

ПОГЛОЩЕНИЕ МЕДИ ЧЕРНОЗОМОМ ОБЫКНОВЕННЫМ ПРИ РАЗНОМ УРОВНЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ¹

¹Т.В. БАУЭР, ¹Т.М. МИНКИНА, ²Д.Л. ПИНСКИЙ,
¹И.В. ЗАМУЛИНА, ¹Д.В. БРЕНЬ

¹Южный федеральный университет
(Ростов-на-Дону, Россия)
bauertatyana@mail.ru

²Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН
(Пушино, Россия)
pinsky43@mail.ru

Введение. Исследование природы устойчивости почв по отношению к тяжелым металлам (ТМ) связано с изучением закономерностей поглощения загрязняющих веществ почвами. На поглощение ТМ почвами существенное влияние оказывают такие природные факторы, как сопутствующий анион, комплексообразование в растворах, химическая и энергетическая неоднородность поверхности почвенных частиц и образование осадков малорастворимых соединений металлов в почвах (Минкина и др., 2009).

Поверхность почвенных частиц химически и энергетически неоднородна. Для нее характерны обменные места, обладающие неодинаковой избирательностью к различным катионам, включая ТМ в результате их различного пространственного расположения на поверхности (плотность, грань, угол), протонирования отдельных участков поверхности или хемосорбции других веществ. Это ведет к неодинаковой прочности закрепления ТМ на поверхности почвенных частиц, зависимости энергии взаимодействия от степени заполнения поверхности адсорбирующимися катионами и от их индивидуальных свойств (Пинский, 1997).

Количественные характеристики адсорбции ионов металлов почвами зависят от методов их определения. В частности, при гетеровалентном обмене изменение общей концентрации раствора, например, за счет испарения части воды приводит к непропорциональному изменению состава обменных катионов за счет концентрационно-валентностного эффекта (Караванова, Шмидт, 2001).

Особенно важны исследования по изучению поглощения Си почвами, поскольку она относится к числу приоритетных загрязняющих веществ окружающей среды, обладает высокой технофильностью и широко используется в различных отраслях промышленности и сельском хозяйстве. В почвах Си выполняет двойственную функцию: при низких концентрациях является важнейшим микроэлементом, при высоких — характеризуется высокой токсичностью, мутагенным и канцерогенным действиями на живые организмы, способна к биоаккумуляции.

¹ Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 16-14-10217.

Цель настоящей работы состоит в изучении влияния диапазона вносимых концентраций Cu на поглощение ее черноземом обыкновенным.

Объекты и методы исследований. В качестве адсорбента использовался верхний (0-20 см) гумусовый горизонт чернозема обыкновенного тяжелосуглинного на лессовидных суглинках (Ростовская область, Октябрьский район). Исследуемая почва характеризуется следующими физическими и химическими свойствами: Сорг — 3,7%; рН — 7,3; ЕКО — 37,1 смоль (экв)/кг; обменные катионы (смоль (экв)/кг): Ca^{2+} — 31,0, Mg^{2+} — 4,5; CaCO_3 — 0,1%; физическая глина — 53,1%, ил — 32,4%.

Физико-химический анализ состава почвы проводили общепринятыми методами: рН водной вытяжки — потенциометрическим в суспензиях при соотношении почва: вода = 1: 2,5; содержание органического вещества титриметрическим методом (бихроматное окисление по И.В. Тюрину) (Воробьева, 2006); емкость катионного обмена (ЕКО) и обменные катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} — по методу Шаймухаметова (1993); содержание карбонатов — ацидометрическим методом (Практикум по агрономической химии, 1963). Гранулометрический состав почвы определен методом пипетки с пирофосфатной подготовкой пробы (Вадюнин, Корчагина, 1986).

Для изучения адсорбции Cu черноземом обыкновенным использовали растворы нитратов металла. Нитраты меди хорошо растворяются в воде. Считается, что анионы NO_3^- слабо влияют на поведение катионов Cu^{2+} в гетерогенных системах. Показано (Zhang, Sparks, 1996), что Na-монтмориллонит одинаково поглощал Cu^{2+} из 0,25 М хлоридного, перхлоратного, нитратного и сульфатного растворов при рН от 4,31 до 4,54.

Адсорбцию катионов Cu^{2+} изучали на почве в естественной ионной форме. Почву разминали пестиком с резиновым наконечником и отбирали фракцию < 1 мм методом сухого просеивания. К навескам почвы приливали десятикратные (по весу) количества растворов азотнокислых солей металла в узком диапазоне концентраций 0,05-1,0 $\text{мМ}\cdot\text{л}^{-1}$ и широком диапазоне — 0,05-100 $\text{мМ}\cdot\text{л}^{-1}$ для выяснения влияния диапазона концентраций на параметры ионообменной адсорбции ТМ. Широкий диапазон выбранных концентраций охватывает возможные уровни концентраций исследуемых металлов в почвенном растворе как в отсутствии загрязнения, так и при очень высоких нагрузках на почвенную систему.

Суспензии взбалтывали в течение часа и оставляли на сутки в состоянии покоя, после чего фильтровали. Содержание металла в фильтратах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Количество поглощенных катионов Cu^{2+} рассчитывали по разности между концентрациями металла в исходном и равновесном растворе.

Статистическую обработку результатов производили с использованием программы SigmaPlot 12,5 и Excel при доверительной вероятности 0,95. Каждую точку экспериментальных изотерм находили в трехкратной повторности.

Результаты и их обсуждение. На рисунках 1 и 2 показаны изотермы адсорбции Cu из растворов азотнокислых солей металла в диапазоне вносимых концентраций от 0,05 до 1,0 $\text{мМ}\cdot\text{л}^{-1}$ и от 0,05 до 100 $\text{мМ}\cdot\text{л}^{-1}$. Изотермы отражают условия прохождения адсорбционного процесса и его специфические

особенности, а также позволяют оценить адсорбционную емкость почв и их экологическую устойчивость к загрязнению.

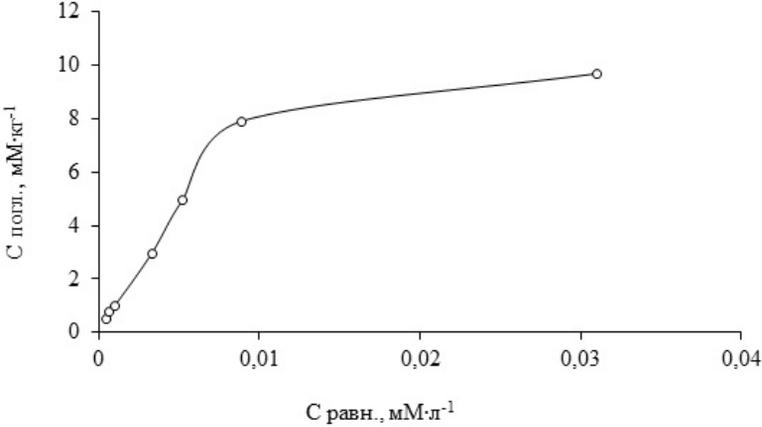


Рис. 1. Изотермы адсорбции Cu^{2+} черноземом обыкновенным из растворов азотнокислых солей металла при внесении ее в концентрации от 0,05 до 1,0 мМ·л⁻¹

С увеличением внесенной концентрации Cu от 0,05 до 100 мМ·л⁻¹ (рис. 2) поглощение ее почвой также возрастает. Во всех случаях изотермы адсорбции Cu^{2+} имеют вид выпуклых кривых и, следовательно, описываются уравнением Ленгмюра (1):

$$C_{\text{ад}} = C_{\infty} K_L C_p / (1 + K_L C_p), \tag{1}$$

где $C_{\text{ад}}$ — количество поглощенных катионов, C_{∞} — величина максимальной адсорбции Cu^{2+} , мМ·кг⁻¹; C_p — концентрация Cu^{2+} в равновесном растворе, мМ·л⁻¹; K_L — константа Ленгмюра, л·мМ⁻¹.

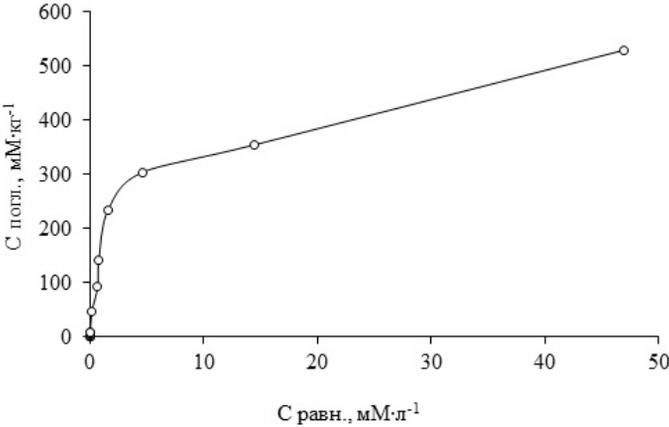


Рис. 2. Изотермы адсорбции Cu^{2+} черноземом обыкновенным из растворов азотнокислых солей металла при внесении ее в концентрации от 0,05 до 100 мМ·л⁻¹

При увеличении концентрации металла от 0,05 до 100,0 мМ·л⁻¹ в исходных растворах количество адсорбированной почвами меди постепенно возрастает, но процент ее постепенно уменьшается, что соответствует данным, полученным М.С. Паниным и Т.И. Сиромля (2005). Снижение интенсивности адсорбции авторы объясняют уменьшением количества адсорбционных центров в почвенном поглощающем комплексе (ППК). В действительности происходит не только уменьшение количества не занятых ТМ обменных центров ППК, но и снижение их сродства к поглощаемым катионам ТМ поскольку центры с наиболее высоким сродством заполняются в первую очередь.

Рассчитанные по уравнению (1) значения параметров адсорбции Cu²⁺ для узкого и широкого диапазона концентраций представлены в таблице 1. Из представленных данных видно, с увеличением концентраций металла (в диапазоне от 0,05 до 100 мМ·л⁻¹) по сравнению с узким диапазоном внесения от 0,05 до 1,0 мМ·л⁻¹ константа K_d падает для Cu в 280 раз. При этом C_∞ исследуемого металла возрастает в 39 раз.

Таблица 1

Параметры адсорбции Cu²⁺ черноземом обыкновенным при внесении металла в различном диапазоне концентраций из растворов азотнокислых солей

Диапазон концентраций металла, мМ·л ⁻¹	Термодинамические параметры адсорбции		
	C_∞ , мМ·кг ⁻¹	K_d , л·мМ ⁻¹	R ²
0,05-1,0	12,80±1,0	114,9±21,3	0,99
0,05-100	495,89±43,72	0,41±0,12	0,94

Такой характер изменения параметров адсорбции Cu²⁺ можно объяснить двумя причинами: наличием нескольких типов адсорбционных центров, обладающих различным сродством к исследуемым катионам металла. Причем, центры с наибольшим сродством заполняются в первую очередь, предположительно по типу специфической сорбции (начальные участки изотерм, характеризующиеся большим углом наклона (равновесная концентрация 0-10 мМ/л). По мере их заполнения происходит адсорбция катионов металла на сорбционных центрах с меньшим сродством к ним и с более низкой энергией связи (неспецифическая адсорбция), чему соответствуют конечные участки кривых (равновесная концентрация 10-100 мМ/л). Аналогичные данные получены Т.И. Гулькиной (2003) для Cu в черноземах выщелоченных. Снижение интенсивности адсорбции обусловлено, вероятно, уменьшением количества свободных адсорбционных центров в ППК. Одной из причин может также быть изменение поверхностных свойств почвенных частиц в результате поглощения почвой определенного количества элемента.

Другое объяснение может быть связано с увеличением вероятности формирования осадков труднорастворимых солей металла на поверхности почвенных частиц при больших концентрациях ТМ в исходных растворах

Таким образом, диапазон концентраций Cu в контактирующих растворах влияет на параметры адсорбции металла почвой. По мере увеличения вносимых концентраций Cu наблюдается значительное снижение интенсивности адсорбции и увеличение количества поглощенных катионов металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв и грунтов. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.
2. Воробьева Л.А. Теория и практика химического анализа почв. М.: ГЕОС, 2006. 400 с
3. Гулькина Т.И. Адсорбция меди основными типами почв Семипалатинского Прииртышья: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Новосибирск, 2003. С. 22.
4. Караванова Е.И., Шмидт С.Ю. Сорбция водорастворимых соединений меди и цинка лесной подстилкой // Почвоведение. 2001. № 9. С. 1083-1091.
5. Минкина Т.М. Влияние сопутствующего аниона на поглощение цинка, меди и свинца черноземом / Т.М. Минкина и др. // Почвоведение. 2009. № 5. С. 560-566.
6. Панин М.С., Сиромля Т.И. Адсорбция меди почвами Семипалатинского Прииртышья // Почвоведение. 2005. № 4. С. 416-426.
7. Пинский Д.Л. Ионообменные процессы в почвах. Пушкино: ОНТИ ПЦН РАН, 1997. С. 166.
8. Практикум по агрономической химии / под ред. А.В. Петербургского. М.: Изд-во Сельскохозяйственной литературы, 1963. 592 с.
9. Шаймухаметов М.Ш. К методике определения поглощенных Са и Mg в черноземных почвах // Почвоведение. 1993. № 12. С. 105-111.
10. Zhang Z.Z., Sparks D.L. Sodium-copper exchange on Wyoming montmorillonite in chloride, perchlorate, nitrate and sulfate solution // Soil Science Society of America journal. 1996. Vol. 60. P. 1750-1757.