

О СВЯЗИ СУРЬМЫ С ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ ТИПА ГУМУСА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

П. А. УДОДОВ, Р. С. СОЛОДОВНИКОВА,
Н. М. ШВАРЦЕВА, Э. С. РЫЧКОВА

Гидрогеохимия сурьмы почти не изучена, это особенно относится к вопросу о связи ее с органическим веществом. Известно, что ряд химических элементов (Pb, Cu, Bi, Zn и др.) образует комплексные соединения с органическим веществом типа гумуса [1, 2].

С целью выяснения влияния органического вещества на поведение сурьмы в водных растворах и природных водах были проведены полевые работы в районе Семилуженского сурьмяного рудопроявления (Томской области), а также экспериментально-лабораторные работы. На площади Семилуженского участка в 1970—72 гг. было отобрано 83 пробы, из них: 40 проб по поверхностным водотокам, 20 — по источникам и 23 пробы — по скважинам. Во всех этих пробах одновременно проведено определение общего органического вещества — $C_{\text{общ}}$, по Тюрину [5], и содержание сурьмы полярографическим методом по Е. М. Малькову [4]. Содержание органического вещества колеблется от 0,5 до 23 мг/л, в среднем 5—7 мг/л $C_{\text{общ}}$. Соответственно содержание сурьмы в этих водах изменяется от 2,5 до 100 мкг/л, в среднем 20—50 мкг/л. Результаты этих определений приведены на рис. 1 и 2.

Из рис. 1 видно, что органическое вещество встречено во всех типах вод: поверхностных, палеозойских отложений и в водах зон разрывных нарушений. В небольших содержаниях органическое вещество встречено в водах зон разрывных нарушений ($C_{\text{орг}} = 0,2—0,3$ мг/л). Возможно, что глубинные воды обогащаются органическим веществом за счет вышележащих поверхностных вод, которые просачиваются по трещинам. Не исключена возможность присутствия в этих водах собственной органики. При анализе полученных данных выяснилась некоторая закономерность в увеличении содержания сурьмы с ростом органического вещества в поверхностных водах, в водах зон разрывных нарушений этого не наблюдается, воды трещинные занимают между ними промежуточное положение (рис. 2).

Из этого можно заключить, что сурьма в поверхностных водах, возможно, находится в виде сурьмяноорганических соединений.

Интересно было выяснить роль органического вещества в обогащении природных вод сурьмой. Для этого был поставлен опыт по растворимости антимонита в различных растворителях. Навески антимонита фракции 2 мм по 50 мг, отмытые от пыли, помещали в стаканы емкостью 0,5 л, заливали 250 мл соответственно бидистиллятом, бидистиллятом с гуминовой кислотой, бидистиллятом с фульвокислотой с концентрацией кислот 10 и 50 мг/л по содержанию углерода. Результаты опыта

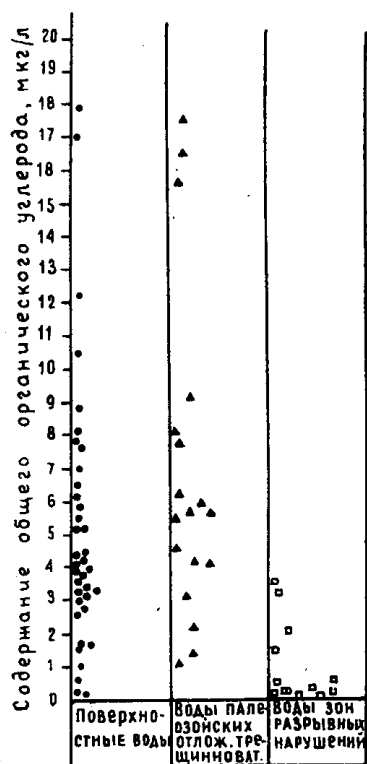


Рис. 1. Содержание общего органического углерода в различных типах вод Семилуженского рудопроявления

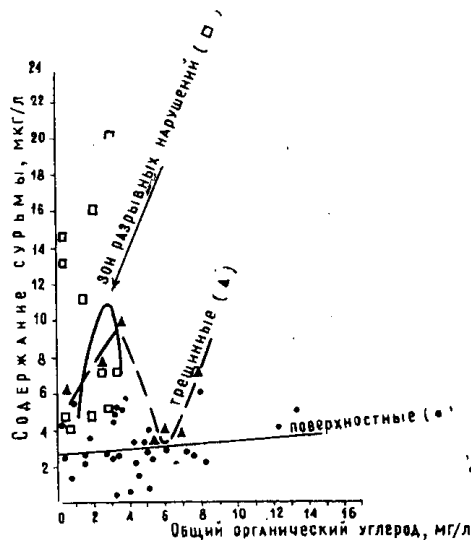


Рис. 2. Зависимость содержания сурьмы от величины общего органического углерода в водах

приведены на рис. 3 и 4. Из рис. 3 видно, что сурьма переходит из антимонита в водный раствор во всех пробах. Однако содержание сурьмы в них при разных pH различно. Наибольшие содержания сурьмы во всех вариантах обнаруживаются в сильноокислой и щелочной средах, при этом замечено, что после озонирования органики в пробах содержание сурьмы увеличивается. Это указывает на взаимодействие сурьмы с органическим веществом, что подтверждается также выделением гумата и

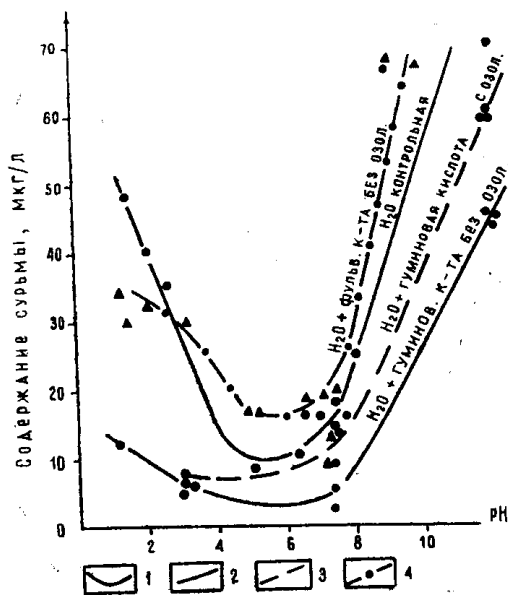


Рис. 3. Растворимость антимонита в зависимости от величины pH в бидистилляте с добавкой гуминовой кислоты и фульвокислоты в количестве 10 мг/л. 1—в контрольной пробе; 2—с прибавлением гумата натрия без его озонирования; 3—с озонированием гумата натрия; 4—с прибавлением фульвокислоты без ее озонирования

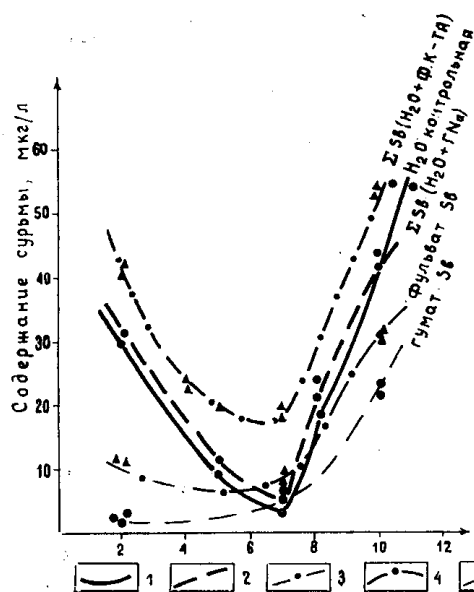


Рис. 4. Растворимость антимонита в зависимости от величины pH в бидистилляте с добавкой гуминовой кислоты и фульвокислоты в количестве 50 мг/л. 1 — в контрольной пробе; 2 — с прибавлением гумата натрия; 3 — гумат сурьмы, отмытый щелочью; 4 — с прибавлением фульвата натрия; 5 — фульват сурьмы, отмытый щелочью

фульвата сурьмы из сухих остатков при экстракции их 1%-ным раствором NaOH (рис. 4). Присутствие гуматов и фульватов сурьмы в нейтральных и щелочных средах говорит об образовании сложных комплексных сурьмяноорганических соединений. Для подтверждения возможности комплексообразования гуминовых кислот с сурьмой нами получены кривые титрования гуминовых кислот и их систем с Sb^{3+} при концентрации Sb^{3+} 100 и 1000 мкг/мл и гуминовых кислот 100 и 200 мкг/мл раствора (рис. 5, 6). Полученные кривые указывают на наличие pH-эффекта, так как на титрование гуминовых кислот с сурьмой расходуются дополнительные количества 0,1 раствора NaOH, что связано с выделением ионов водорода, их замещением ионами сурьмы в молекулах гуминовых кислот, а следовательно, с процессом комплексообразования [3]. Для выяснения характера образуемых комплексов

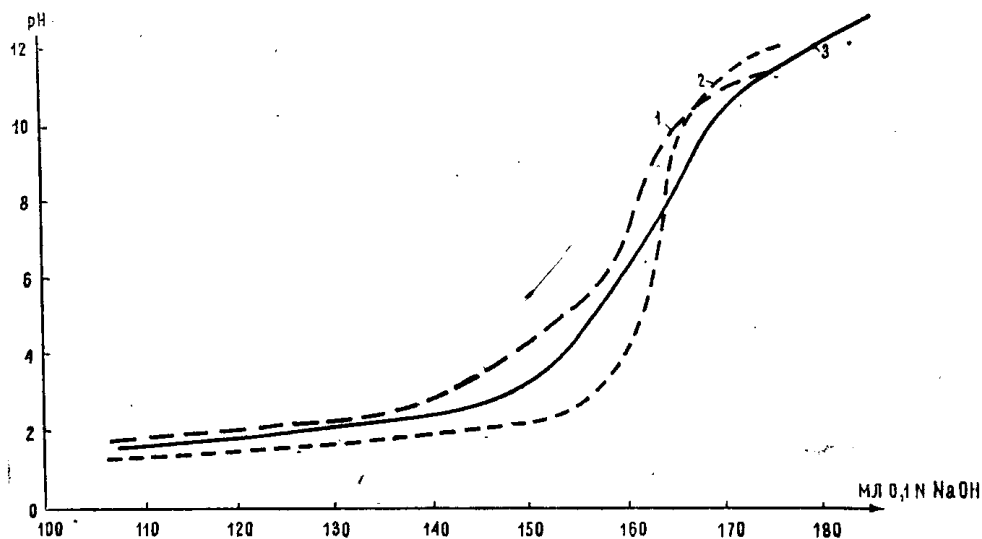


Рис. 5. Кривые потенциометрического титрования гуминовых кислот (Гк) и их систем с сурьмой (при концентрации: Sb — 1000 мкг/мл, Гк — 2000 мкг/мл раствора). 1 — гуминовая кислота; 2 — $SbCl_3$; 3 — гуминовая кислота + $SbCl_3$

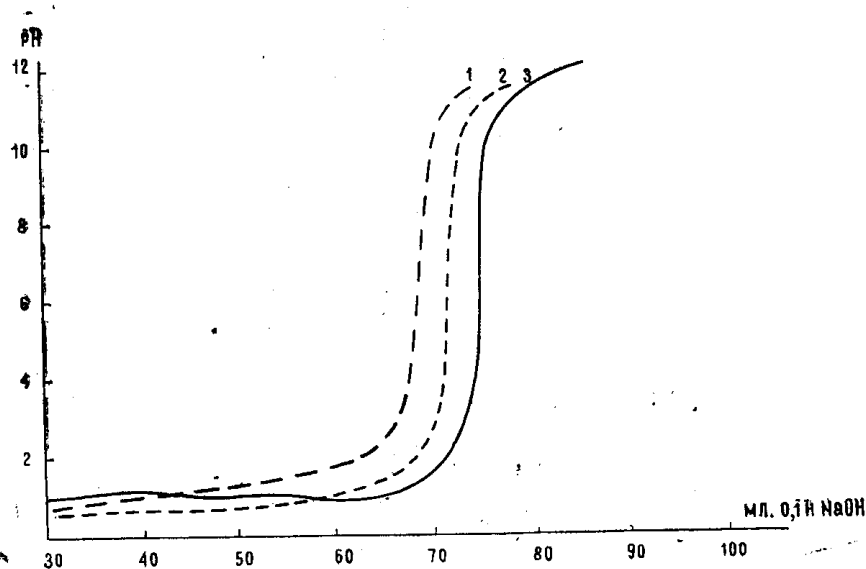


Рис. 6. Кривые потенциометрического титрования гуминовых кислот (Гк) и их систем с сурьмой (при концентрировании: $\text{Sb}—100 \text{ мкг/мл}$, $\text{Гк}—100 \text{ мкг/мл}$ раствора). 1—гуминовая кислота; 2— SbCl_3 ; 3—гуминовая кислота + SbCl_3

(знака заряда, его подвижности и др. свойств) были использованы методы электрофореза и электродиализа.

В начале эксперимента был проведен электрофорез растворов соли SbCl_3 , далее растворов SbCl_3 с гуминовой кислотой в слабокислой и щелочной средах, взятых в соотношении 1 мг Sb^{3+} и 2 мг гуминовой кислоты, который показал, что сурьма из кислого раствора SbCl_3 в отсутствие органического вещества перемещается по фореграмме к катоду в виде SbCl_3 . Электрофореграмма щелочного раствора SbCl_3 указывает на наличие на фореграмме комплексного аниона SbO_2^- , образовавшегося вследствие гидролиза взятой соли. В присутствии органического вещества в слабокислой среде происходит образование сложного комплекса сурьмы с гуминовой кислотой, который менее подвижен, нежели простой комплексный анион сурьмы, однако большая часть сурьмы остается в виде Sb^{3+} (у катода), другая часть ее (много меньше) обнаруживается у анода в виде SbO_2^- и только незначительная часть ее переходит в комплекс с гуминовой кислотой. Образование сложного комплексного соединения сурьмы с гуминовой кислотой подтверждается обнаружением сурьмы после его разрушения кислотой в этой части полюсы электрофореграммы (рис. 6).

Наличие сложных комплексных соединений сурьмы с органическим веществом в природных водах обнаружено также и при проведении электрофореза природной воды с содержанием сурьмы 400 мкг/л и $C_{\text{ср.общ}} 7,4 \text{ мг/л}$. Электрофорез проводили в кислой и щелочной средах. В обоих случаях присутствие сурьмы обнаруживается в анодной и катодной частях электрофореграммы только после разрушения комплексов гуматов сурьмы, при этом значительно больше сурьмы находится в виде отрицательно заряженных комплексов.

Для выяснения знака заряда сурьмяноорганических соединений нами был проведен электродиализ водных растворов, полученных при выщелачивании антимонита с раздельным добавлением в них 50 мг/л (гумата и фульвата натрия). Результаты электродиализа представлены в табл. 1. Из таблицы видно, что в воде с раздельным присутствием гуминовой и фульвокислот соответственно в нейтральной среде преобладают гуматы сурьмы с нейтральным зарядом, находящиеся в осадке, и

Результаты электролиза воды при разных величинах рН с присутствием гуминовой и фульвокислот в количестве 50 мг/л

Величина pH	Содержание сурьмы в растворе с примесью гумата натрия в %					Содержание сурьмы в % в растворе с примесью фульвата натрия					Господствующий знак заряда	
	Камеры электролизатора					Камеры электролизатора						
	катодн.	анодн.	средняя	смыв с катод. мембр.	смыв с анода	катодн.	анодн.	средняя	смыв с катод. мембр. (+)	смыв с анодн. мембр. (-)	ΓSb	ΦSb
pH 2	не обн.	0,01	0,03	0,01	сл.	не обн.	0,007	не обн.	не обн.	не обн.	0	—
pH 5	0,01	~0,01	0,01	0,03	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	0,02	не обн.	0 (коллоиды)	—
pH 7	не обн.	0,003	0,03	не обн.	не обн.	не обн.	0,05	0,02	0,007	не обн.	0	—
pH 9	0,003	0,03	0,01	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	не обн.	—	—

фульваты сурьмы с отрицательным знаком, которые в основном водно-растворимы. В кислой среде преобладают органо-сурьмяные комплексы обеих кислот с положительным зарядом. В щелочной среде происходит перезарядка комплексов и гуматы сурьмы приобретают в основном отрицательный заряд. Следовательно, в зависимости от условий сурьма может находиться в природных водах в виде отрицательно и положительно заряженных комплексов, не исключена возможность и одновременного нахождения этих комплексов.

Выводы

1. При анализе полученных данных выяснилась некоторая закономерность в увеличении содержания сурьмы с ростом органического вещества в поверхностных водах, в водах зон разрывных нарушений этого не наблюдается, воды трещинные занимают между ними среднее положение.

2. Органическое вещество типа гумуса участвует в процессах обогащения природных вод сурьмой с образованием при этом сложных комплексных сурьмяноорганических соединений.

3. В зависимости от условий сурьма может находиться в природных водах в виде отрицательно и положительно заряженных комплексов, не исключена возможность и одновременного нахождения этих комплексов в природных водах, имеющих в основном нейтральную среду, наблюдается преобладание отрицательно заряженных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. М. Манская, Т. В. Дроздова. Геохимия органического вещества. М., изд-во «Наука», 1964.
2. П. А. Удодов, Н. М. Рассказов, Р. С. Солодовникова, Г. Н. Ткачик, Э. С. Лисовик. Некоторые результаты разработки гидрогеохимического метода поисков рудных месторождений. Итоги исследований по геологии и географии за 50 лет 1917—1967. Томск, Изд-во ТГУ, 1968.
3. Г. А. Левашкевич. Взаимодействие гумусовых кислот с ионными формами железа и алюминия. Геология и геохимия кор выветривания. М., изд-во «Наука», АН СССР, 1968.
4. А. А. Резников, Е. П. Муликовская, И. Ю. Соколов. Методы анализа природных вод. М., Изд-во литературы по геологии и охране недр, 1963.
5. И. В. Тюрин. Органическое вещество почвы и его роль в плодородии. М., изд-во «Наука», 1965.