

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ ПРИ СООСАЖДЕНИИ С ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

© 2020 г. Е. В. Поляков<sup>а,\*</sup>, И. В. Волков<sup>а</sup>, А. А. Иошин<sup>а,б</sup>, М. Я. Чеботина<sup>в</sup>, В. П. Гусева<sup>в</sup>

<sup>а</sup> Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

<sup>б</sup> НПП «Эксорб», 620027, Екатеринбург, пер. Красный, д. 8б-11

<sup>в</sup> Институт экологии растений и животных УрО РАН, 620144, Екатеринбург, ул. 8 Марта, д. 202

\* e-mail: polyakov@ihim.uran.ru

Получена 14.08.2018; после доработки 13.02.2019; принята к публикации 20.02.2019

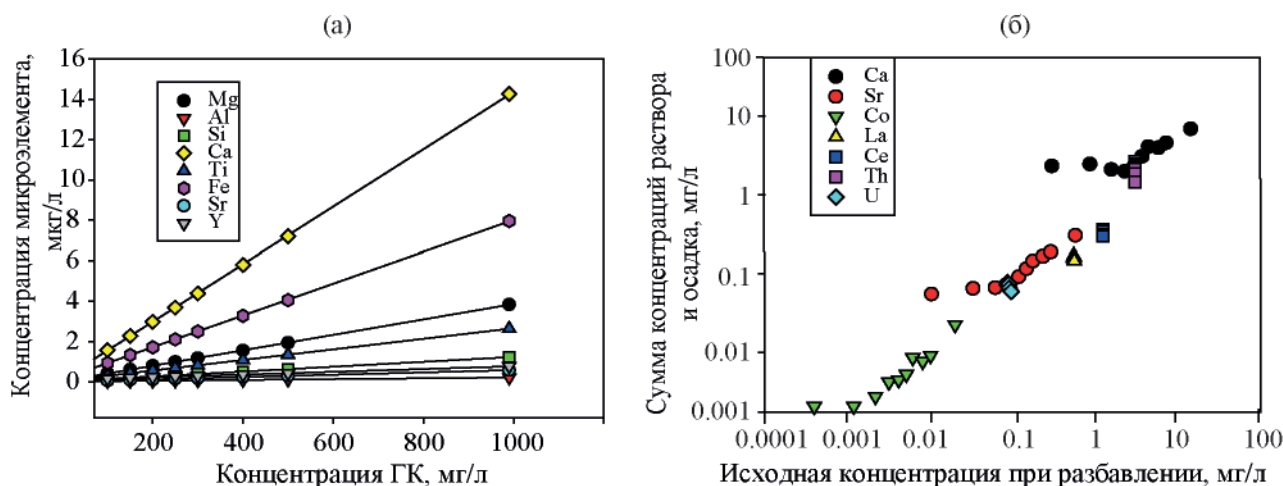
На примере данных по сорбции–соосаждению микроэлементов, имитирующих продукты коррозии, активации, деления обсуждается характер изотерм сорбции катионов (М) природными гуминовыми кислотами (ГК). Показано, что зависимость коэффициента распределения микроэлемента ( $K_d$ ) от отношения массы к объёму раствора ГК в области концентраций ГК 10–990 мг/л объясняется протеканием в сорбционной системе двух параллельных процессов: конкурентной сорбции ионов М и Са(II) осадком ГК и образования несорбирующегося ( $K_d < 10$  мл/г) комплекса между ионом М и высокомолекулярными органическими соединениями, остающимися в растворе после осаждения ГК. Приведены данные оптической спектроскопии растворов ГК и растворов над осадком твёрдой ГК, показывающие присутствие в растворе высокомолекулярных органических соединений с максимумом при  $220 \pm 20$  нм и плечом при  $264 \pm 30$  нм, характерными для фульвокислот. Предложена вероятная схема взаимодействия катионов сорбата с осадком ГК и сопутствующими молекулами фульвокислот. Впервые приведены данные по изотопообменному выделению трития (ТНО) из водных растворов осадками ГК.

**Ключевые слова:** микроэлементы, радионуклиды, тритий, гуминовая кислота, соосаждение, фульвокислота, комплексобразование, конкурентная сорбция, модель

**DOI:** 10.31857/S0033831120010086

Гуминовые кислоты (ГК) выступают в качестве активных органических переносчиков ионов микроэлементов, их радионуклидов в водных и почвенных растворах [1–4]. Особенностью химического поведения ГК в растворах является их «дуализм», состоящий в проявлении свойств высокомолекулярных ионных комплексов с кислотными центрами различной силы и редокс-группами, а также свойств коллоидных растворов, склонных к коагуляции в результате протонирования преимущественно в кислых растворах [5–9]. Гуминовые вещества привлекают внимание не только необходимостью знания физико-химического и геохимического поведения продуктов их связывания с ионами в растворах, но возможностью управления процессами массопереноса радионуклидов и самопроизвольной очистки объектов природной среды на принципах зелёной химии и конкурентной сорбции [2, 3, 10, 11], при создании сорбционных

барьеров переносу радионуклидов [12]. В процессе глобального накопления и переноса долгоживущих техногенных радионуклидов большой вклад вносит миграция радионуклидов цезия-137, стронция-90, трития, изотопов урана, трансураниевых элементов, других долгоживущих радионуклидов. Эти радионуклиды возникают и сопутствуют ядерно-топливным циклам, способны попадать в окружающую среду при техногенных катастрофах, испытаниях ядерного оружия, технологических операциях, при хранении. Эффективность их связывания определяют кислотно-основные свойства гуминовых кислот [9, 13–15]. Роль ГК в переносе этих и подобных им по химическим свойствам радионуклидов в водной среде является важной самостоятельной задачей, решение которой позволит более детально оценивать технологические возможности устранения последствий радиоактивных аварий, прогнозировать рассеяние и ло-



**Рис. 1.** а – Изменение состава растворов ГК по отдельным элементам в процессе разбавления и б – соотношение концентрации элементов в исходных растворах ГК при различных способах оценки концентрации микроэлементов в фазах. Ось абсцисс: концентрация установлена путём вычисления степени разбавления исходного раствора ГК известного состава; ось ординат: концентрация установлена путём суммирования содержания элемента в фильтрате и осадке.

кализацию радионуклидов в окружающей среде. Так, ионы Sr(II) образуют устойчивые комплексы с гуминовыми кислотами в нейтральной и щелочной средах [16]. Их равновесные характеристики сорбции зависят от степени заполнения обменных центров ГК и уровня концентрации носителя Sr(II), ионов-аналогов в растворе, кислотности среды. Зависимость коэффициента распределения Sr(II) от начальной концентрации ГК при соосаждении заставляет предположить возможность образование ионами стронция несорбирующегося или слабо сорбирующегося комплекса с продуктами кислотного гидролиза ГК [17, 18]. Эти факты и предположения требуют уточнения на примере широкого круга микроэлементов с несхожим физико-химическим поведением [19, 20]. Целью работы являлось получение и анализ изотерм сорбции–соосаждения представительной многозарядных катионов элементов, установление химической природы продуктов комплексообразования в растворах ГК, формулировка на этой основе сорбционной модели взаимодействия микроэлементов сорбата при соосаждении с ГК.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении сорбционных экспериментов использовали раствор катионов, получаемый после растворения навески монацита в аликвоте сер-

ной кислоты [17]. Рабочие растворы с переменной концентрацией природной гуминовой кислоты готовили в пробирках из стекла путём введения дозатором (БИОНИТ Proline Plus 1000) аликвот с раствором катионов в среду ГК различной концентрации. Использовали ГК природного происхождения из района г. Салехарда Тюменской области, состав которой отвечал следующей концентрации основных элементов (мас%): С 62.0, Н 4.3, N 1.4, О 32.5. Природные растворы ГК этого типа является гидрокарбонатно-хлоридно-натриевой слабо-минерализованной водой, содержат 700–1050 мг/л гуминовых кислот, а также нейтральные и кислые битумы [21]. В таблице приведён состав главных элементов ГК, использованной нами в исследованиях.

Для подготовки сорбционных экспериментов в ёмкости 60 мл из полиэтилена высокого давления добавляли в разных пропорциях исследуемый раствор с концентрацией ГК 990 мг/л и дистиллированную воду так, чтобы концентрация ГК менялась, а общий объём после смешения составлял 49 мл. Затем в каждую ёмкость вносили аликвоту раствора микроэлементов, полученного после сернокислотного вскрытия и растворения навески монацита. Принятая процедура вытеснения серной и фосфорной кислот соляной кислотой обеспечивала последующее присутствие свободных сульф-

фат- и фосфат-анионов на уровне менее 1–10 мг/л. Объем раствора  $V$  в каждой ёмкости составлял 50 мл, pH растворов поддерживали в диапазоне 1.5–2.0 при 23°C (измерение на pH-метре «Анион»). Состав исходных растворов по содержанию как части микроэлементов, так и ГК изменяли путем разбавления (рис. 1а). После подкисления и образования суспензии ГК ёмкости с растворами в закрытом виде выдерживаем 2 сут при периодическом перемешивании. Затем осадок ГК в каждом растворе отделяли фильтрованием на бумажном фильтре «синяя лента». Полученные фильтраты анализировали на содержание 30 микроэлементов на масс-спектрометре в режиме TotalQuant. Для определения массы сорбированных осадками ГК микроэлементов фильтры с ГК сушили на воздухе, озоляли в платиновых тиглях на воздухе при 500°C. Остатки от озолоения обрабатывали 1 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  ос.ч. и доводили объем исследуемого раствора до 50 мл бидистиллированной водой. В приготовленных растворах измеряли концентрацию выбранных элементов в условиях, аналогичных определению состава исходного раствора и фильтратов. Масс-спектрометрический анализ выполняли на приборе ELAN 9000, устанавливая начальную ( $C_H$ ) конечную ( $C_K$ ) концентрации каждого из микроэлементов в анализируемых растворах и их концентрацию в осадке ГК ( $C_{ГК}$ ) без разбавления. По результатам определения этих величин, пересчитанных на массовую концентрацию микроэлемента в единице объема исходного исследуемого раствора, вычисляли степень сорбции микроэлемента ( $S$ ) по разнице в составе растворов до и после соосаждения с протонированной гуминовой кислотой [ $S(1)$ ] и по соотношению содержания микроэлемента в твердой и жидкой фазах [ $S(2)$ ]:

$$S(1) = (C_H - C_K); S(2) = C_{ГК}/(C_K + C_{ГК}). \quad (1)$$

Погрешность определения концентрации микроэлемента в растворе составляла не более 5%. Сравнение результатов определения величины сорбции обеими способами (1) показало, что вычисление по методу  $S(2)$  содержат наименьшую препаративную погрешность [22]. Погрешность вызвана тем, что при установлении начальной концентрации в растворах  $C_H$  путём разбавления раствора ГК (рис. 1а), в области низких концентраций микроэлементов возникает систематиче-

ское смещение уровня концентрации, связанное с буферными свойствами гуминовых кислот при введении химических элементов с аликвотой раствора микроэлементов; поэтому увеличение степени разбавления ниже определённого предела не приводит к существенному уменьшению концентрации микроэлементов в растворе для отдельных элементов (например, Се, U, Th и др.; рис. 1б).

Концентрацию трития в растворах ГК измеряли с использованием образцового радиоактивного раствора (ОРР, ВНИИФТРИ) тритированной воды ТНО с содержанием радионуклида  $10^6$  Бк/г. Стеклоанную ампулу с тритием объемом 10 мл разбавляли в 1 л дистиллированной воды, полученная активность радионуклида составляла 966 Бк/мл или 9500 имп/(мин·мл) в условиях измерения. Рабочий раствор готовили разбавлением раствора ОРР в 25 раз. Полученный раствор разливали по 250 мл в плоскодонные колбы из стекла и отбирали из них по 1 мл тритиевой воды во флаконы из не содержащего калий стекла для установления исходной активности трития в каждой колбе. В раствор добавляли различное количество ГК. Один раствор оставляли без введения ГК (контроль). Значение pH приготовленных растворов составляло 7.5. Колбы закрывали притёртыми пробками и помещали в вытяжной шкаф до окончания эксперимента. Для исследования поглощения трития гуминовой кислотой из каждой колбы отбирали по 10 мл раствора в стеклянные стаканы на 50 мл и осаждали гуминовую кислоту прибавлением аликвоты 50 мкл 6 моль/л  $\text{HCl}$ . После 30–40 мин отстаивания раствор фильтровали через фильтр «синяя лента». В контрольный раствор также добавляли аналогичный объем  $\text{HCl}$  для учёта изменения эффективности измерения скорости счёта вследствие гашения от внесения кислоты. Значения pH отфильтрованных растворов составляли во всех вариантах опыта 1.5–2.0. Из фильтрата отбирали три параллельных пробы раствора по 1 мл в стеклянные флаконы для измерения  $\beta$ -активности. При проведении измерения трития объем использованной сцинтилляционной жидкости ЖС-8 на один флакон составлял 11 мл. Измерения проб проводили на спектрометрической установке DELTA-300. Пробы «стабилизировали», выдерживая в приборе 2 ч. Время трёхкратного измерения каждой пробы составляло 10 мин, обеспечивая

относительную погрешность измерения скорости счёта не выше 3%. В процессе обработки данных по скорости счёта вводили поправку на изменение концентрации трития в экспериментальных растворах за счёт их разбавления водой и изменения кислотности [23].

Для записи оптических спектров пропускания нейтральных гуматных растворов различной степени разбавления, а также фильтратов, полученных после кислотного осаждения и отделения осадков ГК при pH 1.5–2.0, использовали спектрофотометр SpectraMax Plus 384 Absorbance Microplate Reader (Molecular Devices). Оптическую плотность исследуемых растворов определяли относительно дистиллированной воды. Для получения фильтратов нейтральные растворы ГК с разной концентрацией подкислили 0.1 мл раствора 6 моль/л HCl до pH 1.5–2, осадки ГК отфильтровали, фильтраты разбавляли дистиллированной водой и выполняли измерения. Это давало возможность проследить зависимость оптической плотности исследуемых растворов ГК от концентрации в них основного компонента – гуминовых кислот, установить связь между концентрацией и оптической плотностью нейтральных растворов ГК и относительной концентрацией растворимых в кислоте форм органического углерода, остающихся в фильтратах после отделения осадка ГК (фульвокислот ФК, нейтральных и кислых битумов). Размер и заряд коллоидных частиц ГК определяли на приборе динамического светорассеяния и электрофореза Zetasizer Nano ZS Particle Analyzer (Malvern Instruments).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что выделение ГК из природных образцов почвы, донных отложений, торфа, угля могут заметно различаться минеральным составом выделяемых ГК. Это связано с тем, что кислотная и щелочная обработка гумусовых веществ приводит к удалению из фракции ГК неорганических катионов и анионов, выполняющих роль стабилизаторов размера, формы и заряда молекулярных и коллоидных частиц ГК [24]. Выбранный нами источник гуминовых кислот благодаря отсутствию заметных количеств фульвокислот в своём составе позволял исследовать поведение ГК без дополнительных процедур химической очистки. Подобно

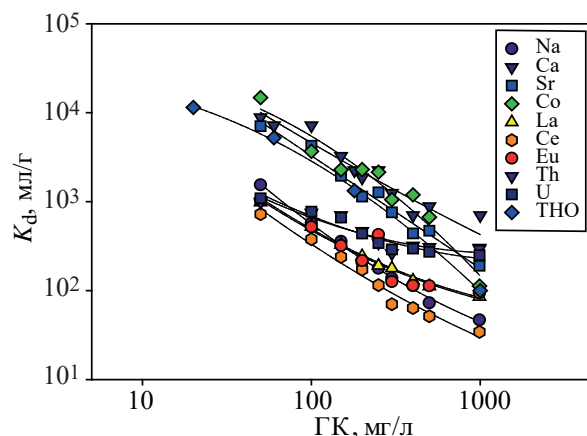
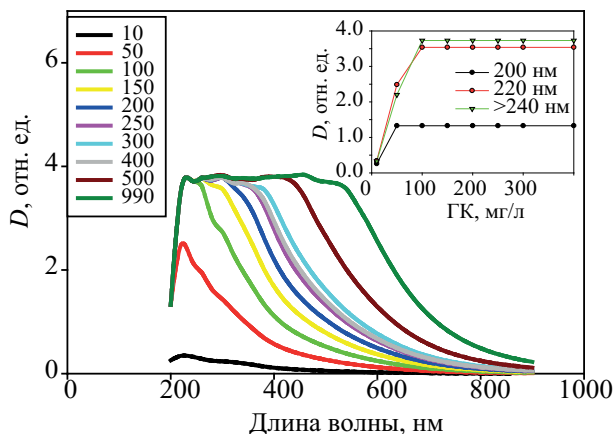


Рис. 2. Пример экспериментальных изотерм соосаждения микроэлементов с осадком ГК. pH 1.8, 23°C. Пояснения в тексте.

соосаждению микроэлементов с гидроксидами [25] коэффициент распределения ( $K_d$ ) гуматных комплексов микроэлементов между раствором и осадком ГК определяется тем pH, при котором происходило их соосаждение с гуминовой кислотой, а также концентрацией растворённого органического углерода [18]. Пример экспериментальной зависимости  $K_d$  при соосаждении микроэлементов от общей (начальной, до осаждения) концентрации ГК в исходном растворе минеральной воды приведён на рис. 2. Учитывая, что гуминовые кислоты практически нерастворимы при pH 1.5–2, наблюдаемая зависимость  $K_d$ –[ГК] может быть вызвана существованием в растворе после отделения осадка ГК несорбирующегося или слабо сорбирующегося комплекса микроэлементов с теми формами органического углерода, которые остаются в фильтрате после отделения осадка ГК. Согласно данным таблицы, к растворимым в кислоте органическим соединениям углерода принадлежат ФК, и в меньшей степени нейтральные и кислые битумы. Другой вероятной причиной наблюдаемых зависимостей  $K_d$ –[ГК] может быть конкурентная сорбция осадком катионов и, прежде всего, ионов Ca(II), присутствующих в фильтрате в макроконцентрациях (рис. 1а).

Принятая методика исследования сорбционных равновесий позволяет следующим образом описать возникающие конкурентные реакции с участием катиона M и катиона- конкурента Ca(II):





**Рис. 3.** Спектры изменения оптической плотности ( $D$ ) растворов природной ГК различной концентрации, pH 7.8, 23°C. Цифры у точек – концентрации ГК, мг/л;  $D$  – оптическая плотность раствора.

$$M_{\text{aq}} = \bar{C}\text{a} = C\text{a}_{\text{aq}} + \bar{M}, K_1 = [C\text{a}_{\text{aq}}][\bar{M}]/[M_{\text{aq}}][\bar{C}\text{a}],$$

$$M_{\text{aq}} + A\Phi = M(\text{ФК})_{\text{aq}}, \beta(M) = [M(\text{ФК})_{\text{aq}}]/[M_{\text{aq}}][\text{ФК}], \quad (3)$$

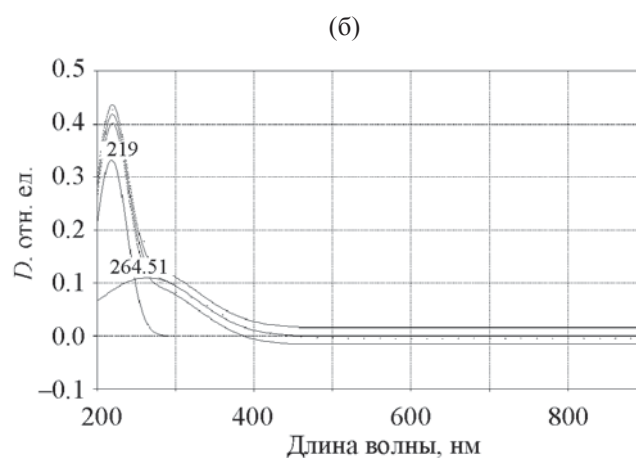
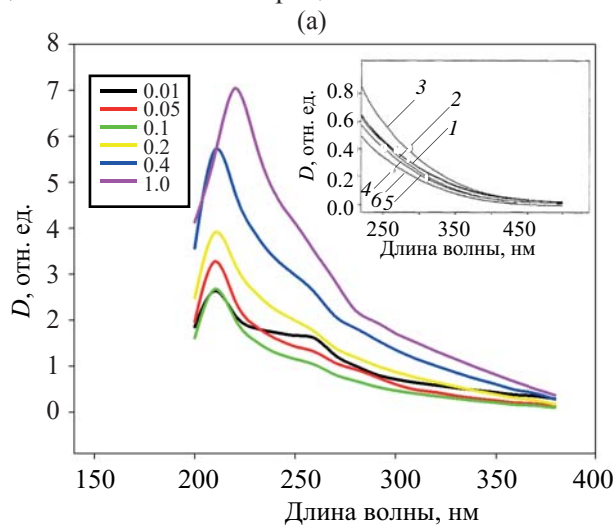
где символ черты указывает на принадлежность к твёрдой фазе сорбента, индекс аq указывает на состояние акваиона  $M$  в растворе,  $K_1$  – концентрационная константа сорбции ионов  $M$  активными

группами гуминовой кислоты,  $K_2$  – константа, характеризующая конкурентную сорбцию микроэлемента Ca-формой ГК в концентрационном приближении,  $\beta(M)$  концентрационная константа образования комплекса  $M(\text{ФК})_{\text{aq}}$  с лигандом, представляющим собой молекулы ФК в кислом растворе над осадком ГК. Предполагается, что этот комплекс не сорбируется твёрдой фазой ГК. Комбинируя уравнения (2) и (3), можно представить предполагаемые реакции конкурентной сорбции ионов  $M$  и  $\text{Ca}(\text{II})$  активными группами ГК в следующем виде:

$$K_d(M) = \frac{[\bar{M}]}{\{[M_{\text{aq}}] + M(\text{ФК})_{\text{aq}}\}} \\ = K_1(M)/\{1 + \beta(M)[\text{ФК}]\},$$

$$K_d(M, \text{Ca}) = K_1(M, \text{Ca})(1 + \beta(\text{Ca})[\text{ФК}]) / \{1 + \beta(M)[\text{ФК}]\}, \\ K_d(M, \text{Ca}) = K_d(M)/K_d(\text{Ca}), K_1(M, \text{Ca}) = K_1(M)/K_1(\text{Ca}). \quad (4)$$

Для установления состава кислоторастворимых соединений органического углерода в природной воде было выполнено спектрофотометрическое исследование растворов минеральной воды, продуктов её разбавления бидистиллированной водой и кислых фильтратов после отделения ГК из природной воды при pH 1.8. Характер оптических спектров исследуемых растворов показал, что использованный нами природный раствор является



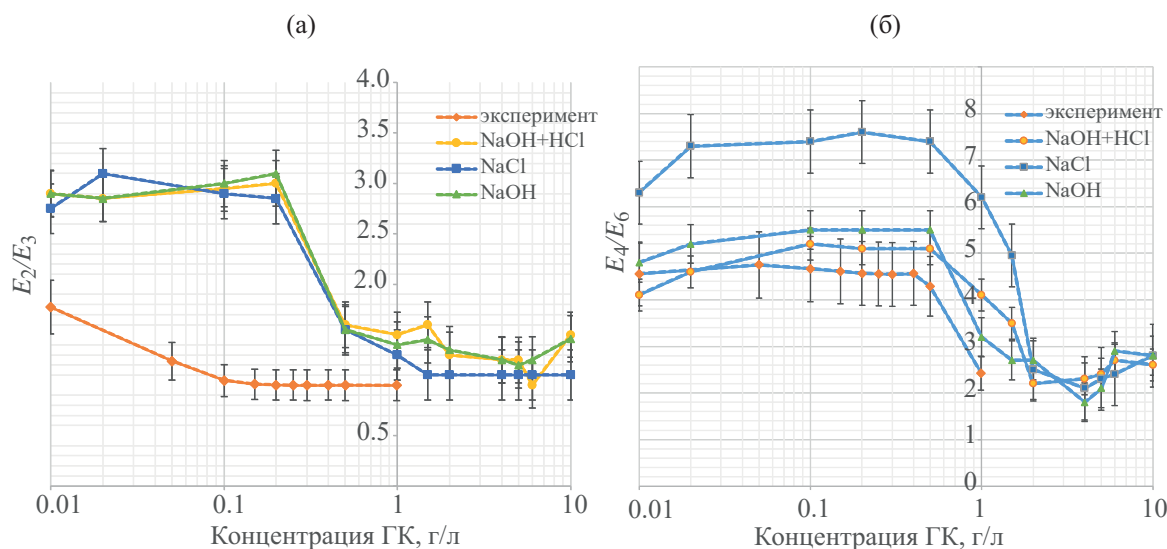
**Рис. 4.** а – Спектры изменения оптической плотности фильтратов, полученных после осаждения ГК различной концентрации, pH 1.8, 23°C. Числа на графике – значения степени разбавления фильтрата после осаждения ГК с концентрацией 990 мг/л, отн. ед. На вставке – оптические спектры поглощения природных ФК различного происхождения с близкой к фильтратам концентрацией [31]. б – оптический спектр фильтрата при разбавлении 0.4 и его разложение на две составляющих по программе PeakFit. Точки – экспериментальный спектр, линии – результат разложения спектра на две составляющие;  $R^2$  – коэффициент детерминации, SE – стандартная погрешность линеаризации,  $F$  – статистика ( $R^2 = 0.994$ ; SE = 0.008;  $F = 1048$ ). Номера кривых на вставке – источник ФК [31]: 1 – пахотные земли интенсивного пользования, 2 – луга интенсивного пользования, 3 – земли переходного от пахотных к луговым типа, 4 – луга длительного пользования, 5 – луг, 6 – ольховое болото.

Состав минеральной воды скважины 37РЭ г. Салехард, pH 7.8 (методики анализа приведены в [21])

Ион, параметр	Концентрация, мг/л; значение	Примечания
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0.05	
(K,Na) <sup>+</sup>	0.18	
Mg <sup>2+</sup>	0.01	
Ca <sup>2+</sup>	0.02	
Cl <sup>-</sup>	0.30	
Br <sup>-</sup>	4.20	
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.14	
F <sup>-</sup>	1.0	I <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> не обнаружены
<i>Eh</i> , мВ	350	
Сухой остаток	2.10	
Нейтральные битумы	2.1	Экстракция в хлороформ при pH 7, взвешивание воздушно-сухого остатка после отгонки экстрагента
Кислые битумы	1.5	Экстракция в хлороформ при pH 3, взвешивание воздушно-сухого остатка после отгонки экстрагента
Гуминовые кислоты	990.0	Осаждение серной кислотой при pH 2, взвешивание воздушно-сухого остатка после отгонки экстрагента
ХПК минеральной воды, мг О/л	1040–1060	
ХПК раствора после осаждения ГК при pH 2, мг О/л	5.0	Расчётная оценка содержания ФК по данным ХПК – 4.0 мг/л

типичным представителем гуминовых кислот, коллоидно-химические свойства которых усиливаются с увеличением концентрации ГК [26–30]. На рис. 3, 4 показаны спектры поглощения нейтральных растворов ГК различной степени разбавления, а также оптические спектры кислых фильтратов, выделенных после осаждения ГК из минеральной воды при pH 1.8. В состав фильтратов, по данным таблицы, входят ФК и в меньшей степени нейтральные и кислые битумы. На рис. 5 приведены зависимости эмпирических коэффициентов адсорбции ( $E_2/E_3$ ,  $E_4/E_6$ ), рассчитанные нами из спектральных характеристик ГК минеральной воды (pH 7.8) по методике [26], в сравнении с аналогичными данными для ГК почвенного происхождения [28]. Коэффициент  $E_2/E_3$  представляет собой отношение адсорбции на длинах волн 250 и 365 нм и характеризует степень гумификации и величину молекулярной массы ГК ([26] и ссылки в этой работе). Коэффициент  $E_4/E_6$  – индекс гумификации – вычисляются как отношение адсорбции на длинах волн 465 нм и 665 нм и интерпретируют аналогично коэффициенту  $E_2/E_3$ . Из приведённых на рис. 5

экспериментальных зависимостей видно, что оба коэффициента адсорбции качественно характеризуют одну и ту же тенденцию к уменьшению с ростом концентрации ГК. Такое изменение говорит об увеличении молекулярной массы макромолекул с ростом концентрации ГК. Подобие оптических спектров сравниваемых типов ГК позволяет заключить, что исследуемые нами ГК обладают относительно более высокой степенью полимеризации, которая понижается при разбавлении растворов ГК (рис. 5). С ростом концентрации ГК оптическая плотность растворов возрастает, занимая весь оптический диапазон при концентрации ГК 900 мг/л и более (рис. 3). Соблюдение закона Бугера–Ламберта–Бера как для нейтральных растворов ГК, так и для растворов органических соединений, остающихся после кислотного осаждения ГК (по определению растворимые в кислоте формы гуматов являются фульвокислотами, ФК), показывает близость оптических и коллоидно-химических свойств исследуемых нами растворов как к свойствам истинных растворов высокомолекулярных соединений (рис. 3, 4, 6), так и к свой-



**Рис. 5.** Сравнение коэффициентов абсорбции ( $E_2/E_3$ ,  $E_4/E_6$ ), вычисленных из спектральных характеристик природной минеральной воды с ГК при pH 7.8. а:  $E_2/E_3$  – отношение абсорбции на длинах волн 250 и 365 нм, б:  $E_4/E_6$  – отношение абсорбции на длинах волн 465 и 665 нм – результаты данной работы (эксперимент); символы NaOH + HCl, NaCl, NaOH обозначают технику выделения фульвокислот из почв различными методами по данным работы [26].

ствам коллоидных растворов. В пользу правильности отнесения высокомолекулярных соединений в фильтрате к ФК говорит близость их оптических спектров к спектрам некоторых типов ФК, выделенных из почв и грунтовых вод (рис. 5) [31, 32]. Данные рис. 5а согласуются с результатами экспериментального определения коллоидно-химических свойств минеральной воды с ГК. С ростом концентрации в растворе в диапазоне 10–500 мг/л коллоидное состояние частиц ГК изменяется незначительно: по данным светорассеяния средний размер увеличивается от 15 до 20 нм, а  $\zeta$ -потенциал сохраняет величину  $-30$  мВ. При достижении концентрации 500 мг ГК/л заряд некоторой части коллоидных частиц скачком повышается до  $-10$  мВ, вероятно, за счёт одновременно происходящей контактной коагуляции и агрегирования (полимеризации) [10].

В отличие от природных растворов ГК темно-коричневого цвета фильтраты, выделенные после осаждения ГК при pH 1.5–2, прозрачны и бесцветны в видимой области спектра и по характеру спектра поглощения подобны некоторым типам фульвокислот [26, 29]. Вместе с тем, их оптические спектры в УФ области имеют полосу поглощения с максимумом при  $211 \pm 20$  и плечом при  $264 \pm 30$  нм (рис. 4). Взаимодействие с светом

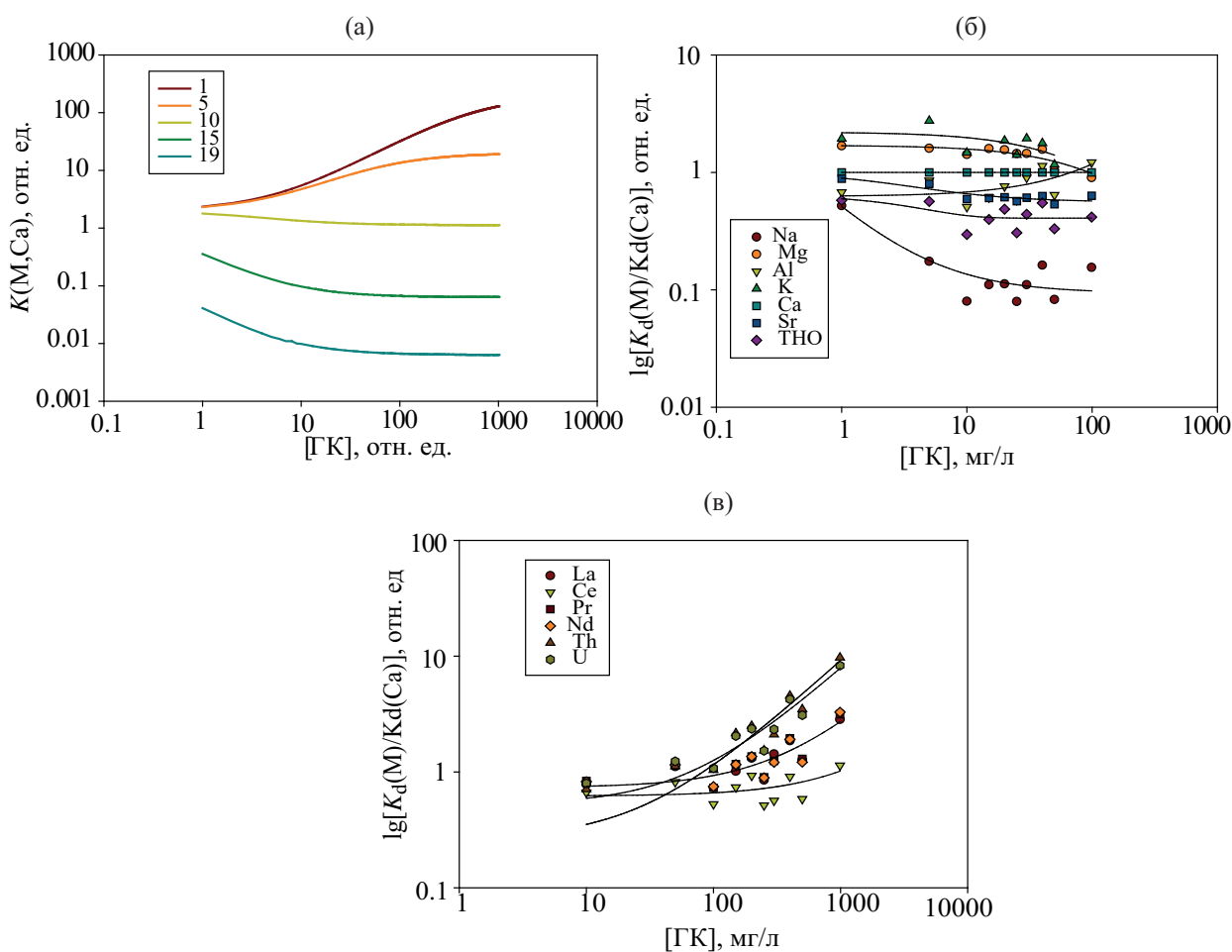
макромолекул/коллоидных частиц описывается законом Бугера–Ламберта–Бера. В частности, линейная корреляция между оптической плотностью на длине волны 220 нм,  $D(220 \text{ нм})$ , фильтратов и относительной концентрацией гуматного раствора перед осаждением ГК, выраженная в виде отношения  $[ГК]/[ГК]_{\max}$ , где  $[ГК]_{\max}$  – максимальная концентрация ГК в экспериментах, равная 990 мг/л, описывается уравнением

$$D(220 \text{ нм}) = (0.417 \pm 0.047) + (1.036 \pm 0.106)[ГК]/[ГК]_{\max}, \quad (5)$$

с коэффициентом корреляции  $R = 0.950$ , стандартной погрешностью линейаризации 0.090. Рассеяние погрешностей подчиняется нормальному распределению, вероятность отсутствия ошибки первого рода для уровня значимости  $\alpha = 0.050$  составляет 0.980. Принимая, что оптическая плотность пропорциональна концентрации макромолекул фульвокислот [ФК]

$$D(220 \text{ нм}) = \varepsilon(\text{ФА})[\text{ФК}], \quad (6)$$

где  $\varepsilon(\text{ФК})$  – коэффициент поглощения фульвокислот на длине волны 220 нм (отн. ед.), из сравнения уравнений (5) и (6) видим, что отношение  $[\text{ФК}]/[\text{ГК}]$  является постоянной величиной, характеризующей содержание ФК над осадком ГК при pH 1.5–2. Это позволяет использовать в уравнении (4) вместо неизвестной нам концентрации ФК в рас-



**Рис. 6.** Пример изотерм сорбции–соосаждения микроэлементов с ГК по результатам численного анализа модели (2)–(4), (7) и по данным рис. 2 в координатах уравнения (7). Цифры у кривых – относительная величина коэффициента  $K_1(M, Ca)$  в уравнении (7). (а) – общий вид зависимости  $K_d(M, Ca)$  от концентрации  $[GK]$  в раствора по (7). Экспериментальные изотермы, для которых производная  $P = d[K_d(M, Ca)]/d[GK] < 0$  (б), или  $P > 0$  (в).

творе над осадком  $[ФК]$  начальную концентрацию ГК  $[ГК]$

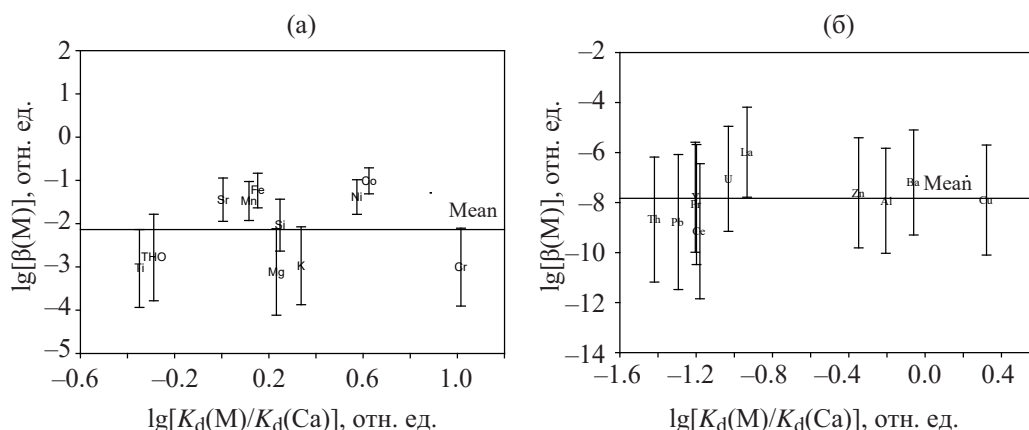
$$K_d(M, Ca) = K_1(M, Ca)[1 + \beta(Ca)][(ГК)] / (1 + \beta(M))[(ГК)]. \quad (7)$$

Модель (2)–(4), (7) предполагает три типа взаимосвязи между концентрацией гуминовой кислоты  $[ГК]$  в растворе и соотношением коэффициентов распределения ионов-конкурентов (рис. 6а). При сравнении результатов численного моделирования с экспериментальными изотермами сорбции видно, что с ростом  $[ГК]$  величина  $K_d(M, Ca)$  может уменьшаться (ионы Na, K, Mg, Sr, Al, Bi), расти (Pb, Th, U, La, РЗМ), или оставаться постоянной (ТНО, Ca) (рис. 6б, в). Результаты обработки изотерм соосаждения (рис. 2) в координатах уравнения (7) обнаруживают все возможные типы соотношений

среди полученных изотерм сорбции. При сравнении коэффициентов распределения (рис. 2) и коэффициентов селективности (7) (рис. 6), можно сделать вывод о высокой общей сорбционной специфичности осадков ГК к катионам-аналогам радионуклидов – продуктов коррозии, деления и активации, а также о возможности эффективной дезактивации растворов соосаждением с природными ГК.

Формирование осадка ГК связано с протонированием обменных центров кислотного характера, поэтому можно ожидать, что соосаждение микроэлементов будет сопровождаться изотопообменным поглощением свежесоосаждёнными осадками тяжёлых изотопов водорода. Это предположение подтверждается сорбционным поведением трития (НТО) в виде тритированной воды при его





**Рис. 7.** Найденные из экспериментальных данных по модели (2)–(4) соотношения коэффициентов распределения  $K_d(M)/K_d(Ca)$  и концентрационные константы комплексообразования микроэлементов с продуктом кислотного растворения ГК  $[\beta(M)]$ , отн. ед.] в фильтрате над осадком ГК; pH фильтрата 1.8, 23°C. Mean – среднее значение для всей выборки. (а) – группа катионов с  $\lg\beta(M) = (-2 \pm 1)$ ; (б) – группа катионов с  $\lg\beta(M) = -(8 \pm 3)$ .

соосаждении с ГК (рис. 2, б). Формальный  $K_d$  трития характеризует высокую степень гетерогенного изотопного обмена тритий–протий. Как видно из рис. 2, тритий способен сорбироваться протонированной формой ГК с относительно высоким  $K_d$ , в особенности при низких концентрациях катиона-конкурента Ca(II). Увеличение концентрации последнего совместно с концентрацией самой ГК подавляет изотопообменное поглощение. Установленный факт изотопного обогащения тритием гуминовых кислот, вероятно, позволит по-новому оценить влияние солевого состава вод пресноводных водоёмов, содержащих гумусовые вещества, на сезонные вариации концентрации трития в них [23, 33]. На сорбцию трития помимо отмеченной зависимости  $K_d$  от концентрации ГК существенно влияет ряд других параметров состояния водной среды и степени равновесности всей изотопообменной сорбционной системы, что предполагается более детально рассмотреть в дальнейшем.

Согласно полученным результатам, концентрационная константа образования несорбирующегося комплекса  $M(ФК) \beta(M)$  относительно мала для практически всех рассмотренных катионов. Молекулярная масса фульвокислот нам неизвестна, но их массовая концентрация может быть оценена в предположении, что и молекулы ГК и ФК обладают на длине волны 220 нм близкими коэффициентами поглощения,  $\epsilon(ФК) = \epsilon(ГК)$ . Это даёт диапазон наблюдаемых концентраций  $[ФК] \sim 0.1$ –

10 мг/л, близкий к данным химического анализа (см. таблицу).

По величине  $\beta(M)$  рассмотренные элементы можно условно разделить на две группы: образующих относительно устойчивые комплексы с  $-\lg\beta(M) \sim 2 \pm 1$  (K, Mg, Sr, Mn, Fe, Ni, Co, T, Ti) и не образующих устойчивых комплексов с  $-\lg\beta(M) \sim 8 \pm 3$  (Al, Cu, Zn, Ba, La, PЗМ, Bi, Pb, Th, U) (рис. 7). Для ионов кальция(II) величина  $\lg\beta(Ca) = 1.30 \pm 0.30$  при оценивании по обеим группам катионов. Результаты моделирования характеризуются  $F$ -статистикой в диапазоне 10–400, что позволяет считать модель (2)–(4), (7) удовлетворительной при описании сорбционного поведения катионов при соосаждении с ГК.

Таким образом, исследование характера изотерм сорбции катионов (M) природными гуминовыми кислотами (ГК) показывает, что зависимость  $K_d$  от отношения массы к объёму раствора ГК в области концентраций ГК 10–990 мг/л объясняется протеканием в сорбционной системе двух параллельных процессов: конкурентной сорбции ионов M и Ca(II) осадком ГК и образования несорбирующегося ( $K_d < 10$  мл/г) комплекса между ионом M и лигандами (предположительно фульвокислотами). Эти лиганды сопутствуют ГК в минеральной воде и остаются в растворе с pH 1–3 после осаждения ГК. Такой вывод подтверждают данные оптической спектроскопии растворов ГК и растворов над осадком ГК. Согласно этим данным, в растворе присутствуют высокомолекулярные органические

соединения, обладающие оптически активными группами с максимумом поглощения при  $211 \pm 20$  нм и плечом при  $269 \pm 30$  нм, что характерно для некоторых типов фульвокислот. Предложена вероятная схема взаимодействия катионов сорбата с продуктами кислотного растворения ГК. Впервые установлена возможность изотопобменного выделения трития (ТНО) из водных растворов осадками ГК.

Работа является частью планов фундаментальных исследований ИХТТ УрО РАН и выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-03-00051.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чуvelёва Э.А., Чмутов К.В., Назаров П.П. // ЖФХ. 1962. Т. 36, № 4. С. 830.
2. Варшал Г.М., Велюханова Т.К., Кошечева И.Я. // Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. С. 97.
3. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: МГУ, 1990. С. 325.
4. Перминова И.П. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. ... д.х.н. М.: МГУ, 2000. 359 с.
5. Bergelin A. Acid–base properties and aggregation of humic materials, Dissertation Abstract Int., 0488—Chemistry, Inorganic. Stockholm: Kungliga Tekniska Hogskolan (Sweden)/Royal Inst. of Technology, 2001. SE-100 44
6. Davis C.J., Eschenazi E., Papadopulos K.D. // Colloid Polym. Sci. 2002. Vol. 280. P. 52.
7. Fukushima M., Tanaka S., Nakamura H., Ito S. // Talanta. 1996. Vol. 43. P. 383.
8. Nash K., Frlid Sh., Friedman A.M., Sulllvan J.C. // Environ. Sci. Technol. 1981. Vol. 15, N 7. P. 834.
9. Kemdorff H., Schnitzer M. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1980. Vol. 44. P. 1701.
10. Поляков Е.В., Волков И.В., Хлебников Н.А. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 2. С. 140.
11. Поляков Е.В. // VII Рос. конф. «Радиохимия-2012»: Тез. докл. Димитровград: ВДВ ПАК, 2012. С. 343.
12. Горяченкова Т.А., Казинская И.Е., Рылеева В.С., Абрамова А.В., Новиков А.П. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 6. С. 553.
13. Twardowska I., Kyziol J. // Environ. Int. 2003. Vol. 28. P. 783.
14. Kostić I. S., Anđelković T.D., Nikolić R.S. et al. // Hem. Ind. 2013. Vol. 67, N 5. P. 773.
15. Cujic M., Petrovic J., Dragovic S. // Remediation Measurements for Radioactively Contaminated Areas / Eds A. Voronina, D. K. Gupta. Springer, 2018. P. 1.
16. Paulenova A., Rajec P., Zemberyova M. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. Vol. 246, N 3. P. 623.
17. Поляков Е.В. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 4. С. 378.
18. Волков И.В., Поляков Е.В., Денисов Е.И., Иошин А.А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 1. С. 63–70.
19. Старик Е.И. Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969. 2-е изд. С. 647.
20. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С. 412.
21. Жернакова З.М. Исследование ионного состава, органических веществ подземной воды скважины 36-РЭ и проведение биологических исследований: Отчет о НИР. Екатеринбург: Екатеринбургский МНЦ, 1992. С. 1.
22. Поляков Е.В., Волков И.В., Хлебников Н.А., Иошин А.А. // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. Екатеринбург: УрО РАН, 2016. Т. 5. С. 214.
23. Трапезников А.В., Чеботина М.Я., Трапезникова В.Н., Гусева В.П., Николин О.А. Влияние АЭС на радиоэкологическое состояние водоема-охладителя / Под ред. И. М. Донника. Екатеринбург: Академ Наука, 2008. 400 с.
24. Попов И.А. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / Под ред. Е. И. Ермакова. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2004. 248 с.
25. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. С. 275.
26. Klucakova M., Veznikova K. // J. Mol. Struct. 2017. Vol. 1144. P. 33.
27. Swiech W.M., Hamerton I., Huang Zeng et al. // J. Colloid Interface Sci. 2017. Vol. 508. P. 28.
28. Doskočil L., Pekař V.M., Wasserbauer J. // Org. Geochem. 2016. Vol. 95. P. 34.
29. Minghao Zhou, Fangang Meng // Water Res. 2015. Vol. 87. P. 311.
30. Ненахов Д.В., Котов В.В., Стекольников К.Е. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, № 5. С. 665.
31. Kalbitz K., Gever W., Gever S. // Biogeochemistry. 1999. Vol. 47. P. 219.
32. Litvin V.A., Minaev B.F., Baryshnikov G.V. // J. Mol. Struct. 2015. Vol. 1086. P. 25.
33. Поляков Е.В., Емельянова Н.Н., Суриков В.Т., Ильвес Г.Н. // Радиохимия. 2003. Т. 45, № 1. С. 45.