

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ КАДМИЯ В СИСТЕМЕ ПОЧВА – ПОЧВЕННЫЙ РАСТВОР

В статье рассматриваются вопросы, связанные с процессами сорбции ионов кадмия почвенным поглощающим комплексом дерново-подзолистой супесчаной почвы Гомельского региона. На основе экспериментальных данных рассчитаны значения концентраций комплексов кадмия с неорганическими лигандами.

This article discusses issues related to the processes of sorption of cadmium soil absorbing complex sod-podzolic sandy loam soil of the Gomel region. On the basis of experimental data, the values of the concentrations of cadmium complexes with ligands nerganicheskimi.

Тяжелые металлы, ионы, кадмий, комплексные соединения, сорбция, адсорбция, почва, сульфатные комплексы, хлоридные комплексы, атомно-абсорбционный метод.

Тяжелые металлы – приоритетные загрязнители биосферы. Природные источники поступления тяжелых металлов являются: выветривание горных пород и минералов, эрозийные процессы, вулканическая деятельность, техногенные - добыча и переработка полезных ископаемых, сжигание топлива, движение транспорта, деятельность сельского хозяйства. Почва является уникальным адсорбентом, особую роль в этом процессе играют органическая и неорганическая составляющая почвы, так состав минеральных почвенных компонентов определяют многие свойства почвы [1]. В почвах тяжелые металлы присутствуют в следующих формах: водно-растворимые (например, в почвенном растворе); обменные; связанные в органические соединения; захваченные в оксидах железа и марганца; собственные минералы (например, карбонаты, фосфаты и сульфиды тяжелых металлов); связанные в структуре силикатов (т. е. в нерастворимом остатке) [2].

Исследования в области поступления и миграции тяжелых металлов в системе почва – почвенный раствор являются приоритетными и актуальными. Катионы металлов реагируют с компонентами почвенного раствора, состав которого сложен и включает большой набор ионов и молекул. Формы нахождения двухвалентных ионов металлов в почве определяются закономерностями комплексообразования их с ионами, преобладающими в почвенном растворе, и которые оказывают заметное влияние на подвижность металлов в почве, образуя растворимые комплексы. В результате сорбции гидратированных катионов почвы образуются как внешне-, так и внутрисферные поверхностные комплексные соединения. Образованию последних способствует присутствие на поверхности почвенных частиц функциональных групп основной природы. На поверхности почвенных частиц находятся функциональные

группы различной химической природы, их кислотноосновные свойства изменяются в широких пределах – от сильных кислот (сульфогруппы) до сильных оснований (амино- и сульфгидрильные группы) [3].

Кадмий, являющийся одним из приоритетных загрязнителей, образует соединения, изотипичные соответствующим соединениям таких катионов, как Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} и в некоторых случаях Ca^{2+} . При выветривании кадмий легко переходит в раствор, где присутствует в виде Cd^{2+} . Он может образовывать также комплексные ионы ($CdCl^+$, $CdOH^+$, $CdHCO_3^+$, $CdCl_3^-$, $CdCl_4^{2-}$, $Cd(OH)_3^-$ и $Cd(OH)_4^{2-}$) и органические хелаты. Способность кадмия и его аналогов к комплексообразованию определяется, во-первых, наличием у атомов и ионов этих металлов свободных валентных орбиталей и, во-вторых, способностью d-электронов предпоследнего уровня этих элементов участвовать в донорно-акцепторных взаимодействиях с лигандами [4, 5].

Целью исследования явилось изучение особенностей сорбции ионов кадмия почвенным поглощающим комплексом дерново-подзолистой супесчаной почвы Гомельского региона.

В качестве объекта исследований были отобраны образцы дерново-палевых подзолистых слабоподзоленных почв на лессовидных связных супесях, подстилаемых моренными суглинками в Гомельском районе. В почвенных образцах определяли основные агрохимические показатели: уровень рН почвенного раствора – потенциметрическим методом; общее содержание гумуса – по методу Тюрина. Принцип метода основан на окислении органического вещества почвы хромовой кислотой до образования углекислоты. Определение подвижного фосфора, подвижного калия проводили по стандартным методикам [6]. Для определения содержания подвижных форм соединений металлов, применяли вытяжки с использованием 1 М хлороводородной кислоты и буферного раствора ацетата аммония с рН 4,8 [7].

Сорбцию ионов кадмия изучали в диапазоне вносимых концентраций металлов в почву от $8 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. К 1 г почвы, измельченной и пропущенной через сито диаметром 1 мм, приливали по 20 мл растворов нитратов исследуемых катионов, энергично встряхивали и оставляли на сутки. Пробы центрифугировали в течение 20 минут при 10 000 об./мин, растворы декантировали и измеряли значения рН на лабораторном иономере И-160. В надосадочной жидкости определяли равновесные концентрации ионов кадмия методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией. Применение атомно-абсорбционного метода дает возможность обнаружения кадмия с чувствительностью $3 \cdot 10^{-5}$ % в удобрениях, растениях и почвах [8].

Исследуемые образцы почвы характеризовались следующими показателями: значение рН почвенной вытяжки близко к нейтральной и составляет 6,70 единицы, для данной почвы характерны низкие содержания гумуса – 1,87 %; подвижного фосфора – 247 мг/ кг почвы; калия – 173 мг/кг почвы; емкость поглощения составляет 0,0338 мг-экв/100 г почвы. Результаты сорбционного эксперимента представлены в таблице 1.

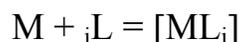
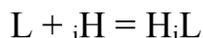
Таблица 1.

Параметры специфической сорбции ионов кадмия почвенным-поглощающим комплексом дерново-подзолистой супесчаной почвы

$C_{\text{исх.}} \text{ моль/л}$	% поглощения	$C_{\text{равн.}} \text{ моль/л}$
$9 \cdot 10^{-6}$	14,5%	$8 \cdot 10^{-6}$
$2 \cdot 10^{-5}$	12,8%	$2 \cdot 10^{-5}$
$4 \cdot 10^{-5}$	7,5%	$4 \cdot 10^{-5}$
$9 \cdot 10^{-5}$	5,3%	$9 \cdot 10^{-5}$
$2 \cdot 10^{-4}$	1,6%	$2 \cdot 10^{-4}$

Для ионов кадмия характерны предпочтительная адсорбция в интервале микроконцентраций и заметное уменьшение поглощения по мере заполнения ионами кадмия почвенного поглощающего комплекса. Уменьшение адсорбируемости с ростом концентраций можно объяснить наличием на поверхности адсорбента двух типов относительно однородных сорбционных мест, отличающихся мерой сродства к тяжелым металлам [7].

В растворе возможны реакции:



Константой протонирования лиганда:

$$B_i = \frac{[H_iL]}{[L] \cdot [H]^i};$$

Общей константой устойчивости комплекса:

$$\beta_i = \frac{[M_iL]}{[M] \cdot [L]^i};$$

И ступенчатой константой устойчивости комплекса:

$$x_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}] \cdot [L]}$$

При этом $\beta_i = x_1 x_2 \dots x_i$; $\beta_1 = x_1$. Ион металла можно считать нулевым комплексом ML_0 , тогда $\beta_c = [ML_0] / [M][1]^0 = 1$.

С целью определения содержания приоритетных комплексных соединений кадмия нами были рассчитаны значения концентраций сульфатных и хлоридных комплексов, результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Концентрации комплексов ионов кадмия (моль/л)

$C_{\text{равн.}} \text{ моль/л}$	$[CdSO_4]^0$	$[CdCl_4]^{2-}$	$[CdCl_3]^-$	$[CdCl_2]^0$	$[CdCl]^+$
$8 \cdot 10^{-6}$	$2,78 \cdot 10^{-9}$	$1,54 \cdot 10^{-19}$	$5,51 \cdot 10^{-15}$	$6,24 \cdot 10^{-11}$	$1,25 \cdot 10^{-7}$
$2 \cdot 10^{-5}$	$6,95 \cdot 10^{-9}$	$3,86 \cdot 10^{-19}$	$1,37 \cdot 10^{-14}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$	$3,14 \cdot 10^{-7}$
$4 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-8}$	$7,72 \cdot 10^{-19}$	$2,75 \cdot 10^{-14}$	$3,12 \cdot 10^{-10}$	$6,28 \cdot 10^{-7}$
$9 \cdot 10^{-5}$	$3,13 \cdot 10^{-8}$	$1,73 \cdot 10^{-18}$	$6,20 \cdot 10^{-14}$	$7,02 \cdot 10^{-10}$	$1,40 \cdot 10^{-6}$
$2 \cdot 10^{-4}$	$6,95 \cdot 10^{-9}$	$3,86 \cdot 10^{-19}$	$1,37 \cdot 10^{-14}$	$1,56 \cdot 10^{-10}$	$3,14 \cdot 10^{-7}$

Примечание: содержание SO_4^{2-} - ионов в почве составляет $2,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л; Cl^- - ионов $1,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Согласно данным, приведенным в таблице, приоритетными комплексными соединениями кадмия являются $[\text{CdCl}]^+$ и $[\text{CdSO}_4]^0$, концентрации которых варьировали от $1,25 \cdot 10^{-7}$ до $1,40 \cdot 10^{-6}$ и от $2,78 \cdot 10^{-9}$ до $1,39 \cdot 10^{-8}$ моль/л соответственно, возможно, что сорбция ионов осуществлялась по специфическому типу в плотной части двойного электрического слоя, что могло сопровождаться образованием более прочных связей координационного типа. Концентрации ди-, три- и тетралигандных хлоридных соединений для исследуемого катиона несущественны.

Литература

1. Большаков, В.А. Агротехногенное загрязнение почвенного покрова тяжелыми металлами: источники, масштабы, рекультивация. / В.А. Большаков [и др.]. – М.: 1993. – 90 с.
2. Ильин, В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение / В.Б. Ильин. – Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.
3. Воробьев, С.А. Влияние выхлопов автомобильного транспорта на содержание тяжелых металлов в городских экосистемах / С.А. Воробьев // Безопасность жизнедеятельности. – 2003. – № 10. – С. 36-38 .
4. Горбатов В.С. Адсорбция цинка, свинца и кадмия / В.С. Горбатов // Почвоведение. 1988. - №1. – С. 10-15.
5. Минеев, В.Г. Влияние последействия систем удобрения на барьерные функции растений ячменя на дерново-подзолистой почве, загрязненной свинцом и кадмием / В.Г. Минеев, Л.А. Лебедева, А.В. Арзамазова // Агрохимия. – 2009. – № 9. – С. 60-68.
6. Минеев, В. Г. Практикум по агрохимии / В.Г. Минеев [и др.]; под ред. В.Г. Минеева. – Москва: МГУ, 1989. – С.56 – 66.
7. Садовникова, Л.К. Использование почвенных вытяжек при изучении соединений тяжелых металлов / Л.К. Садовникова // Химия в сельском хозяйстве. – 1997. –№ 2. – С. 37 – 40.
8. Орешкин В.Н. Прямое сорбционно-атомно-абсорбционное и атомно-флюоресцентное определение следов элементов в речной и морской взвеси, воде, донных осадках / В.Н. Орешкин, Г.И. Цизин // Аналитика и аналитики: каталог реф. и стат. Междун. форум, Воронеж, 2 – 6 июня 2003 г.: в 3 т. / Ворон. гос. технол. акад.; редкол. Я. И. Коренман. – Воронеж, 2003. – Т. 2. – С. 523.

УДК 37.091.3:54:004

Хаданович А. В., Краснова А. А., Вильчик А. А.

УО «Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины»

ПРИМЕНЕНИЕ МОДУЛЬНОЙ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ НА УРОКАХ ХИМИИ

Изучено применение модульной образовательной технологии на уроках химии в восьмых классах средней школы. Показано, что использование учебных элементов с