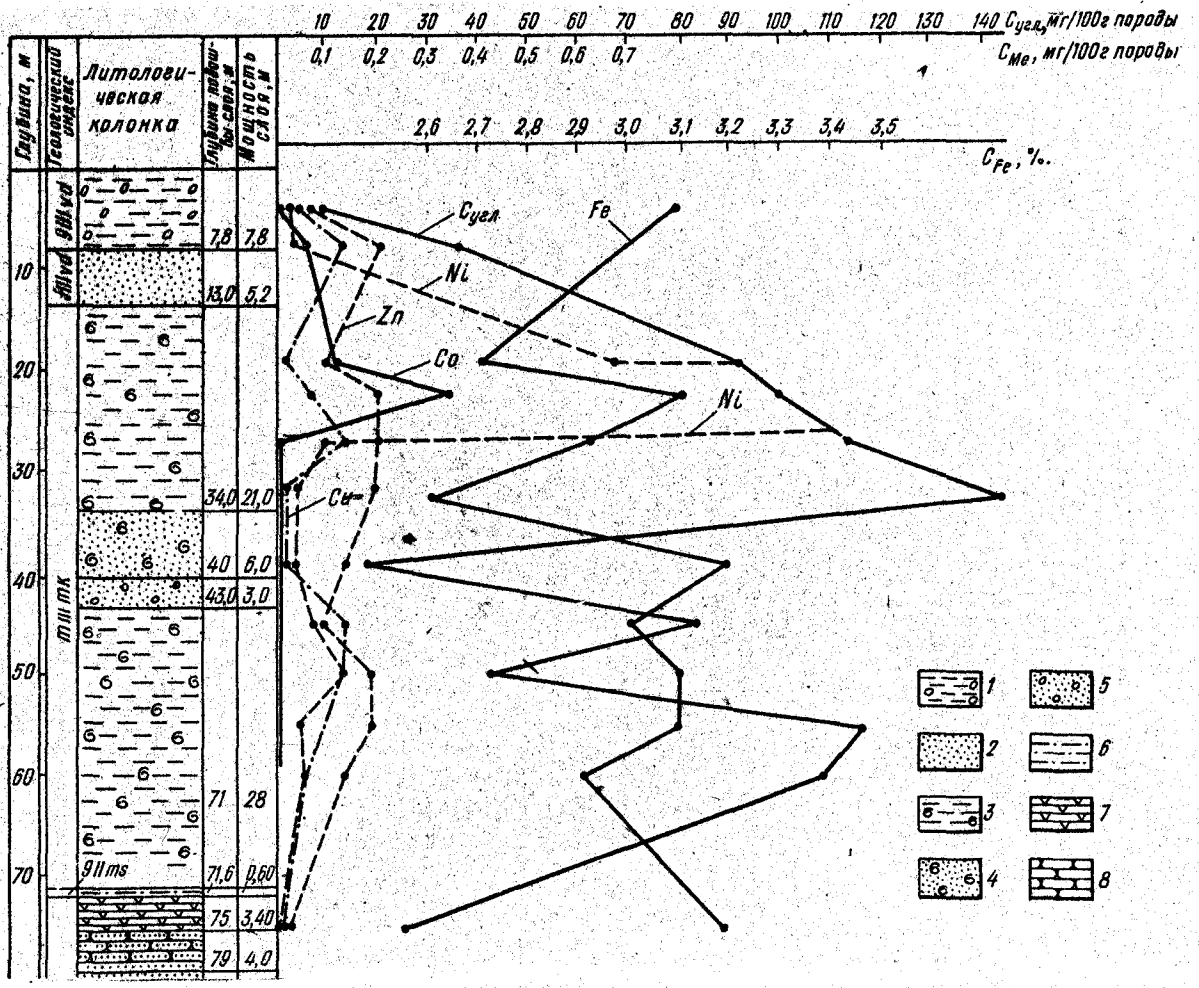



Рис.3. Распределение органического вещества (выраженного через концентрацию органического углерода гумусовых кислот) и связанных в фульватно-гуматные комплексы металлов в толще четвертичных отложений Северо-Двинской впадины

1 – суглинок с гравием и галькой; 2 – песок тонко- и мелкозернистый; 3 и 4 – соответственно глина и мелкозернистый песок с органическими остатками; 5 – песок с гравием и галькой; 6 – глина с включениями гравия и гальки; 7 – глина с обломками алеврита; 8 – алеврит

Геохимическое поведение свинца и висмута иное. Так, содержание свинца увеличивается с 0,007 до 0,0199 мг, а висмута - с аналитического нуля до 0,001 мг, что можно объяснить наличием в подземных водах физико-химических условий, способствующих выходу в твердую фазу продуктов гидролиза этих компонентов и образованию нерастворимых органо-минеральных комплексов. Геохимическое поведение ванадия, кобальта, никеля, меди и цинка очень сходно с железом [10].

На основании отношений концентраций металла к органическому углероду в водовмещающих песчаных отложениях ($C_{Me}/C_{угл} = r_{п}$), залегающих среди глин микулинского горизонта и в подземных водах ($C_{Me}/C_{угл} = r_{в}$) рассчитаны коэффициенты относительной подвижности металлоорганических соединений в подземных водах $\lambda_{Me} = r_{в}/r_{п}$ (табл.2), образующих ряд $Cu > Zn > Ni > Fe > V \geq Pb > Bi$.

## Выводы

1. Распределение и содержание органического углерода гумусовых кислот в толще четвертичных отложений Северо-Двинской впадины неравномерно. Наибольшие его концентрации приурочены к глинам микулинского горизонта.

2. Установлена генетическая связь между содержаниями органического углерода гумусовых кислот и металлов (железа, меди, цинка, никеля, ванадия, свинца и висмута).

3. В результате физико-химического и микробиологического преобразования органического вещества вмещающих пород подземные воды обогащаются растворенными органическими веществами, в частности гумусовыми кислотами, образующими водорастворимые органо-минеральные соединения, устойчивые в широком диапазоне pH.

4. Установлена константа устойчивости фульватных соединений железа в водной среде: примерно $0,3 \cdot 10^{5}$ при pH = 7.

## ЛИТЕРАТУРА


1. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л., Наука, 1980.

2. Бабко А.К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.

3. Варшал Г.М., Кощеева И.Я., Сироткина И.С. и др. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов. - Геохимия, 1979, № 4.

4. Германов А.И., Пантелеев В.М., Швец В.М. Генетические связи органического вещества и микрокомпонентов подземных вод. М., Недра, 1975.

5. Инкирвели Л.Н. Исследование и определение форм железа в природных водах. Автореф. канд. дисс. М., изд. ГЕОХИ АН СССР, 1975.

6. Кирюхин В.К., Швец В.М. Процессы формирования иодных вод. М., Недра, 1980.

7. Крайнов С.Р., Соломин Г.А., Василькова И.В. и др. Геохимические типы железосодержащих подземных вод с околонейтральной реакцией. – Геохимия, 1982, № 3.

8. Найденова О.А. О путях использования УФ спектроскопии для определения природы фенолгидроксильных групп в фульвокислотах. – Зап. Ленинградск. с.-х. ин-та, 1974, т. 237.

9. Труфанов А.И. Формирование железистых подземных вод. М., Наука, 1982.

10. Ферсман А.Е. Геохимические параметры железа. – В кн.: Тр. конф. по генезису руд железа, марганца и алюминия. Л., Изд-во АН СССР, 1937.