

Сорбционное взаимодействие ионов золота и его элементов-спутников с гуминовыми кислотами торфянисто-подзолистых почв

© 2020. В. А. Коршунова¹, инженер, Е. Д. Лодыгин², д. б. н., в. н. с.,
 М. В. Чарыкова¹, д. г.-м. н., профессор, С. Н. Чуков¹, д. б. н., профессор,
¹Санкт-Петербургский государственный университет,
 199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9,
²Институт биологии Коми НЦ УрО РАН,
 167982, Россия, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28,
 e-mail: vera_korshunova@mail.ru, lodigin@ib.komisc.ru

Целью работы является экспериментальное моделирование взаимодействия с гуминовыми кислотами ионов мышьяка, меди, свинца. Актуальность и выбор объектов исследования обусловлены слабой изученностью кинетических характеристик взаимодействия ионов тяжёлых металлов с гуминовыми кислотами. Эти элементы являются, с одной стороны, распространёнными поллютантами, накапливающимися в почвах, подверженных антропогенному воздействию, а с другой стороны – элементами-спутниками золота, которые используются в качестве индикаторов золотого оруденения при геохимических поисках по вторичным ореолам рассеяния. Эксперимент проводился в интервале концентраций растворов от 5 до 100 мкг/см³ и при температуре 298 К. Экспериментально полученные изотермы адсорбции описаны с помощью эмпирического уравнения Фрейндлиха и модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Проведён модельный эксперимент по влиянию ионов Fe³⁺ на сорбцию ионов золота, что актуально при определении форм нахождения золота в рыхлых отложениях в присутствии оксидов и гидроксидов железа. Показано, что увеличение концентрации железа практически не влияет на количество сорбированных ионов золота в исследуемом интервале концентраций.

Ключевые слова: сорбция, гуминовые кислоты, мышьяк, золото, медь, свинец.

Sorption interaction of gold and its pathfinder elements with humic acids of peat-podzolic soils

© 2020. V. A. Korshunova¹ ORCID: 0000-0002-3189-2801, E. D. Lodygin² ORCID: 0000-0002-0675-524X,
 M. V. Charykova¹ ORCID: 0000-0001-8311-0325, S. N. Chukov¹ ORCID: 0000-0002-8425-8804,
¹St.-Petersburg State University,
 7–9, University Embankment, Saint-Petersburg, Russia, 199034,
²Institute of Biology of Komi Science Center of the Ural Branch
 of the Russian Academy of Sciences
 28, Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Russia, 167982,
 e-mail: vera_korshunova@mail.ru, lodigin@ib.komisc.ru

The aim of research is experimental modeling of arsenic, copper, and lead ions interaction with humic acids (HAs). Importance of that study and choice of study subjects is caused by poor knowledge of kinetic properties of heavy metals and humic substances interaction. Those elements are, on the one hand, common pollutants accumulated in soils under anthropogenic impact, and on the other hand – satellite elements for gold deposits, which are used as indicators of gold mineralization in geochemical survey. The experiment was carried out in the range of heavy metals concentrations from 5 to 100 µg/cm³ in solution and at temperature of 298 K. The equilibrium concentrations of the elements were determined by inductively coupled plasma mass spectrometry. The experimental adsorption isotherms are described with the empirical Freundlich equation and the Langmuir monomolecular adsorption model. It was shown that the Langmuir model adequately describes the adsorption isotherms of Cu²⁺ and Pb²⁺ cations in the used concentration range. The sorption equilibrium constant and the limit adsorption were calculated for these elements. The sorption of arsenic is better described with the Freundlich equation. Apparently, it is characterized by complex character of sorption interactions associated with a possible polymolecular adsorption mechanism, as well as with the change of form of arsenic in solution. A simulation experiment of influence of Fe³⁺ ions onto the sorption of gold ions was conducted, which is important for determination of gold's migration forms in soils with presence of iron oxides and hydroxides. It was shown that the increase of iron concentration had almost no effect on the amount of sorbed gold ions in the studied concentration range.

Keywords: sorption, humic acids, arsenic, gold, copper, lead.

Антропогенная деятельность приводит к изменениям в структуре и функциях различных природных комплексов: изменяются темпы и направления миграции химических элементов, перемещаются зоны их накопления и выноса [1–3]. Тяжёлые металлы (ТМ) уже сейчас занимают второе место по степени опасности, уступая лишь пестицидам и заметно опережая такие широко известные загрязнители, как оксиды серы и углерода. Загрязнение ТМ обусловлено их широким применением в сельском хозяйстве и промышленном производстве. В связи с несовершенными системами очистки промышленных отходов и выбросов, ТМ попадают в окружающую природную среду, загрязняя и отравляя её [4]. ТМ относятся к особо токсичным загрязняющим веществам, наблюдения за которыми обязательны во всех средах [5]. По разным причинам окружающая среда оказывается перегруженной соединениями ТМ. Вследствие высокой биологической активности ионов ТМ, они, попадая в почву, включаются в разной степени в биологический круговорот [6]. К настоящему времени накоплено немало данных о связывании ТМ гуминовыми (ГК) и фульвокислотами (ФК) [7, 8]. Существующие модели связывания ионов ТМ основаны на взаимодействии с О- и N-содержащими функциональными группами, приуроченными к ароматическим фрагментам [9, 10]. При этом вопрос об эффективности связывания таких поллютантов остаётся открытым. Слабая изученность кинетических характеристик взаимодействия ионов ТМ с ГК обуславливает актуальность темы и выбор объектов исследования.

Учёт и количественная оценка взаимодействия ионов металлов с ГК необходимы при решении не только экологических, но и целого ряда других задач, связанных с изучением миграции и форм нахождения химических элементов в объектах окружающей среды [11, 12].

Целью работы являлось построение изотерм адсорбции и определение на их основе сорбционной ёмкости гуминовых кислот по отношению к исследуемым элементам, а также оценка характера сорбционных процессов.

Материалы и методы исследований

Экстракцию ГК проводили из воздушно-сухого образца почв путём двукратной экстракции раствором 0,1 моль/дм³ NaOH (соотношение почва раствор 1 : 10). Далее к

щелочному экстракту добавляли насыщенный раствор Na₂SO₄ (20% от объёма экстракта) для коагуляции коллоидных частиц и центрифугировали в течение 1 ч при 12000 об./мин. Гуминовые кислоты осаждали в очищенном экстракте добавлением 10%-ного раствора H₂SO₄, доводя pH раствора до 2. Очистку ГК проводили диализом, затем сушили при температуре 40 °С, растирали в агатовой ступке и просеивали через сито с d = 0,25 мм.

Для изучения сорбции ионов золота, мышьяка, меди и свинца на ГК готовили исходные растворы, содержащие ионы металлов, с концентрациями: 5, 10, 25, 35, 50, 75 и 100 мкг/см³ из растворов государственных стандартных образцов (ГСО), которые разбавляли 1 ммоль/дм³ раствором HNO₃. Величина pH приготовленных растворов была в пределах 3,0–3,1. Исходные ГСО ионов меди и свинца (ГСО 7836-2000 и ГСО 7877-2000) приготовлены на основе растворов HNO₃, а ГСО ионов As³⁺ и Au³⁺ (ГСО 7976-2001 и ГСО 8429-2003) – на основе растворов HCl. Серию из семи стеклянных колб вместимостью 100 см³ с пришлифованными пробками помещали в термостат, в каждую из колб вносили навеску воздушно-сухого препарата ГК 50 мг, добавляли по 25 см³ растворов ТМ с нарастающей концентрацией от 5 до 100 мкг/см³. Растворы перемешивали в течение 1 час на шейкере. После установления адсорбционного равновесия отделяли взвешенные частицы от раствора путём фильтрации через мембранный фильтр «Millipore» с диаметром пор 0,22 μm. Эксперимент проводили при температуре 25 °С в трёхкратной повторности.

Определение равновесных концентраций ионов ТМ в фильтрате проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ELAN 6100 DRC.

Удельную избыточную адсорбцию Гиббса рассчитывали по уравнению:

$$\frac{x}{m} = \frac{(c_0 - c_p) \cdot V}{m},$$

где x/m – количество сорбированных ионов исследуемых элементов на единицу массы ГК, моль/г; c_p – равновесная молярная концентрация ионов в растворе после сорбции, моль/дм³; V – объём раствора, дм³.

Полученные изотермы адсорбции теоретически могут быть описаны на основе двух уравнений:

1) эмпирического уравнения Фрейндлиха, которое обычно используют для

представления среднего участка изотермы адсорбции [13]:

$$x/m = K_{Fr} \cdot c_p^{1/n}$$

или в линейной форме:

$$\lg(x/m) = \lg K_{Fr} + 1/n \cdot \lg c_p,$$

где K_{Fr} – константа Фрейндлиха, которая представляет собой количество адсорбированного вещества при равновесной концентрации, равной единице; $1/n$ – константа, значение которой равно правильной дроби;

2) модельного уравнения мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, описывающего изотерму адсорбции во всем интервале концентраций [9]:

$$x/m = Q_{max} \cdot (K_{sorb} \cdot c_p) / (1 + K_{sorb} \cdot c_p)$$

или в линейной форме:

$$c_p/x/m = 1/(K_{sorb} \cdot Q_{max}) + (1/Q_{max}) \cdot c_p,$$

где K_{sorb} – константа адсорбции, $dm^3/моль$; Q_{max} – максимальная сорбционная ёмкость, $моль/г$.

Результаты и обсуждение

В настоящее время существуют два основных подхода к исследованию взаимодействий ионов металлов с ГК в водной среде. Первый заключается в исследовании взаимодействия

ионов металлов с дисперсиями препаратов ГК [8, 9], в силу их крайне низкой растворимости в воде, или с нативным торфом [14], второй – в исследовании взаимодействия ионов металлов с растворёнными гумусовыми веществами [15]. В нашей работе исследования сорбции ионов меди, свинца, мышьяка и золота на препаратах ГК были осуществлены в рамках первого подхода. Результаты представлены в таблице 1.

При построении изотерм сорбции ионов ТМ (рис.) установлено, что изотермы не выходят на плато. Полученные данные свидетельствуют, что концентрация ионов ТМ в эксперименте (до 100 мкг/дм^3) недостаточна для предельной сорбции.

На основе определения коэффициентов линейной регрессии были рассчитаны параметры уравнения Фрейндлиха в линейной форме и параметры линейной формы уравнения мономолекулярной адсорбции Ленгмюра – константы адсорбции ионов и их предельная адсорбция в расчёте на единицу массы ГК (табл. 2). Более высокие коэффициенты корреляции для последних уравнений позволяют нам утверждать, что модельное уравнение мономолекулярной адсорбции Ленгмюра адекватно описывает изотермы сорбции катионов Cu^{2+} и Pb^{2+} во всей области исследованных концентраций. Этот вариант описания изотермы сорбции имеет преимущество перед уравнением Фрейндлиха, которое применимо для ограниченного интервала концентраций, и, в нашем случае, характеризуется меньшими значениями коэффициентов корреляции.

Таблица 1 / Table 1

Данные по сорбции ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} и As
Data on the sorption of ions Cu^{2+} , Pb^{2+} and As

Равновесная концентрация ионов, ммоль/дм ³ Equilibrium concentration of ions, mmol/dm ³			Количество адсорбированных ионов на единицу массы ГК, ммоль/г The number of adsorbed ions per unit mass of HAs, mmol/g		
Cu^{2+}	Pb^{2+}	As*	Cu^{2+}	Pb^{2+}	As*
0,985	0,387	1,148	0,284	0,583	0,093
0,609	0,273	0,879	0,277	0,527	0,061
0,297	0,164	0,565	0,246	0,431	0,051
0,141	0,098	0,431	0,206	0,330	0,018
0,063	0,058	0,300	0,167	0,237	0,017
0,002	0,014	0,124	0,078	0,075	0,006
0,001	0,004	0,055	0,037	0,024	0,005

Примечание: * – приводятся значения суммарной концентрации ионов As, формы нахождения которого в зависимости от условий эксперимента могут быть различными ($H_2AsO_4^-$, H_3AsO_3 , H_3AsO_4 и др.).

Note: * – values of the total concentration of As ions are given, the forms of which can be different depending on the experimental conditions ($H_2AsO_4^-$, H_3AsO_3 , H_3AsO_4 , etc.).

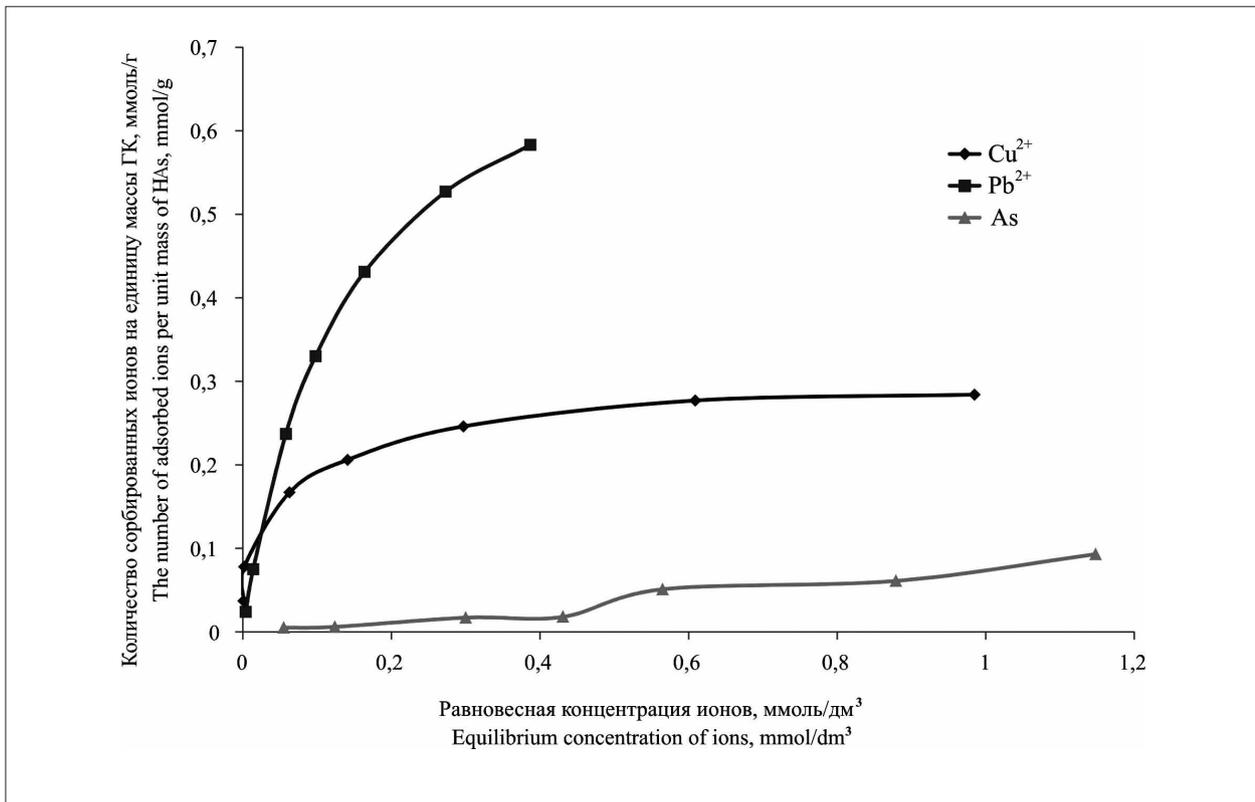


Рис. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} и As на ГК
 Fig. Sorption isotherms of Cu^{2+} , Pb^{2+} and As ions with HAs

Таблица 2 / Table 2

Параметры сорбции ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} и As препаратами ГК и коэффициенты корреляции (r)
 Sorption parameters of Cu^{2+} , Pb^{2+} and As ions with HAs and correlation coefficients (r)

Ион Ion	Параметры уравнения Фрейндлиха Freundlich equation parameters			Параметры уравнения Ленгмюра Langmuir equation parameters		
	K_{Fr}	$1/n$	r	предельная удельная адсорбция, ммоль/г maximum specific adsorption, mmol/g	константа сорбционного равновесия sorption equilibrium constant	r
Cu^{2+}	$(2,14 \pm 0,10) \cdot 10^{-3}$	$0,273 \pm 0,029$	0,973	$0,290 \pm 0,008$	31000 ± 11000	0,998
Pb^{2+}	$(190 \pm 50) \cdot 10^{-3}$	$0,71 \pm 0,05$	0,989	$0,778 \pm 0,006$	7650 ± 90	0,999
As*	$(79 \pm 29) \cdot 10^{-3}$	$1,01 \pm 0,13$	0,963	—**	—	—

Примечание: * – приводятся значения суммарной концентрации ионов As, формы нахождения которого в зависимости от условий эксперимента могут быть различными (H_2AsO_4^- , H_3AsO_3 , H_3AsO_4 и др.); ** – данные отсутствуют.

Note: * – values of the total concentration of As ions are given, the forms of which can be different depending on the experimental conditions (H_2AsO_4^- , H_3AsO_3 , H_3AsO_4 , etc.); ** – no data available.

Кроме того, уравнение Ленгмюра следует из определённой модели адсорбции и в рамках этой модели параметры K_{sorb} и Q_{max} имеют строгий термодинамический смысл – константы сорбционного равновесия и предельной удельной адсорбции. Сорбция мышьяка хуже описывается с помощью этого уравнения, что, по-видимому, указывает на более сложный характер сорбционных взаимодействий,

связанный с возможным полимолекулярным механизмом адсорбции, а также с изменением формы нахождения мышьяка в растворе. В этом случае экспериментальные данные с меньшей погрешностью описываются эмпирическим уравнением Фрейндлиха.

Из таблицы 2 следует, что предельная удельная адсорбция ионов Pb^{2+} статистически достоверно выше, чем ионов Cu^{2+} .

Таблица 3 / Table 3

Данные по сорбции ионов золота и железа из смешанных растворов
Data on the sorption of gold and iron ions from mixed solutions

Равновесная концентрация ионов, ммоль/дм ³ Equilibrium concentration of ions, mmol/dm ³		Количество адсорбированных ионов на единицу массы ГК, ммоль/г The number of adsorbed ions per unit mass of HAs, mmol/g	
Au ³⁺	Fe ³⁺	Au ³⁺	Fe ³⁺
0,080	15,179	0,011	0,003
0,081	20,000	0,011	0,025
0,051	117,679	0,011	0,074
0,056	447,321	0,012	0,106

В природных условиях существенное влияние на миграционные характеристики химических элементов и на их сорбционные свойства оказывают конкурирующие ионы. Этот аспект, в частности, важен для изучения совместной миграции этих элементов в рыхлых отложениях при разрушении коренных пород с образованием вторичных ореолов рассеяния.

Нами был проведён модельный эксперимент по влиянию ионов Fe³⁺ на сорбцию ионов Au³⁺, что актуально при определении форм нахождения золота в рыхлых отложениях в присутствии оксидов и гидроксидов железа. Также, как и в случае мышьяка, здесь сложно однозначно указать формы нахождения химических элементов в растворах, поэтому в таблице приведены суммарные концентрации Au³⁺ и Fe³⁺. Поскольку исходный ГСО для золота приготовлен на основе сильноокислого раствора HCl, ионы золота, очевидно, присутствуют преимущественно в виде хлоридных комплексов, однако относительно состава комплексных ионов – [AuCl₄]⁻, [AuCl₂]⁻, [AuCl_xOH_y]⁻ – в литературе существуют различные мнения [16–18]. Что касается преобладающих форм нахождения Fe³⁺ в равновесных растворах (исходный ГСО 7835-2000), то и здесь возможны различные варианты – в кислой среде это могут быть свободные ионы Fe³⁺ или гидроксокомплексы [FeOH]²⁺ [18], а в присутствии соляной кислоты, входящей в состав ГСО ионы Fe³⁺, могут образоваться также хлоридные комплексы различного состава от [FeCl]²⁺ до [FeCl₄]⁻.

Как видно из таблицы 3, увеличение концентрации ионов Fe³⁺ практически не влияет на количество сорбированных ионов золота в исследуемом интервале концентраций, что свидетельствует о лучшей сорбционной способности ионов золота, которая может быть обусловлена большим ионным радиусом и, как следствие, более сильной поляризацией и способностью притягиваться заряжен-

ной поверхностью молекул ГК. Кроме того, например, сорбция ионов [AuCl₄]⁻ на ГК может сопровождаться реакцией восстановления ионов Au³⁺. Вероятность протекания такой реакции будет определяться соотношением окислительно-восстановительных потенциалов реагирующих веществ. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал для системы [AuCl₄]⁻ + 3e⁻ ↔ Au + 4Cl⁻ составляет 0,99 В [19]. Растворы ГК имеют разброс значений окислительно-восстановительного потенциала в пределах 0,5–0,7 В, что обусловлено их различным составом, степенью гумификации и наличием примесей. Можно сделать вывод, что ГК способны восстанавливать окисленные формы окислительно-восстановительных пар с потенциалом ≥ 0,7 В.

Заключение

Проведённые эксперименты позволили построить изотермы адсорбции и количественно оценить предельную сорбционную ёмкость гуминовых кислот по отношению к ионам мышьяка, меди и свинца. Эти элементы являются, с одной стороны, распространёнными токсикантами, накапливающимися в почвах, подверженных антропогенному воздействию, а с другой стороны – элементами-спутниками золота, которые используются в качестве индикаторов золотого оруденения при геохимических методах поисков по вторичным ореолам рассеяния в почвенных горизонтах. Установлено, что увеличение концентрации ионов Fe³⁺ практически не влияет на количество сорбированных ионов золота в исследуемом интервале концентраций, что свидетельствует о лучшей сорбционной способности ионов золота. Показано, что ГК способны восстанавливать окисленные формы ионов Au³⁺.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-05-00866). При вы-

полнении работы использовалось оборудование Ресурсного центра СПбГУ «Геомодель».

References

1. Il'in V.B., Syso A.I., Baidina N.L., Konarbaeva G.A., Cherevko A.S. Background concentrations of heavy metals in soils of southern Western Siberia // *Eurasian Soil Science*. 2005. V. 36. No. 5. P. 494–500.
2. Beznosikov V.A., Lodygin E.D., Kondratenok B.M. Assessment of background concentrations of heavy metals in soils of the northeastern part of European Russia // *Eurasian Soil Science*. 2007. V. 40. No. 9. P. 949–955. doi: 10.1134/S1064229307090049
3. Beznosikov V.A., Lodygin E.D., Chukov S.N. Landscape-geochemical assessment of the background metal content in the soil of the taiga zone // *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Seriya 3: Biologiya*. 2010. No. 2. P. 114–128 (in Russian).
4. Vodyanitskii Y.N., Plekhanova I.O. Biogeochemistry of heavy metals in contaminated excessively moistened soils (analytical review) // *Eurasian Soil Science*. 2014. V. 47. No. 3. P. 153–161. doi: 10.1134/S1064229314030090
5. SanPiN 2.1.7.1287-03. Sanitary and epidemiological requirements for soil quality. Moskva: Federalnyy tsentr gossanepidnadzora Minzdrava Rossii, 2004. 16 p. (in Russian).
6. Golovko T.K., Shelyakin M.A., Zakhochiy I.G., Tabalenkova G.N., Pystina T.N. The response of lichens to the environmental pollution under the bauxite mining in the taiga zone // *Theoretical and Applied Ecology*. 2018. No. 2. P. 44–53 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4304-2018-2-044/2-053/1
7. Gezici O., Kara H., Ayar A., Topkafa M. Sorption behavior of Cu(II) ions on insolubilized humic acid under acidic conditions: An application of Scatchard plot analysis in evaluating the pH dependence of specific and nonspecific bindings // *Separation and Purification Technology*. 2007. V. 55. P. 132–139. doi: 10.1016/j.seppur.2006.11.012
8. Vasilevich R.S., Beznosikov V.A., Lodygin E.D., Kondratenok B.M. Complexation of mercury(II) ions with humic acids in tundra soils // *Eurasian Soil Science*. 2014. V. 47. No. 3. P. 162–172. doi: 10.1134/S1064229314030089
9. Ying L., Qinyan Y., Baoyu G., Qian L., Chunling L. Adsorption thermodynamic and kinetic studies of dissolved chromium onto humic acids // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2008. V. 65. P. 25–29. doi: 10.1016/j.col-surf.2008.02.014
10. Lodygin E.D., Beznosikov V.A. The molecular structure and elemental composition of humic substances from Albeluvisols // *Chemistry and Ecology*. 2010. V. 26. No. 4. P. 87–95. doi: 10.1080/02757540.2010.497759
11. Korshunova V.A., Sergeev A.V., Charykova M.V. Movable forms of finding gold and satellite elements in the secondary halos of dispersion of the New Pesky gold ore manifestation (South Karelia) // *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Nauki o Zemle*. 2017. V. 62. No. 1. P. 45–62 (in Russian).
12. Korshunova V.A., Charykova M.V. Metal-organic forms of gold and satellite elements in podzolic soils in the territory of the gold deposit New Peski (South Karelia) // *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta. Nauki o Zemle*. 2018. V. 63. No. 1. P. 22–35 (in Russian).
13. Ashley J.T.F. Adsorption of Cu(II) and Zn(II) by estuarine, riverine and terrestrial humic acids // *Chemosphere*. 1996. V. 33. No. 11. P. 2175–2187. doi: 10.1016/0045-6535(96)00324-4
14. Smith E.J., Rey-Castro C., Longworth H., Lofts S., Lawlor A.J., Tipping E. Cation binding by acid-washed peat, interpreted with Humic Ion-Binding Model VI-FD // *European Journal of Soil Science*. 2004. V. 55. No. 3. P. 433–447. doi: 10.1111/j.1365-2389.2004.00607.x
15. Mou J., Shi W., Li C., Wang G. Complexation and sorption studies of Co(II) with -alumina-bound ulvic acid: Effect of pH, ionic strength, ulvic acid and alumina concentration // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2012. V. 291. No. 3. P. 1099–1104. doi: 10.1007/s10967-011-1567-z
16. Tosiani T. Low temperature Au – humic acid interaction experiments: implication for Au transport in surface conditions // *Miner. Magazine*. 1998. V. 62 A. P. 1531–1532.
17. Ran Y., Jiamo F., Rate A.W., Gilkes R.J. Adsorption of Au(I, III) complexes on Fe, Mn oxides and humic acid // *Chemical Geology*. 2002. V. 185. P. 33–49.
18. *Chemist Handbook*. V. 3 / Ed. B.P. Nikolskiy. Moskva-Leningrad: Khimiya, 1965. 1005 p.
19. Lurie Yu.Yu. *Handbook of Analytical Chemistry*. Moskva: Khimiya, 1971. 456 p. (in Russian).