

УДК 546.56+546.74+546.73+546.81:631.41

Поглощение тяжелых металлов почвенно-поглощающим комплексом в сосняке мшистом*

А.В. Хаданович, В.Г. Свириденко, Ю.А. Пролесковский

Введение

Тяжелые металлы, поступающие в почву из природных и техногенных источников в виде разнообразных химических соединений, в ходе миграции вовлекаются в различные биогеохимические процессы, влияющие на их дальнейшую трансформацию [1]. Важнейшим из этих процессов является адсорбция тяжелых металлов почвенно-поглощающим комплексом (ППК).

Среди положительных эффектов сорбционной способности почвы следует отметить удержание ею в состоянии обменного поглощения элементов питания, а также предохранения их от быстрого вымывания атмосферными осадками [2]. Благодаря сорбционной способности возможна жизнь не только на богатых, но и бедных по составу почвах [3], происходит почти круговой характер естественных циклов элементов в экосистемах [4]. Основным механизмом физико-химической (обменной) поглотительной способности почв является процесс сорбции.

По характеру связей, образующихся между поглощенными ионами и функциональными группами на поверхности твердой фазы, различают неспецифическую и специфическую адсорбцию. Неспецифическая адсорбция обусловлена молекулярными и кулоновскими силами и осуществляется главным образом в диффузной части двойного электрического слоя (ДЭС), она мало зависит от природы ионов. Взаимодействие такого типа с обменными центрами ППК характерно для ионов металлов.

Специфическая адсорбция происходит в плотной части ДЭС и предполагает образование более прочных связей координационного типа. Она более избирательна, чем неспецифическая адсорбция и зависит как от природы обменных центров, так и от свойств противоионов. Почвой специфически адсорбируются катионы щелочноземельных металлов, а также гидролизованные или полимерные формы тяжелых металлов.

Роль почв в глобальных биосферных явлениях в значительной степени определяется режимом формирования и обновления различных групп органического вещества в почвах [5]. Накопившийся материал по проблемам поглотительной сорбционной функции и органического вещества почвы позволяет сделать вывод о том, что определенное экологическое значение имеет качественное разнообразие органического вещества [6].

К настоящему времени наметилась тенденция к углубленному изучению влияния живого компонента биогеоценозов на основные агрохимические характеристики почв. Рядом исследователей установлено, что растительные выделения существенно изменяют свойства почвы [6,7]. Изучение сорбционных свойств почв, отличающихся растительным покровом при различном уровне техногенного воздействия, имеет определенное практическое значение. Решение данной экологической проблемы позволит оценивать и прогнозировать состояние почвенного покрова, разрабатывать мероприятия по снижению и ликвидации токсико-экологических последствий промышленного загрязнения.

Целью настоящей работы является изучение процессов почвенной сорбции тяжелых металлов в сосняке мшистом.

* работа выполнена при финансовой поддержке ГПФИ «Лесные биогеоценозы» № госрегистрации 20021617 от 23.05.2002 г.

Объект и методы исследования

Для проведения исследований выбрана самая распространенная в Республике Беларусь формация сосновых лесов (Pineta), характеризующаяся дерново-подзолистыми почвами. Заложены пробные площадки в трехкратной повторности в зависимости от встречаемости растительных группировок исследуемого объекта. Параллельно были выделены участки без живого напочвенного покрова для почвы у стволов сосны и под кустами крушины. Растительные группировки в сосняке мшистом составили мощный моховой покров, доминирующие виды растений – черника и овсяница. Отбор проб почвы для общей характеристики объектов проводили общепринятыми методами (почвенные разрезы, прикопки) в соответствии с существующим руководством [8]. Так как основные исследования проводились в гумусовом слое почвы, основную партию проб отбирали на глубине 0-15 см почвенным буром с последующим удалением корней растений. В почвенных образцах по методикам ГОСТа [9,10] были выполнены следующие следующие анализы: потенциометрическое определение рН солевой и водной вытяжек, определение гумуса по методу М. В. Тюрина в модификации ЦИНАО.

С целью изучения особенностей поглощения меди и свинца дерново-подзолистой почвой с различной степенью техногенного загрязнения был поставлен модельный эксперимент. Адсорбцию тяжелых металлов изучали в широком диапазоне концентраций от 2 до 500 мкг/мл цинка, от 5 до 500 мкг/мл меди и от 10 до 1000 мкг/мл свинца. К 1 г измельченной почвы и пропущенной через 1-миллиметровое сито, приливали по 20 мл раствора нитрата свинца, меди и цинка, энергично встряхивали, оставляли для взаимодействия твердой фазы с раствором в течение суток. Затем пробы центрифугировали в течение 20 минут при 3000 об./мин, растворы декантировали и измеряли значения рН на лабораторном иономере И-160. В надосадочной жидкости определяли равновесные концентрации металлов полярографическим методом.

Равновесные концентрации исследуемых катионов определяли по [11] со следующей модификацией: аликвоту анализируемого раствора выпаривали, сухой остаток растворяли в 1М азотной кислоте, в зависимости от концентрации вносимого загрязнителя отбирали исследуемый раствор и доводили объем до 5 мл раствором азотной кислоты. На азотнокислом фоне медь восстанавливается с потенциалом пика – 0,25В, свинец – 0,6В; для полярографического определения цинка в анализируемый раствор добавляли аммиачный раствор до рН 5,2. На аммонийно-нитратном фоне цинк восстанавливается на полярограмме с пиком – 1,1В (относительно донной ртути).

Результаты и их обсуждение

Исследования агрохимических характеристик почв показали, что значения обменной кислотности колебались в пределах 3,4–4,1 единиц рН. Низкие величины обменной кислотности наблюдались на пристволовых участках без живого напочвенного покрова и в местах, где развит мощный моховой покров; значение гидролитической кислотности изменялось в пределах 5,12–9,81 мг-экв/100 г почвы. Содержание гумуса в слое почвы 0-15 см варьировало от 5,10 до 10,15 %. Максимальное содержание гумуса – 8,31-10,09 % характерно для участков без живого напочвенного покрова у стволов деревьев и под кустами крушины, а минимальное его содержание (5,15-6,70 %) отмечалось при доминировании черники.

Результаты сорбционного эксперимента представлены в таблице 1.

Полученные данные по содержанию тяжелых металлов в загрязненных пробах были использованы для расчета максимальной сорбционной емкости почв. Расчеты проводили по линеализированной форме уравнения Ленгмюра.

По полученным данным были построены изотермы сорбции свинца, меди и цинка почвой в координатах: Q_i – количество поглощенного i – го металла (мкг/г), C_i – равновесная концентрация металла в растворе (мкг/мл) (рис.1-2) и C_i / Q_i от C_i – что соответствует координатам уравнения Ленгмюра в линейной форме:

$$\frac{C}{Q} = \frac{1}{Q_{\max} K} + \frac{1}{Q_{\max}} C,$$

где Q – количество адсорбированного вещества на 1 г адсорбента, C – равновесная концентрация, K – константа равновесия, Q_{max} – максимальное количество вещества, поглощенное адсорбентом (сорбционная емкость).

Таблица 1
Поглощение катионов меди, свинца и цинка дерново-подзолистой супесчаной почвой в сосняке мшистом из растворов с различным содержанием металлов

Точка на изотерме сорбции	медь		свинец		цинк				
	C _{исх} мкг/мл	Поглощенное количество, Q _{сu}		C _{исх} мкг/мл	Поглощенное количество, Q _{pb}		C _{исх} мкг/мл	Поглощенное количество, Q _{zn}	
		% от C _{сu}	мкг/г		% от C _{pb}	мкг/г		% от C _{zn}	мкг/г
1	5	$\frac{92,5}{90,8}$	$\frac{92,5}{90,8}$	10	$\frac{98,0}{97,0}$	$\frac{196,0}{194,0}$	2	$\frac{87,5}{85,6}$	$\frac{35,0}{34,2}$
2	10	$\frac{93,0}{91,3}$	$\frac{186,0}{182,6}$	20	$\frac{98,0}{97,0}$	$\frac{392,0}{388,0}$	4	$\frac{89,0}{86,0}$	$\frac{71,2}{68,8}$
3	25	$\frac{93,5}{92,0}$	$\frac{467,5}{460,0}$	50	$\frac{96,4}{94,2}$	$\frac{964,0}{942,0}$	10	$\frac{89,6}{86,0}$	$\frac{179,2}{172,0}$
4	50	$\frac{93,7}{77,8}$	$\frac{937,0}{778,0}$	100	$\frac{96,1}{94,0}$	$\frac{1922,0}{1880,0}$	20	$\frac{84,5}{80,3}$	$\frac{338,0}{321,2}$
5	100	$\frac{80,5}{65,0}$	$\frac{1610,0}{1300,0}$	250	$\frac{90,5}{84,7}$	$\frac{4525,0}{4235,0}$	40	$\frac{74,3}{69,5}$	$\frac{594,4}{556,0}$
6	250	$\frac{72,4}{63,2}$	$\frac{3625,0}{3160,0}$	500	$\frac{90,0}{81,0}$	$\frac{9000,0}{8100,0}$	100	$\frac{68,7}{53,4}$	$\frac{1374,0}{1068,0}$
7	500	$\frac{69,6}{62,5}$	$\frac{6960,0}{6250,0}$	750	$\frac{87,5}{76,5}$	$\frac{13,125,0}{11475,0}$	200	$\frac{41,5}{40,3}$	$\frac{1660,0}{1612,0}$
8	–	–	–	1000	$\frac{81,3}{70,3}$	$\frac{16260,0}{14060,0}$	–	–	–

Примечание: числитель – почвы без живого напочвенного покрова; знаменатель – почвы с хорошо развитым моховым покровом (черничник, овсяница).

Из графиков видно, что изотермы поглощения имеют вид ломаных кривых. Такой характер зависимости количеств поглощенных металлов от состава равновесного раствора является следствием энергетической неоднородности центров ППК [1]. Процессы сорбции меди по своим особенностям приближались к сорбции свинца.

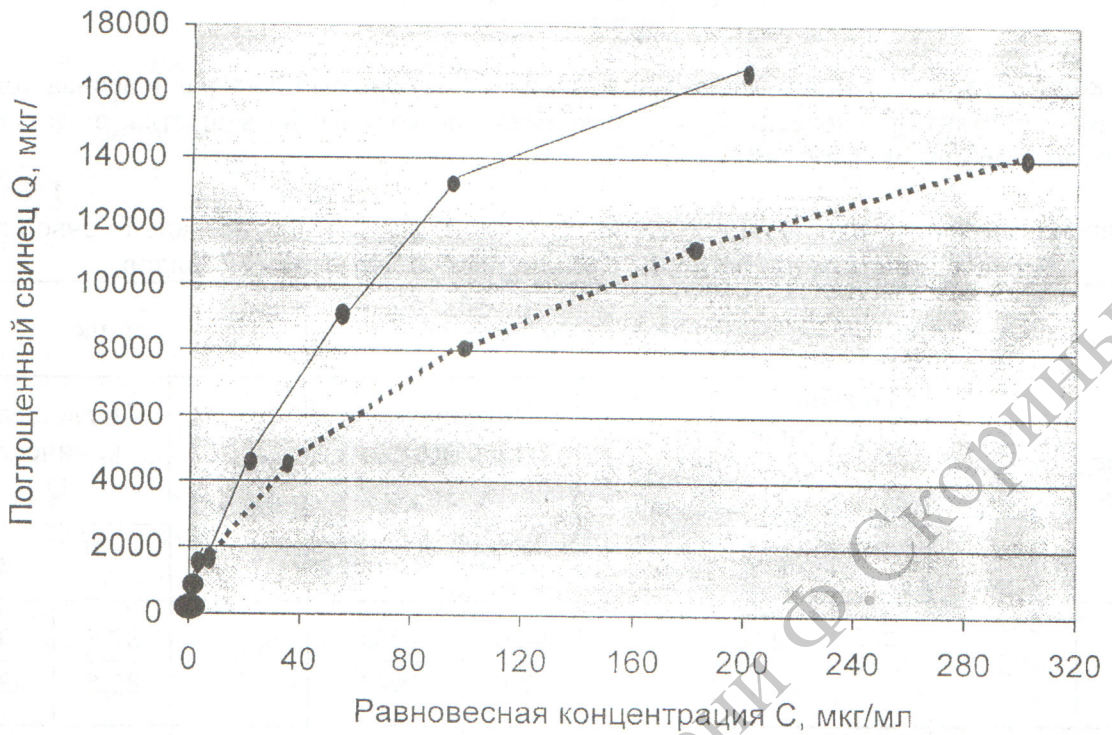


Рис. 1. Изотермы сорбции свинца почвой (сплошная линия – почва без живого напочвенного покрова; пунктирная линия – почва с хорошо развитым напочвенным покровом (черника, овсяница)). Соотношение фаз 1:20.

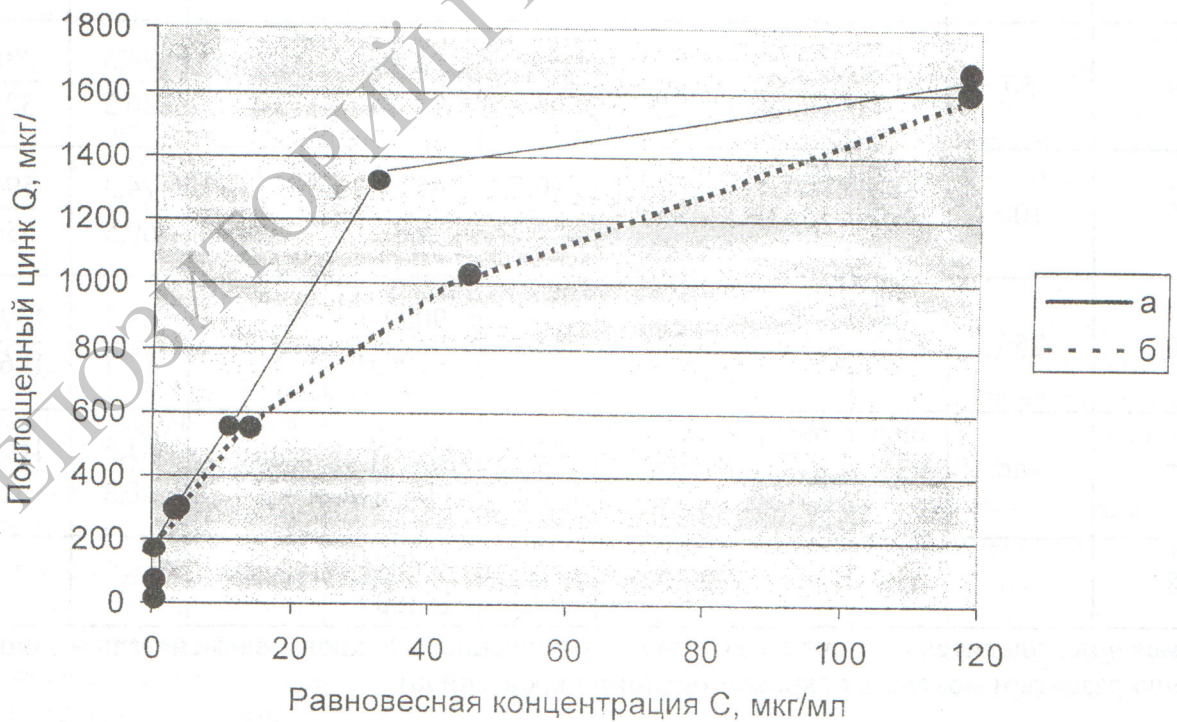


Рис. 2. Изотермы сорбции цинка почвой (а – без живого напочвенного покрова, б – с хорошо развитым напочвенным покровом (черника, овсяница)). Соотношение фаз 1:20.

Во всем диапазоне концентраций металлов почва с различным напочвенным покровом адсорбировала свинец и медь в больших количествах, чем цинк, причем в области низких концентраций практически весь свинец из раствора переходил в адсорбированное состояние и практически приближался к ста процентам. В целом для всех трех металлов характерны предпочтительная адсорбция в интервале микроконцентраций и заметное уменьшение поглощения по мере заполнения тяжелыми металлами почвенного поглощающего комплекса.

С изменением техногенной нагрузки меняется доля поглощения металлов относительно внесенного количества. Например, при увеличении исходных концентраций тяжелых металлов в 100 раз процент адсорбции в почвах без напочвенного покрова изменялся для свинца с 98 до 81,3; меди – с 92,5 до 69,6; цинка – с 87,5 до 83,0. В почвах с хорошо развитым моховым покровом с преобладанием черники и овсяницы отмечалось снижение величины сорбции (%) для свинца до 70,3; меди – до 62,5; цинка – до 40,3. Полученные данные хорошо согласуются с исследованиями Горбатова и др.[12]. Высокое относительное сродство почв к ионам металлов явилось одной из их способностей специфически взаимодействовать с поверхностными функциональными группами ППК с образование прочных связей координационного типа. С ростом концентраций отмечалось уменьшение сорбционной способности и разделение изотерм на две части, что можно объяснить наличием на поверхности адсорбента двух типов относительно однородных сорбционных мест, отличающихся мерой сродства к тяжелым металлам, причем эти места заполняются в первую очередь. Для образования поверхностных координационных соединений свинца, меди и цинка с функциональными группами ППК в результате специфической адсорбции необходимо, чтобы адсорбированные ионы находились в непосредственной близости от поверхности почвенных частиц. Поэтому можно предположить, что значительная часть адсорбированных ионов свинца, меди и цинка находится в плотной части двойного электрического слоя на расстоянии наибольшего сближения с поверхностью (1).

При возрастании техногенной нагрузки до определенной величины происходит также относительное снижение интенсивности поглощения металлов. Снижение угла наклона изотерм фактически отражает изменение величин коэффициентов распределения $K_{d_i} = \frac{Q_i}{C_i}$ и свидетельствует о том, что с увеличением «степени загрязнения» сродство металлов к твердой фазе уменьшается, а подвижность их увеличивается. С возрастанием нагрузки сильнее проявляются различия в поведении цинка по отношению к меди и свинцу; увеличивается подвижность всех исследуемых катионов.

В условиях модельного эксперимента постоянно контролировали значения pH растворов, так как уменьшение pH приводило к высвобождению ионов водорода и замене их ионами металлов. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Значения активностей ионов водорода в исходных и равновесных растворах в сорбционном эксперименте

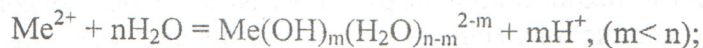
Таблица 2

Точка на изотерме	Вносимый загрязнитель почвы					
	Медь		Свинец		Цинк	
	a _{H+} в растворе, моль/л		a _{H+} в растворе, моль/л		a _{H+} в растворе, моль/л	
	исх.	Равновесн.	Исх.	Равновесн.	Исх.	Равновесн.
1	$7,08 \cdot 10^{-6}$	$8,51 \cdot 10^{-6}$	$3,98 \cdot 10^{-6}$	$4,90 \cdot 10^{-6}$	$1,66 \cdot 10^{-6}$	$3,02 \cdot 10^{-6}$
2	$7,41 \cdot 10^{-6}$	$9,77 \cdot 10^{-6}$	$6,31 \cdot 10^{-6}$	$6,92 \cdot 10^{-6}$	$2,75 \cdot 10^{-6}$	$4,67 \cdot 10^{-6}$
3	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$1,95 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$5,50 \cdot 10^{-6}$	$6,31 \cdot 10^{-6}$
4	$2,19 \cdot 10^{-5}$	$2,63 \cdot 10^{-5}$	$2,09 \cdot 10^{-5}$	$2,45 \cdot 10^{-5}$	$6,31 \cdot 10^{-6}$	$7,08 \cdot 10^{-6}$
5	$2,45 \cdot 10^{-5}$	$2,88 \cdot 10^{-5}$	$2,34 \cdot 10^{-5}$	$2,88 \cdot 10^{-5}$	$9,33 \cdot 10^{-6}$	$1,10 \cdot 10^{-5}$
6	$3,39 \cdot 10^{-5}$	$3,89 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$3,16 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$1,38 \cdot 10^{-5}$
7	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$4,27 \cdot 10^{-5}$	$3,31 \cdot 10^{-5}$	$3,72 \cdot 10^{-5}$	$1,58 \cdot 10^{-5}$	$1,70 \cdot 10^{-5}$
8	–	–	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$4,07 \cdot 10^{-5}$	–	–

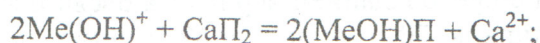
Изменение pH почвенных ионообменных систем происходило либо по типу реакций гидролиза катионов металлов и их адсорбции, либо по типу коадсорбции гидроксильных групп. Выяснение механизмов замещения ионов водорода требует дальнейших исследований.

Обмен с участием гидролизованных форм металлов можно представить следующим сложным процессом, включающим в себя несколько элементарных реакций:

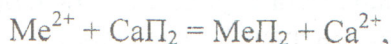
- 1) гидролиз катионов ТМ в растворе:



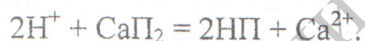
- 2) обмен с участием гидролизованных форм ТМ:



- 3) обмен с участием свободных катионов ТМ:



- 4) процесс, протекающий с участием образовавшихся в результате гидролиза протонов:



Возможен и другой вариант обмена гидролиза катионов:



При этом протоны, образующиеся в результате гидролиза, также вступают в ионный обмен и частично выводятся из реакционной сферы. В результате, бинарный процесс переходит в трехионный, нарушается формальная стехиометрия обмена, что не учитывается существующими количественными теориями ионного обмена [13].

Вычисленные значения $Q_{\text{max}}(\text{Pb}) = 37,5$ мкмоль/г; $Q_{\text{max}}(\text{Cu}) = 27,3$ мкмоль/г; $Q_{\text{max}}(\text{Zn}) = 15,4$ мкмоль/г для образцов почв без живого напочвенного покрова и соответственно $Q_{\text{max}}(\text{Pb}) = 15,0$ мкмоль/г; $Q_{\text{max}}(\text{Cu}) = 6,4$ мкмоль/г; $Q_{\text{max}}(\text{Zn}) = 8,3$ мкмоль/г для образцов почв с хорошо развитым моховым покровом (с преобладанием черники и овсяницы) свидетельствуют о большей сорбционной емкости почвы первой группы образцов. Во всех исследуемых вариантах избирательность возрастает в ряду $\text{Zn} < \text{Cu} < \text{Pb}$.

Заключение

В исследуемом диапазоне техногенных нагрузок дерново-подзолистая почва характеризуется более высокой сорбционной емкостью по отношению к свинцу и меди. С увеличением концентраций вносимых загрязнителей прочность закрепления этих металлов выше по сравнению с цинком.

Установлено, что почва без живого напочвенного покрова в большей степени адсорбирует исследуемые тяжелые металлы, чем почва с хорошо развитым напочвенным покровом с преобладанием черники и овсяницы. Максимальная емкость поглощения (Q_{max}) составила для свинца – 37,5 мкмоль/г; меди – 27,3 мкмоль/г; цинка – 15,4 мкмоль/г для образцов почв без живого напочвенного покрова. Почвы с хорошо развитым моховым покровом (с преобладанием черники и овсяницы) адсорбировали тяжелые металлы в следующих количествах: свинец – 15,0 мкмоль/г; медь – 6,4 мкмоль/г; цинк – 8,3 мкмоль/г. При увеличении концентрации вносимых загрязнителей значения pH почвенных растворов сдвигались в более кислую область, что свидетельствует о выделении протонов водорода в процессах сорбции.

Цинк сорбировался почвой в меньших количествах, чем свинец и медь. Однако его содержание необходимо регулярно контролировать в первую очередь как наиболее подвижного элемента в почвах.

Авторы статьи выражают благодарность зав. лабораторией Института Леса НАН Б канд. биол. наук Шевцовой Людмиле Викторовне за содействие в проведении отдельных стадий эксперимента.

Abstract

The authors studied adsorption of copper and zinc by clay sod-podzolic ground having various levels of technical pollution. The sod-podzolic ground is characterized by a higher lead and copper adsorption capacity.

Литература

1. Пинский Д.Л., Фиала К., Моцик А., Душкина Л.Н. Исследование механизма поглощения меди, кадмия и свинца лугово-черноземной карбонатной почвой // Почвоведение, № 11, 1986. – С. 58-66.
2. Ладонин Д.В. Особенности специфической сорбции меди и цинка некоторыми почвенными минералами // Почвоведение, 1997. – № 12. – С. 1474-1485.
3. Ладонин Д.В., Марголина С.Е. Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами // Почвоведение, 1997. – № 7. – С. 806-811.
4. Ладонин Д.В. Конкурентные взаимоотношения ионов при загрязнении почвы тяжелыми металлами // Почвоведение, 2000. – С. 1285-1293.
5. Карпачевский Л.О. Лес и лесные почвы. – М.: Лесн. пром-сть, 1981. – 261 с.
6. А.Д. Фокин. О роли органического вещества в функционировании природных и сельскохозяйственных экосистем // Почвоведение, 1994. – № 4. – С. 40-45.
7. Баранецкий Г.Г. Химическое взаимодействие древесных растений. – Львов: Свит, 1990. – С. 83-106.
8. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. – М.: Наука, 1985. – 263 с.
9. ГОСТ 26204-84-ГОСТ 26312-84. Почвы. Методы анализа. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов. – 1984.
10. ГОСТ 28168-89. Почвы. Отбор проб. Издание официальное. – М.: Изд-во стандартов, 1989.
11. Свириденко В.Г., Пролесковский Ю.А. Одновременное полярографическое определение меди, свинца, молибдена, цинка в природных рассолах // Химия и технология воды, 1989. – 11, № 7. – С. 609-610.
12. В.С. Горбатов, Н.Г. Зырин, А. И. Обухов Адсорбция почвой цинка, свинца и кадмия // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 17, Почвоведение, 1988. – № 1.
13. Ринькис Г.Я., Ноллендорф В.Ф. Сбалансированное питание растений макро-и микроэлементами. – Рига, 1982. – 301 с.