

**КАСКАДНАЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ  
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С НАНОМОЛЕКУЛАМИ  
РОВ ПРИРОДНЫХ ВОД**

**Лапицкий С.А., Алехин Ю.В., Ситникова М.В., Ильина С.М. (геол. ф-т МГУ)**

*lapitsky@geol.msu.ru*; факс: (495) 939-48-08; тел.: (495) 939-29-61

---

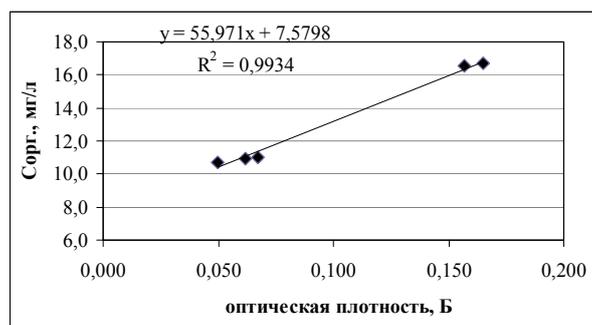
Ключевые слова: *каскадная фильтрация, комплексобразование, микроэлементы, растворенное органическое вещество*

Для решения проблемы баланса различных элементов по отдельным составляющим речного стока необходимы исследования трансформации и закономерных различий в истинно растворенных и коллоидных формах миграции отдельных металлов с органическим веществом (ОВ) в природных водах.

Выделение в миграционном потоке вкладов, связанных с истинно растворенными формами, коллоидами и взвесями при быстрых взаимных переходах доминирующих форм транспорта для речного стока является сложной проблемой. В рассматриваемом ряду вкладов истинно растворенные формы характеризуются для большинства неорганических ионных форм металлов переменными, но, как правило, наиболее низкими концентрациями. При изучении динамики трансформации форм переноса достоверное определение концентраций растворенных веществ, в том числе в форме металлорганических комплексов и коллоидов, становится принципиальной задачей. Известно, что металлы могут выступать в качестве мостиков между отдельными молекулами гумусовых веществ, что влияет на условия и формы их миграции [1]. Наиболее заметную роль в комплексобразовании в поверхностных водах играют гумусовые вещества: плохо растворимые гуминовые кислоты и фульвокомплексы металлов в истинном растворе, взаимодействие с которыми оказывает основное влияние на поведение химических элементов в природных водах.

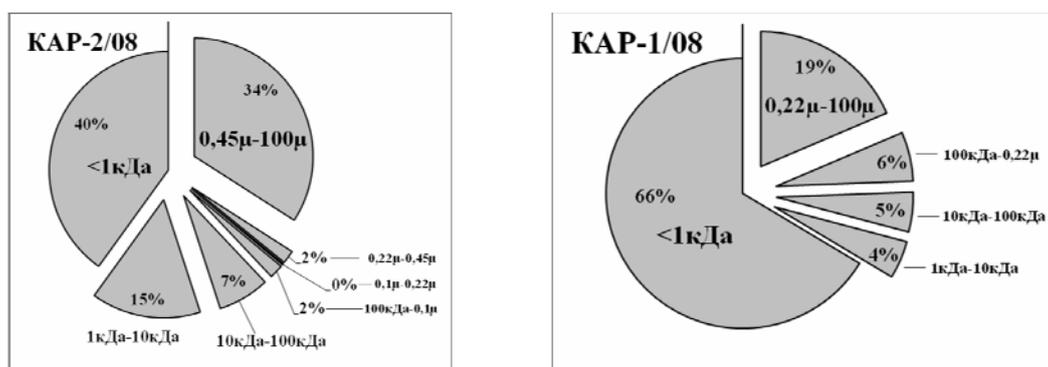
Изучение проблемы комплексобразования микро- и макроэлементов речного стока с растворенным органическим веществом (РОВ) предполагает знание распределения групп микроэлементов между молекулами гуминовых и фульвокислот различной молекулярной массы и низкомолекулярных органических кислот. Отбор проб большого объема (40 л) с последовательным использованием методов ступенчатой дробной фильтрации и ультрафильтрации позволяет разделить эти группы на различных видах фильтров и изучить молекулярно-массовое распределение ОВ, что является способом решения поставленной задачи. Элементы такого подхода, впервые развитые в работах Б. Дюпре и др. [1], были нами адаптированы и дополнены применительно к решаемым задачам. Для этого пробы подвергались ступенчатой каскадной фильтрации и ультрафильтрации через различные фильтры, как мембранные, так и ядерные, с диаметром пор 100 мкм, 0,45 мкм; 0,22 мкм; 0,1 мкм; 100 кДа (0,0064 мкм); 10 кДа (0,003 мкм) и 1 кДа (0,0014 мкм), а также диализу на мембранах 1 кДа.

Анализ состава выделенных фракций фильтратов и осадков осуществлялся последовательно и раздельно различными методами. Все фильтраты и диализаты проанализированы на широкий круг элементов методом ИСП-МС, на РОВ – тремя методами: НРОС; спектрофотометрически в диапазоне 400-590 нм (дифференциальные спектры РОВ), а также по потере веса сухих остатков при прокаливании. Определенные дифференциальные величины сухих остатков, ппп и метод НРОС в ряде случаев дают завышенные значения РОВ из-за вымывания доли плохо сшитой матрицы целлюлозных фильтров. В этом случае предпочтение отдавалось спектрофотометрическим определениям при построении калибровочных кривых по РОВ для не целлюлозных фильтров (рис. 1). По сети опробования проводились потенциометрические, кондуктометрические измерения и определялось содержание растворенного кислорода.



**Рис.1.** Калибровочный график зависимости оптической плотности раствора от содержания Сорг. (по пробам КАР-1 и КАР-2 фильтратов 0,45 мкм; 0,22 мкм; 0,1 мкм)

Объектами исследования являлись малые реки России (Северная Карелия и Владимирская область): р. Палойоки на фоновой территории Северной Карелии, проботбор проводился на основных точках КАР-1 (среднее течение), КАР-2 (болото, питающее р. Палойоки), КАР-3 (устьевая часть, зона смешения река-озеро оз. Пяозеро), воды являются ультрапресными; рН проб 7,3; болотной – 5,54; р. Сеньга – правого притока р. Клязьма, дренирующего фоновые территории заболоченной части Мещерской низменности на точках Seng-1/08 (устьевая зона р. Сеньга), Seng-2/08 (среднее течение р. Сеньга), Ign/08 (озеро Игнатково – бессточное озеро с заболоченными берегами). Воды пресные, слабощелочные. Лишь в Игнатково рН=5,44. Для реки бореальной области (р. Палойоки) и реки средней полосы России (р. Сеньга) при всем подобии источников болотного питания наблюдается определенный контраст в молекулярно-массовом распределении ОВ. В обоих случаях велика доля низкомолекулярного РОВ, но различие в гидрологическом режиме рек определяет большую долю высокомолекулярного ОВ в северной реке, обусловленное большим вкладом плоскостного смыва (рис. 2).



**Рис.2.** Распределение Сорг. по выделенным фракциям проб: а) болото, питающее р. Палойоки (КАР-2/08) б) среднее течение р. Палойоки (КАР-1/08)

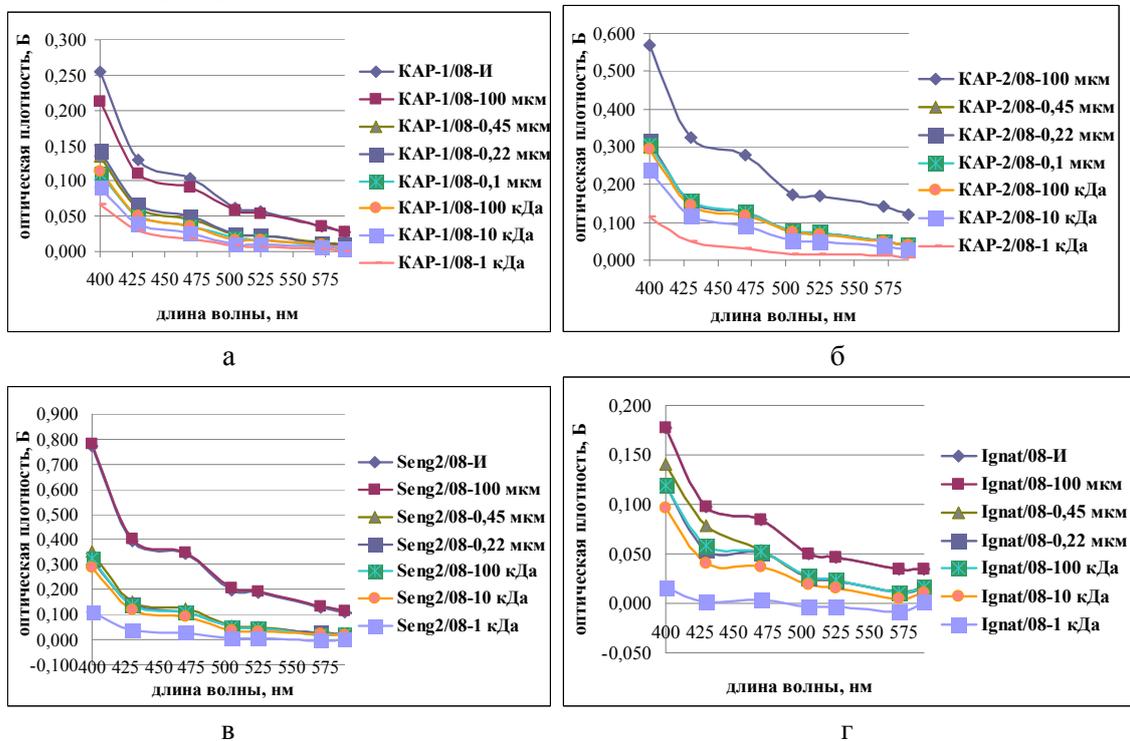
Исходные пробы (И) после предфильтрации через фильтр с диаметром пор 100 мкм подвергались 6-ступенчатой дробной фильтрации:

- 1) через фильтр ФиТреМ-1 (лавсановый трековый мембранный безнапорный, г. Дубна) с размером пор 0,45 мкм;
- 2) через фильтр ФиТреМ-1 (лавсановый трековый мембранный безнапорный, г. Дубна) с размером пор 0,22 мкм;
- 3) под давлением (1-2 атм.) через фильтровальную установку с тефлоновым мембранным фильтром 0,1 мкм;
- 4) под давлением (0,7 атм.) через фильтровальную установку «Amicon» с ультрафильтрационными мембранами «Millipore» 100 кДа (YM Discs 100K NMWL 90MM);
- 5) под давлением (3,7 атм.) через фильтровальную установку «Amicon» с ультрафильтрационными мембранами «Millipore» 10 кДа (YM Discs 10K NMWL 90MM);
- 6) под давлением (3,7 атм.) через фильтровальную установку «Amicon» с ультрафильтрационными мембранами «Millipore» 1 кДа (YM Discs 1K NMWL 90MM).

Последовательная фильтрация через фильтры 0,45 мкм, 0,22 мкм, 0,1 мкм позволяет получить более точное распределение органического вещества на последующих ступенях фильтрации, где размеры пор (100 кДа, 10 кДа и 1 кДа) сопоставимы с размерами молекул фульвокислот (0,0064 мкм, 0,003 мкм, 0,0014 мкм соответственно), так как не происходит забивания фильтров крупными частицами. Хотя молекула гуминовой кислоты может иметь вытянутую форму [2], с размерами по сторонам условного прямоугольника от 0,0028 мкм до 0,0049 мкм [3, 4], мы, в наших расчетах диаметров молекул, проходящих через ступени фильтрации, условно принимаем молекулу за сферическую. Однако мы отдаем себе отчет в том, что при ультрафильтрации возможна деформация молекул при продавливании через малые поры с изменением валентных углов.

Данная методика позволяет детально изучить характер распределения ОВ и поведение микроэлементов в природных водах, в частности, комплексообразование с фульвокислотами.

Полученные спектрофотометрические характеристики исходных проб и фильтратов показывают закономерное различие по всем спектральным линиям фильтратов. Наблюдается снижение оптической плотности от исходной пробе к последнему фильтрату (рис. 3), что позволяет использовать спектрофотометрию как один из способов контроля достоверности данных по ОВ в полевых и лабораторных условиях.



**Рис.3.** Распределение спектров поглощения РОВ при каскадной фильтрации (а – среднее течение р. Палойки, б – болото, питающее р. Палойки, в – среднее течение р. Сеньга, г – бессточное оз. Игнатково)

Наибольшее количество органического вещества пробы болотной воды находится в пределах размеров частиц 0,45 мкм - 100 мкм и <1 кДа, при сопоставимости интервалов крупности [0,45 мкм - 100 мкм] и [0,0014 мкм (1 кДа) - 0,45 мкм]. Значимое количество ОВ присутствует в переходной области от гуминовых к фульвокислотам (от 1 кДа до 10 кДа).

В пробе среднего течения р. Палойки преобладает ОВ с размером частиц <1 кДа и составляет 66% от общего количества Сорг. Второй по вкладу в ОВ является фракция [0,22 мкм - 100 мкм], где доля С орг. составляет 19%.

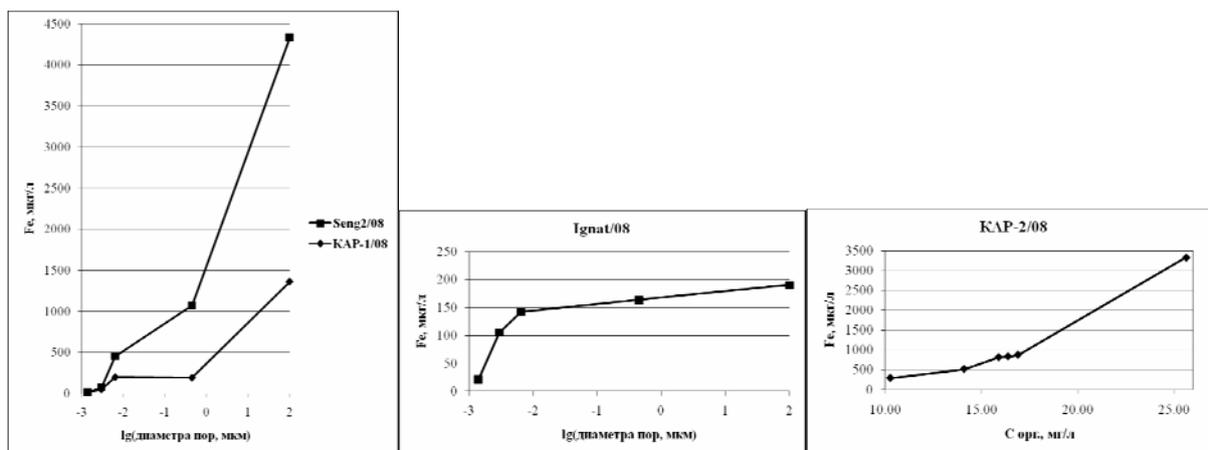
Это означает, что по мере удаления от болота ОВ частично коагулирует на участках с медленным течением реки, а также происходит трансформация и деструкция ОВ в частицы меньшего размера на участках с быстрым течением.

По-видимому, основной вклад органического вещества почв представлен низкомолекулярными соединениями, в основном фульвокислотами, фильтрующимися с грунтовым питанием, а поступление высокомолекулярных гуминовых кислот связано с плоскостным смывом.

Спектрофотометрический мониторинг ОВ проб, хранящихся в темноте в течение около 1 года, показал неизменность оптической их плотности, что свидетельствует о сохранности РОВ. При этом в пробах фильтратов хранящихся на свету в первый период наблюдается уменьшение оптической плотности на 20 – 40%, свидетельствующее о деградации РОВ. Эти исследования позволяют решать вопросы кинетики трансформации РОВ в речном стоке.

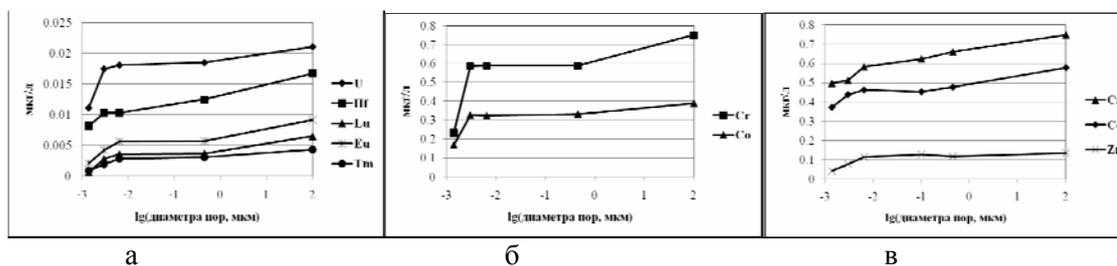
Выделяются три группы элементов по своей корреляции с ОВ. Распределение элементов по фильтратам хорошо коррелируется с содержанием ОВ.

К первой группе относятся элементы, закомплексованные с высокомолекулярным ОВ (Fe, Al, La-Gd, Y, V, Ti, Pb). В процессе фильтрации происходит их совместное выведение на фильтрах, т.е. их главная часть связана с РОВ, причем основная доля элементов связана с высокомолекулярным ОВ адсорбционно. Около 80% железа находится в высокомолекулярной форме в речных и болотных водах за исключением оз. Игнатково (рис. 4), где большой вклад вносят низкомолекулярные соединения железа – около 80%. Это объясняется застойным режимом озера: при агрегации железистых коллоидов происходит их постепенное осаждение, поэтому и содержание железа в исходной пробе невелико.



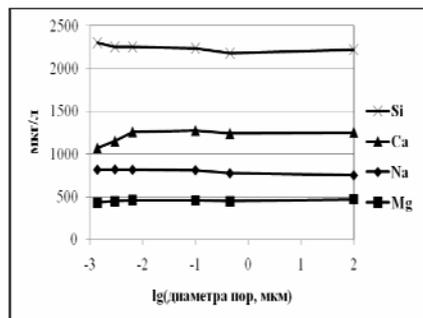
**Рис.4.** Распределение железа по фильтратам проб среднего течения рек Палойоки, Сеньга и оз. Игнатково

Вторую группу представляют элементы, имеющие другой характер выведения при каскадной фильтрации, – закомплексованные с низкомолекулярным ОВ (Cr, Co, Hf, Lu, Eu, Tm, Th, U). Практически не происходит их осаждения на первых ступенях фильтрации. Основной спад концентраций наблюдается в последних фильтрах (1 - 10 кДа) (рис. 5). Это означает, что основная доля этих микроэлементов находится в комплексах с низкомолекулярным ОВ (ФК), однако для них наблюдается и адсорбционное выведение с гуминовыми кислотами.



**Рис.5.** Распределение элементов по фильтратам проб (а, б – среднее течение р. Сеньга, в – болото, питающее р. Палойоки)

Третья группа, несомненно, является более сложной, так как она включает элементы, незакомплексованные с ОВ (Na, K, Ca, Mg, Si, Zn) и комплексы с низкомолекулярными органическими кислотами. Это хорошо видно на кривой выведения кальция (рис. 6). Также достаточно очевидно, что выведение кремнезема с ОВ не происходит, и доминирующей формой является растворенная неполимеризованная кремневая кислота (до 4,5 мгSiO<sub>2</sub>/л).



**Рис.6.** Распределение элементов по фильтратам пробы КАР-2/08 (болото, питающее р. Палойки)

Существуют разные подходы к классификации фульвокислот и гуминовых кислот по размерам молекул, и между истинно растворенными и коллоидными формами таких высокополимеризованных органических кислот строгой границы нет. Принято считать, что часть гуминовых нерастворима и седиментационно неустойчива, т.е. дает гидрозоли, которые увлекаются потоком речных вод. Все фульвокислоты растворимы и образуют истинные органометаллические комплексы. Граница седиментационной устойчивости ОВ гуминовой природы определяется гидрологическим режимом, но, в общем, соответствует интервалу 0,1-1 мкм. Можно полагать, что существует переходная область от процессов комплексообразования с истинно растворенными фульвокислотами к сорбции на гидрозолях органического вещества, то есть комплексообразованию на поверхности гуминовых кислот.

Установлено, что для исследованных объектов наблюдается различное распределение РОВ по крупности молекул со значительным преобладанием фракций фульвокислот в бореальной зоне и более равномерным распределением их в средней полосе России. В бореальной зоне установлено преобладание фракции ФК, а именно до 66%, по сравнению с водами средних широт (где ФК<20%). Степень агрегированности ОВ коррелирует с распределением отдельных групп элементов.

При значительных вариациях концентрации РОВ по отдельным точкам пробоотбора в большинстве случаев наблюдается преобладание количеств микроэлементов, связанных в адсорбционные комплексы со взвешенным ОВ над растворенным, в первую очередь для элементов – гидролизатов. Агрегация РОВ является основным фактором перехода растворенных микроэлементов во взвесь и определяет их поведение в речном стоке. Эти методические разработки и результаты закладывают основу для изучения динамики трансформации форм миграции ОВ и распределения комплексов металлов в отдельных фракциях речного стока различных климатических зон.

Проведенный методический поиск позволяет обосновать метод каскадной фильтрации как основу для изучения динамики трансформации форм миграции ОВ, тонких особенностей распределения ОВ по молекулярным массам, а также распределения комплексов элементов по отдельным фракциям речного стока различных климатических зон.

Объективное суждение о совместном поведении ОВ и микроэлементов, по нашему мнению, предполагает более глубокий анализ процессов и их разделения в ряду: почвы – РОВ почвенных растворов – РОВ речных вод – донные отложения при изучении проблем геохимии окружающей среды.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (№№ 07-05-92212-НЦНИЛ\_a, 08-05-00312-a)*

### Литература

1. Pokrovsky O.S., Dupre B., Schott J. Fe-Al-organic Colloids Control of Trace Elements in Peat Soil Solutions: Results of Ultrafiltration and Dialysis // Aquatic Geochemistry. 2005. № 11. P. 241-278.

2. Орлов Д.С., Минько О.И., Демин В.В., Сальников В.Г., Измайлова Н.Б., Милановский Е.Ю. Об участии металлов в формировании молекулярно-массовой организации гумусовых веществ почвы // ДАН СССР. Почвоведение. 1989. Т. 305. №5. С. 1228-1231.
  3. Орлов Д.С. Кинетическая теория гумификации и схема вероятного строения гуминовых кислот // Научные доклады высшей школы. Биологические науки. №9. 1977. Р. 5-16.
  4. Schulten H.-R., Schnitzer M. Three-Dimensional Models for Humic Acids and Soil Organic Matter // Naturwissenschaften 82. Springer Verlag. 1995. P. 487-498.
  5. Hans-Rolf Schulten, Morris Schnitzer. Chemical model structures for soil organic matter and soils // Soil Science. 1996. V. 162. No 2. P. 115-130.
- 

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)*

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2009/informbul-1\\_2009/geoecol-7.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/geoecol-7.pdf)*

*Опубликовано 1 сентября 2009 г.*

© *Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009*

*При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна*