

ГУМУСОВЫЕ КИСЛОТЫ КАК ГЛАВНЫЕ ПРИРОДНЫЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА

- Гумусовые кислоты – важнейшие природные комплексообразующие вещества. Они присутствуют в водах, почвах, донных осадках – всюду, где происходят процессы биотрансформации органических остатков. Гумусовые кислоты образуют прочные соединения с ионами металлов, чем определяется их глобальная геохимическая роль.
- Различающиеся по растворимости группы гумусовых кислот – фульвокислоты и гуминовые кислоты – выполняют противоположные геохимические функции. Фульвокислоты повышают миграционную способность элементов в земной коре, а гуминовые кислоты представляют собой мощный геохимический барьер.
- Взаимодействие с гумусовыми кислотами – начальный шаг в цепочке процессов, ведущих к аккумуляции благородных металлов в углеродистых породах и формированию рудных месторождений.

«Живое вещество» и его роль в биосфере

Представление о неразрывной связи живой и косной материи возникло в глубокой древности, оно стало основой философских учений алхимиков, питало творчество поэтов. Еще тысячу лет назад Омар Хайям писал:

Я видел на нашем базаре вчера
Топтавшего глину ногой гончара,
И слышал я глины печальный упрек:
«Была гончаром я. О, как ты жесток.
До нас, как и ныне, сменялись и зори и ночи.
И небо, как ныне, свершало свой круг вековой,
Ступай осторожней на пыльную землю ногой.
Ты топчешь не пыль, а прелестной красавицы очи.

Согласно В. И. Вернадскому, «живые организмы являются функцией биосферы и теснейшим образом материально и энергетически с ней связаны, являются огромной геологической силой, ее определяющей». Положение об общепланетарной геологической роли живого вещества (совокупности всех организмов) – ключевое звено учения В. И. Вернадского о биосфере.

Живое вещество и продукты его деструкции выполняют многочисленные геохимические функции: концентрирование химических элементов в живых организмах, разрушение горных пород, рассеивание элементов в земной коре, концентрирование элементов органическим веществом сланцев, углей, нефтей.

Значение работ по исследованию природных органических веществ связано и с тем, что в современную эпоху резко выросло содержание токсикантов в почвах и поверхностных водах, откуда они поступают в корни растений и организмы животных. Концентрация загрязнителей, формы их присутствия в водных растворах, доступность для организмов и миграционная способность непосредственно связаны с кислотностью среды и содержанием органического вещества.

Зная особенности взаимодействия минеральных элементов с природным органическим веществом, можно понять механизмы миграции и накопления загрязняющих и рудных элементов в биосфере и повысить достоверность определения концентрации токсикантов в объектах окружающей среды.

В то же время из-за огромной сложности природных систем, глобального характера процессов с участием живого вещества очень трудно получать достоверную количественную информацию. Не удивительно, что исследование химических форм элементов в присутствии живого вещества и продуктов его деструкции потребовало усилий целой плеяды отечественных и зарубежных ученых: А. П. Виноградова, Р. Дж. Гиббса, Д. С. Гэмбла, М. М. Кононовой, П. Н. Линника, Б. И. Набиванца, Д. С. Орлова, М. Шнитцера и многих других. Особо следует отметить вклад Г. М. Варшал, ее учеников и сотрудников, в чьих пионерских работах получена развернутая информация о содержании в природных объектах и свойствах органических соединений, способных реагировать с ионами металлов, о механизмах и продуктах таких реакций.

В настоящее время доступна развернутая информация о составе и строении природных органических веществ, поняты основные черты их взаимодействия с ионами металлов, найдены надежные количественные характеристики этих процессов, разработаны способы прогнозирования миграции биометаллов, рудных и загрязняющих элементов в водах и почвах.

Важнейший класс природных органических веществ, ответственных за связывание ионов металлов, – гумусовые кислоты. Обсудим кратко их свойства и источники поступления в биосферу.

Круговорот углерода и процесс гумификации. Взаимодействие гумусовых кислот с ионами металлов

Биомасса живущих на Земле организмов достигает 2.4×10^{12} т [1]. Ежегодная продукция живого вещества составляет примерно 10 % от его массы, т. е. 2.4×10^{11} т и, как полагают, остается неизменной в течение последнего миллиарда лет. За это время в биосфере синтезировано живое вещество массой 2.4×10^{11} т/год $\times 10^9$ лет = 2.4×10^{20} т. С другой стороны, масса земной коры равняется примерно 2×10^{19} т, т. е. на порядок меньше общей массы существовавших когда бы то ни было организмов. Эти численные оценки

ведут к двум важным выводам. Во-первых, земная кора в ее нынешнем виде сформировалась под активным влиянием живых организмов. Во-вторых, вещество, входившее в состав организмов, после их смерти не покидает, в основном, пределов биосферы, а после соответствующих трансформаций со временем вновь попадает в состав организмов. В экологии известен «закон бережливости», образную формулировку которого дал В. И. Вернадский: «Атомы, вошедшие в какую-нибудь форму живого вещества, захваченные единичным жизненным вихрем, с трудом возвращаются, а может быть и не возвращаются назад, в косную материю биосферы». «Закон бережливости» – выражение того факта, что химические элементы (реже химические соединения) в биосфере участвуют в непрерывных биотических круговоротах вещества.

Важнейший биоэлемент – углерод, круговорот которого (рис. 1) начинается с фиксации углекислого газа растениями в процессе фотосинтеза (на суше около 60 млрд. т углерода в год) [1]. Часть углерода (48 млрд. т) сразу же возвращается в атмосферу в виде углекислого газа в процессе дыхания, еще около 1 млрд. т углерода переходит, благодаря реакциям углекислого газа с горными породами, в литосферу [1]. Какова же судьба оставшихся 10 млрд. т углерода? Растительный опад, продукты метаболизма и останки животных становятся пищей для разнообразных организмов, обитающих в почве. Одна часть отмершей биоты (50–75%) минерализуется, а другая (25–50%) подвергается биохимическим ферментативным процессам разложения и окисления – гумифицируется [2]. В ходе гумификации происходит синтез сложных органических соединений, в почве накапливается гумус, «природное тело, образующееся в природе везде, где только растительные и животные останки подвергаются разложению» [3]. В гумусе доминируют вещества кислотной природы – гумусовые кислоты (рис. 2). В среднем на каждый квадратный километр поверхности суши ежегодно поступает 33–168 т гумусовых кислот [4].

Процесс гумификации происходит и в Мировом океане: при продукции биомассы ~45 млрд. т около 10% от этого количества поступает в виде планктонного гумуса в фазу раствора и во взвесь океанических вод, а в океанические и морские осадки попадает ежегодно до 50 млн. т гумусовых кислот [4].

Со временем гумусовые вещества преобразуются, окисляясь, в конечном итоге, до углекислого газа и воды. Вместе с тем это процесс весьма длительный, вещества гумусовой природы демонстрируют высокую устойчивость к биохимической и термической деструкции. Гумусовые вещества в растворах не претерпевают заметных изменений в течение нескольких лет, а микроорганизмам требуется больше месяца, чтобы уменьшить вдвое их концентрацию [5].

Даже в жестких гидротермальных условиях – при нагревании до 200 °С – за 10 дней разложению подвергается максимум 90% исходного количества гумусовых веществ [6]. Как результат, они способны довольно долго сохраняться и накапливаться в естественных условиях. Так, данные радиоуглеродного анализа, свидетельствуют, что возраст гумусовых кислот в почвах колеблется от 500 до 5000 лет, а во взвешях речных осадков – от 1500 до 6500 лет [7], а их доля в органическом веществе почв и поверхностных вод составляет 60–90%.

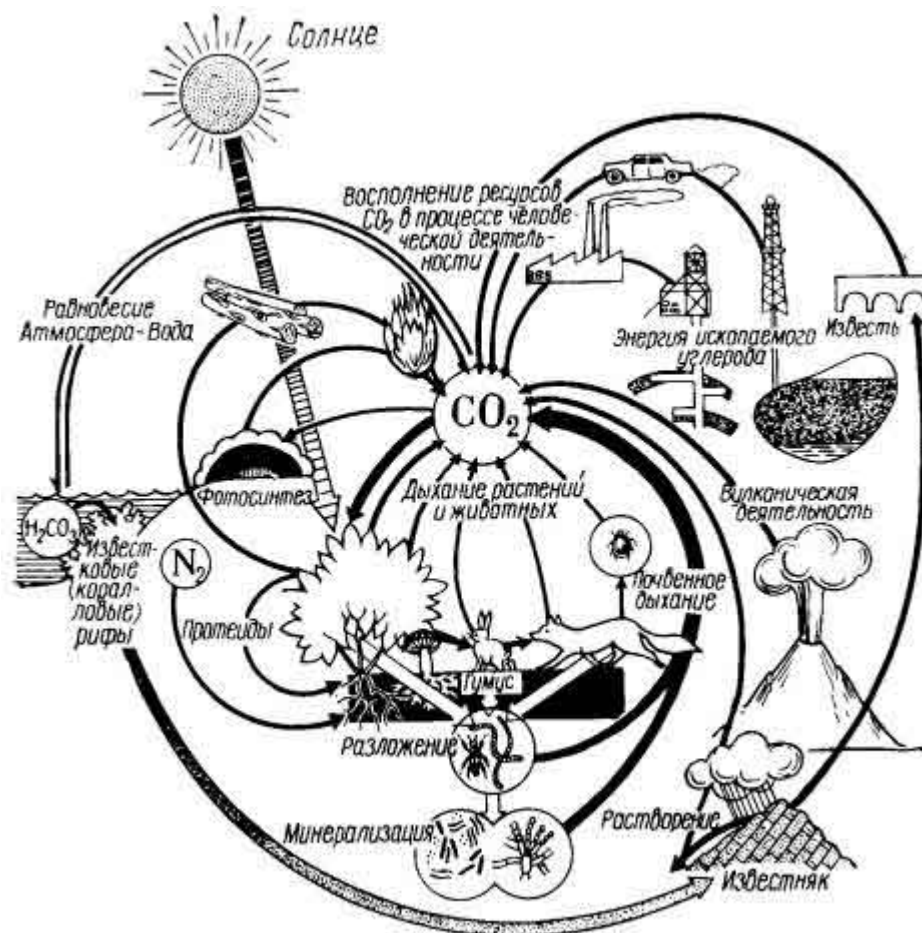


Рис.1. Круговорот углерода

Важно отметить, что путь преобразования отмершей биоты – минерализация или гумификация – зависит преимущественно от почвенно-климатических условий. В теплом и влажном климате процессы окисления происходят очень быстро и почти весь растительный опад минерализуется, а гумус в почве не накапливается. В холодном климате трансформация опада замедлена, да и количество его невелико, и содержание гумуса в почве мало. Оптимальные условия для гумификации и сохранения гумусовых веществ в почвах – умеренный климат без переувлажнения. Именно таковы климатические условия Украины, почвы которой наиболее богаты гумусом.

- Гумификация – процесс, который происходит всюду, где есть органические остатки и микроорганизмы;
- ежегодная продукция гумусовых кислот достигает миллиардов тонн;
- гумусовые кислоты в высоких концентрациях присутствуют в природных водах и почвах.

Итак, одна из причин, по которой химики пристально изучают эти вещества, – их вездесущность.

Но не только астрономическая масса гумусовых кислот, образующихся на суше и в Мировом океане, определяет их уникальную роль в геохимических процессах. Природные системы, в частности, природные воды – сложнейшие многокомпонентные системы. В них

происходят разнообразные физико-химические процессы (гидролиз, образование комплексных соединений, коллоидо- и осадкообразование, сорбция, фотохимическое и химическое окисление и др.), сосуществуют одновременно несколько химических форм для каждого из элементов. Эти формы отличаются по токсичности, миграционной способности, поведению в условиях очистки вод. Какие из форм – токсичные или нетоксичные, лабильные или неподвижные – будут доминировать в тех или иных условиях, зависит от взаимодействия минеральных компонентов с гумусовыми кислотами.

Роль гумусовых кислот определяется особенностями их химического строения. В результате гумификации в молекулах гумусовых кислот появляются группировки, обладающие свойствами слабых кислот. Эти группы диссоциируют, давая ионы водорода и отрицательно заряженные ионы (анионы). Анионы же, реагируя с положительно заряженными ионами металлов, образуют особый тип веществ – координационные соединения (другое название – комплексы), причем комплексы большинства металлов с гумусовыми кислотами отличаются высокой прочностью.

- В присутствии гумусовых кислот концентрация ионов металлов, существующих в виде комплексов, намного превышает концентрацию свободных ионов, и без учета комплексообразующей роли гумусовых кислот невозможно понять процессы, происходящие в природных системах.

В процессах комплексообразования проявляется противоположная геохимическая роль различных фракций гумусовых кислот.

По сумме признаков – элементному составу, растворимости и диапазону молекулярных масс – выделяют две совокупности гумусовых кислот: растворимые фульвокислоты и гуминовые кислоты, растворимые только в щелочных растворах.

При промывании почв атмосферными осадками фульвокислоты выносятся в реки. В природных водах их содержание на три-пять порядков превышает концентрацию микрокомпонентов и приближается к концентрации неорганических макрокомпонентов (ионов калия, натрия, магния, кальция, хлорид-, сульфат-, карбонат-ионов и др.). В водах большинство металлов находится в форме фульватных комплексов, растворимость которых на один-три выше растворимости соответствующих гидроксидов. Поскольку в земной коре подвижны именно растворимые соединения, приходится заключить:

- миграционная способность элементов в природных водах в результате комплексообразования с фульвокислотами резко увеличивается.

В противоположность фульвокислотам гуминовые кислоты растворимы только в сильно щелочных растворах. В природных системах такие условия не встречаются, и гуминовые кислоты ведут себя как комплексообразующие сорбенты, удерживая и концентрируя элементы в почвах, взвесах вод, донных отложениях, углеродистых породах. Изучение препаратов гуминовых кислот, выделенных из столь разных источников, как торфоразработки Подмосковья и Тверской области, морские осадки шельфа Амазонки,

тихоокеанского шельфа Перу, побережья Карского моря и Калифорнийского залива, показало удивительное сходство их свойств.

- Гуминовые кислоты обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам загрязняющих и рудных элементов, а также изотопных носителей долгоживущих радионуклидов: 1 г гуминовых кислот сорбирует 30 мг цезия, 18 мг стронция, 18 мг меди, 60–150 мг свинца, 80 мг хрома, 300 мг ртути, 300–600 мг золота, 85–100 мг палладия.
- Гуминовые кислоты – эффективный геохимический барьер, ограничивающий подвижность ионов металлов.
- Миграционная способность элементов в конкретных ландшафтных условиях зависит от состава гумусовых кислот почв и вод и во многом определяется конкуренцией процессов комплексообразования ионов металлов с фульво- и гуминовыми кислотами.

Представление о противоположных функциях разных фракций гумусовых кислот помогает понять особенности миграции элементов.

Например, общеизвестно накопление свинца в зонах движения автотранспорта. Исследование же почв Санкт-Петербурга привело к парадоксальному, на первый взгляд, результату. Оказалось, что наибольшие концентрации свинца характерны не для районов с интенсивным движением транспорта, а для садов и парков в старой части города. Если же учесть, что именно в почвах садов и парков максимально содержание гумусовых веществ, а почвы промышленных районов ими обеднены, то парадокс легко разрешается. Из почв, обедненных гумусом, ионы свинца легко вымываются атмосферными осадками и переносятся к почвам, богатым гумусовыми веществами. Там свинец, образуя нерастворимые комплексы с гуминовыми кислотами, и задерживается. Вероятно, накопление свинца в садах и парках характерно не только для Санкт-Петербурга, но и для других местностей, где перенос свободных ионов свинца промывными водами встречает такой геохимический барьер, как почвы с высоким содержанием гумуса.

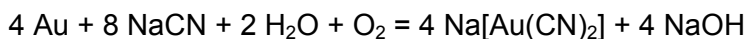
Вывод о противоположном действии гуминовых и фульвокислот нашел подтверждение и при исследовании форм нахождения радионуклидов, образовавшихся во время катастрофы на Чернобыльской АЭС [8]. Высокую радиоактивность наблюдали лишь в пробах природных вод высокой цветности, т.е. с большими содержаниями фульвокислот. При фазовом химическом анализе почв района Чернобыля показано, что основная доля радионуклидов связана с труднорастворимыми фракциями, прежде всего с гуминовыми кислотами почвы.

- В условиях Украины и Белоруссии тенденция к удерживанию радионуклидов в почвах значительно сильнее, чем тенденция к их рассеянию поверхностными водами.

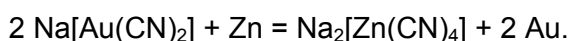
Взаимодействие с гумусовыми кислотами как первая стадия процесса аккумуляции золота и элементов платиновой группы углеродистыми породами

Металлы, удерживаемые гумусом, вместе с ним вовлекаются в процессы дальнейшей биохимической трансформации, способные привести к образованию обогащенных металлами углеродсодержащих пород. В последние годы в мире активизировалось исследование процессов образования таких пород. Стимулом для этих исследований, связанных с поиском новых видов сырья для производства благородных металлов, стали существенные перемены на мировом рынке благородных металлов: значительный рост мирового потребления при снижении объемов добычи в России. Россия, занимающая третье место в мире по разведанным запасам золота, вследствие социально-экономического кризиса сократила его производство со 161,8 т в 1991 г. до 100 т в 1997 г. (с 1998 г. данные не публикуются). Занимая, вместе с ЮАР, прочное лидирующее место на мировом рынке платиновых металлов (25% мирового производства платины, 65% – палладия, 37% родия), Россия уменьшила и их производство. Вместе с тем в мире наблюдается устойчивый рост спроса на благородные металлы, в среднем на 10% в год. Анализ рынка платины показывает, что из 162 т, произведенных в мире в 1997 г., 28% использовано для производства автокатализаторов, 41% – в ювелирной промышленности, 25% – в химической и нефтехимической промышленности, электронной технике и других отраслях промышленности и медицине, 8% – для вложения капитала. Использование палладия как эффективного катализатора доокисления автомобильных выбросов вызвало рост его потребления в промышленности с 1987 г. по 1997 г. почти в 10 раз, а цена на палладий превысила цену не только на золото, но и на платину.

В настоящее время до 80% благородных металлов добывается из россыпных месторождений, содержащих свободные металлы. Например, цианидная технология извлечения золота основана на переводе металла в раствор окислением кислородом воздуха в присутствии цианида натрия:



и последующем выделении свободного золота действием металлического цинка:



Вместе с тем поскольку доля россыпных месторождений составляет лишь 25% прогнозируемых запасов, остро встал вопрос об изменении структуры сырьевой базы золота и платиновых металлов и вовлечении в производство нетрадиционных месторождений, прежде всего углеродсодержащих пород (например, черных сланцев¹). Именно с такими породами связаны крупнейшие золоторудные месторождения: Карлин (США), Витватерсранд (ЮАР), Мурунтау (Узбекистан), Бакырчак (Казахстан), Кумтор (Киргизия), Сухой Лог (Иркутская обл.), Наталка (Магаданская обл.). В углеродистых породах обнаружены ураганные концентрации благородных металлов. Так, на отдельных участках месторождений Сухой Лог, Наталка, Мурунтау содержание золота в породах достигает 26 г на тонну, платины – 2 г; углистые сланцы руд медного месторождения Любин-Серашовице (Польша) содержат до 340 г платины и 1000 г палладия на тонну!

Естественно, возникает вопрос о происхождении такого рода месторождений и о том, в каких формах находятся благородные металлы в породах. Для образования месторождения необходимо, чтобы металл был доставлен к месту формирования

месторождения, осажден и прочно закреплен там. Известно, что металлическое золото фульвокислотами в раствор не переводится, но, если золото находится в коллоидно-дисперсном состоянии, оно способно сорбировать кислород, переходить в окисленную форму и образовывать прочные фульватные комплексы, легко мигрирующие в поверхностных водах. При переносе металлов в виде органо-минеральных комплексов органическое вещество выполняет, по терминологии В. И. Вернадского, транспортную функцию. Миграция элемента сменяется концентрированием, если происходит осаждение (например, при резком повышении солености воды в эстуариях рек) или разрушение (скажем, в зонах повышенной температуры) органо-минеральных соединений. С осаждением органического вещества процессы его трансформации не прекращаются: фульвокислоты, как первичный продукт биодеструкции органических остатков, сменяются гуминовыми кислотами, которые претерпевают дальнейшие процессы метаморфизма. По мере преобразования гумусового вещества число кислородсодержащих групп уменьшается, а структура углеродистых веществ становится более совершенной. Вместе с тем углеродистое вещество сохраняет способность удерживать катионы металлов в виде комплексов до тех пор, пока в его составе сохраняются кислородсодержащие функциональные группы.

- Основная черта процессов растворения, переноса и концентрирования благородных металлов органическим веществом – комплексообразование ионов металлов с кислородсодержащими группами веществ гумусовой природы и продуктами их метаморфизма.

Следует заметить, что прочное удерживание благородных металлов углеродными породами, в состав которых входят кислородсодержащие группы, имеет весьма негативные последствия для аналитической химии благородных металлов и традиционной технологии их извлечения. В крупномасштабном межлабораторном эксперименте, проведенном в России, различие найденных содержаний благородных металлов в углеродсодержащих породах достигало двух-четырёх порядков [9]. При извлечении золота по цианидной технологии из пород месторождения Карлин (США), где более 50% золота связано в комплексы, потери достигали 80% [10]. Это связано с тем, что окисленное золото, химически связанное с углеродистой матрицей, при этой процедуре в раствор не переходит. Разрушение химической связи дополнительной обработкой пород щелочами или озонированием повысило степень извлечения золота до 80–90%.

Перспективы дальнейших исследований

Достигнутый прогресс в понимании геохимической роли гумусовых кислот позволяет ставить новые, все более сложные научные задачи. Международное общество гумусовых веществ (International Humic Substances Society), отмечающее в 2002 году двадцатилетний юбилей, выделяет, в частности, следующие.

- Создание стандартных образцов гумусовых кислот. Они необходимы потому, что коммерческие препараты, предоставляемые в настоящее время корпорацией

Сигма-Олдрич, содержат слишком большие концентрации металлов, а общепринятые процедуры выделения и обеззоливания гумусовых кислот все еще отсутствуют.

- Разработка более совершенных методов описания комплексообразующих свойств гумусовых кислот с учетом экстраординарной сложности их химического состава.
- Детальное изучение процессов и долгосрочное прогнозирование процессов связывания антропогенных загрязнителей гумусовыми веществами при особом внимании проблеме удерживания токсикантов в природных многокомпонентных системах.
- Совершенствование геохимических методов поиска рудных месторождений благородных металлов.

Достойное место в предстоящих исследованиях могут занять и химики Украины. Хорошо известен их вклад в развитие химии платиновых металлов (признанная в этой области научная школа успешно развивается в Институте общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины), в исследование форм миграции металлов в поверхностных водах (П. Н. Линник, Б. И. Набиванец), в изучение форм влияния гумусовых веществ на результаты химических анализов (В. П. Антонович, А. Б. Бланк). Существует, правда, обстоятельство, затрудняющее равноправное участие украинских ученых в международном разделении труда: не сокращается разрыв между потребностью в сложных, высокочувствительных (и дорогих) экспериментальных методах и возможностями имеющегося оборудования, постепенно стареющего морально и физически. Будем надеяться, что по мере выхода Украины из экономического кризиса приоритет, который в общественном сознании принадлежит пока сиюминутным кризисам и проблемам, сменится осознанием опасности долговременных рисков для окружающей среды. В результате будут найдены средства для развертывания крайне необходимых работ по фундаментальным и прикладным аспектам химии гумусовых веществ.

Литература

1. Сытник К. М., Брайон А. В., Гордецкий А. В. Биосфера. Экология. Охрана природы. / Под ред. акад. АН УССР К. М. Сытника. – К.: Наукова думка, 1987.
2. Кононова М. М. Органическое вещество почвы. Его природа, свойства и методы изучения. – М.: Изд-во АН СССР, 1980.
3. Ваксман С. А. Гумус. Происхождение, химический состав и значение его в природе. – М.: Сельхозгиз, 1937.
4. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Кошечева И. Я. и др. // Аналитическая химия редких элементов. – М.: Наука, 1988. – С. 112-146.
5. Банникова Л. А. Органическое вещество в гидротермальном рудообразовании. – М.: Наука, 1990.
6. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Баранова Н. Н. // Геохимия. – 1984. – № 2. – С. 279-283.
7. Герасимов И. П., Чичагова С. А. // Почвоведение. – 1971. – № 10. – С. 3?11.
8. Варшал Г. М., Кошечева И. Я., Велюханова Т. К. и др. // XVII Всесоюзн. Чугаевское совещ. по химии комплексных соед. Ч. 4. – Минск, 1990. – С. 685.

9. Курский А. Н., Мандругин А. В. // Межд. симп. «Углеродсодержащие формации в геологической истории». – Петрозаводск, 1998. – С. 120-121.
 10. Варшал Г. М., Велюханова Т. К., Корочанцев А. В. и др. // Наука – производству. – 1998. – № 12 (14). – С. 42-46.
-

1. Черные сланцы — осадочные горные породы, обогащенные органическим веществом планктонного или растительного происхождения