

А. В. ХАДАНОВИЧ, Я. В. КРИЦАНКОВА

ОСОБЕННОСТИ СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ СВИНЦА (II) ПОЧВЕННЫМ ПОГЛОЩАЮЩИМ КОМПЛЕКСОМ ПОЧВЫ

УО «Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины»,
г. Гомель, Республика Беларусь,
krit21011999@gmail.com

В статье рассмотрены вопросы, связанные с проблемой загрязнения почв тяжелыми металлами. Описана зависимость pH почвенного раствора от концентраций ионов Pb^{2+} , внесенных в почву в дозах 1 ПДК и 3 ПДК. Рассчитаны значения протолитической емкости сорбента. Сделаны попытки установления приоритетных форм нахождения ионов свинца (II) в растворе.

Ключевые слова: почва, тяжелые металлы, сорбция, протолитическая емкость, связывание, гидроксокомплексы, свинец, мрК-спектр.

Индустриализация, урбанизация и ряд других антропогенных видов деятельности человека связаны с последствиями использования тяжелых металлов. Продукты, содержащие тяжелые металлы во время процесса использования и после утилизации выделяют различные формы тяжелых металлы в окружающую атмосферу, что серьезно влияет на качество почвы и воды. Почвы, загрязненные тяжелыми металлами, в целом испытывают дефицит питательных веществ и в будущем могут стать бесплодными. Если почва, загрязненная тяжелыми металлами,

используется для возделывания сельскохозяйственных культур, то осажденные в почве катионы попадают в пищевую цепь и при более высокой концентрации создают серьезные проблемы здоровью человека. Напротив, в допустимых пределах металлы важны для ферментативной активности и целостности генетического материала в биологической системе. Следовательно, изучение вопросов, связанных с поступлением, миграцией и трансформацией соединений тяжелых металлов в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор является актуальным [3].

Цель работы – определение приоритетных собрированных форм свинца (II) в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор.

Объект исследования – дерново – подзолистая супесчаная почва, отобранная на глубине (0–20 см) в районе д. Грабовка Гомельского района.

Методы исследования – потенциометрия, фотометрия, титриметрия, рК – спектроскопия [2].

С целью изучения протолитических свойств почвы проведен сорбционный эксперимент, в ходе которого к навеске почвы массой 2 г добавляли растворимую соль свинца ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) в концентрациях $1,5 \times 10^{-5}$ и $4,6 \times 10^{-5}$, соответствующих 1 ПДК и 3 ПДК соответственно, на фоне индифферентного электролита (0,1н раствора NaNO_3).

В ходе исследований проведено определение основных агрохимических показателей почвы. Изучаемая почва характеризовалась значением pH – 6,33, невысоким содержанием гумуса – 2,93 %, содержание хлорид – ионов составило 37,3 мг/кг, подвижного фосфора 177,2 мг/кг на почвы, нитрат – ионов 133,3 мг/кг, сульфат – ионов 11,8 мг/кг, сумма обменных оснований Ca^{2+} и Mg^{2+} 128 мг-экв/кг. Фоновое содержание ионов Pb (II) в почве – 17,5 мг/кг.

С использованием метода потенциометрического титрования почвы 0,01 н раствором NaOH рассчитывали функцию распределения концентраций ионогенных групп титруемого объекта (рК – спектр) по величине рК ($-\lg K$) кислотной диссоциации.

При внесении в почву солей свинца в дозе, соответствующей 1 ПДК значение максимума поглощения иона почвенным поглощающим комплексом достигло в области рК 4,0; 6,4; 7,5 и 8,6. Значения емкости поглощения составили 0,07; 0,07; 0,07 и 0,11 мг-экв/г соответственно. Максимальный процент поглощения ионов свинца (II) наблюдался при рК 8,6 и составил 71,24 %.

Увеличение дозы вносимых катионов в 3 раза способствовало увеличению значения максимума поглощения ионов, которые были зафиксированы в областях: 4,6; 7,6 и 8,5 рК. Емкость поглощения ионов свинца (II) элементами почвенного поглощающего комплекса составила

0,085; 0,125 и 0,1 мг-экв/г соответственно. Максимальный процент поглощения ионов Pb^{2+} наблюдался при рК 7,6 (26,96 %).

Приращение протолитической емкости сорбента рассчитывали, как ($\Delta q = q_{\text{опыт.}} - q_{\text{хол.}}$). Результаты представлены в [таблице 1](#).

Таблица 1 – Параметры сорбции ионов свинца (II) почвенным поглощающим комплексом дерново-подзолистой супесчаной почвы

$C_{\text{исх}} Pb^{2+}$				
$Pb (1,5 \times 10^{-5})$			$Pb (4,6 \times 10^{-5})$	
Интервал рН	q, мг-экв/г	Δq , мг-экв/г	q, мг-экв/г	Δq , мг-экв/г
(3-4)	0,07	0,05	0,065	-0,055
(4-5)	0,045	0,005	0,085	0,035
(5-6)	0,06	-0,02	0,065	-0,015
(6-7)	0,07	0,014	0,07	0,014
(7-8)	0,07	0,03	0,125	-0,025
(8-9)	0,11	-0,05	0,1	0,07

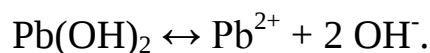
При внесении в почву солей свинца (II) в дозе 1 ПДК и 3 ПДК в области рК 4,0 и 7,8; 4,6 и 8,6, соответственно, зафиксированы максимальные значения приращения протолитической емкости сорбента, что свидетельствует об участии в процессах сорбции ионов функциональных групп: $SiOOH$, R_2POOH (по первой и второй ступенях), $RNH + H_2O$, $R_2N + H_2O$, $=COH$ [5].

Среди тяжелых металлов свинец входит в число элементов с наименьшей подвижностью. В характерных для биосферы условиях свинец представлен соединениями со степенями окисления свинца +2 и +4. Более устойчивы и распространены в природе соединения $Pb(II)$.

При кислотном или нейтральном рН ионы Pb^{2+} и $Pb(OH)^+$ преобладают в почвенном растворе; когда рН увеличивается, эти формы заменяются $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)^-$ и $Pb(OH)^{2-}$ [4]. При внесении ионов свинца (II) в дозах 1 и 3 ПДК преобладающими формами, связанными с элементами почвенного поглощающего комплекса, являются моногидроксикомплексы - границы варьирования от $1,16 \times 10^{-7}$ до $2,91 \times 10^{-5}$ и от $5,60 \times 10^{-7}$ до $5,24 \times 10^{-6}$ соответственно.

Ионные равновесия, связанные с осаждением и образованием осадков, являются обратимыми, подчиняются закону действия масс и характеризуются произведением растворимости. Произведение растворимости — постоянная величина, равная произведению активностей ионов в насыщенном растворе малорастворимого электролита. Зная величину произведения растворимости K_{S° и ионные произведения в растворе $[Pb^{2+}] \cdot [OH^-]$ можно определить, произойдет ли выпадение осадка, и, следовательно, сделать вывод о возможности образования осадка $Pb(OH)_2$.

При образовании осадка $\text{Pb}(\text{OH})_2$ имеет место равновесие, которое описывается следующим ионным уравнением:



При этом произведения растворимости записываются следующим образом:

$$\text{ПР}_{\text{Pb}(\text{OH})_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = 5,00 \times 10^{-16},$$

где $[\text{Pb}^{2+}]$ и $[\text{OH}^-]$ — равновесные концентрации ионов, моль/л.

Произведение растворимости для $\text{Pb}(\text{OH})_2$ при ПДК 1 и $\text{pH} = 4,6$:

$$K_{S^\circ \text{Pb}(\text{OH})_2} = [\text{Pb}^{2+}] \cdot [\text{OH}^-]^2 = [5,75 \times 10^{-5}] \cdot [5,75 \times 10^{-5}]^2 = 1,14 \times 10^{-14}.$$

Расчеты показали, что значение произведения ионов в растворе превышает по значению табличное значение $\text{ПР} > K_{S^\circ}$, следовательно, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ выпадает в виде осадка [1].

В ходе проведенного эксперимента по изучению сорбции ионов свинца (II) почвенным поглощающим комплексом дерново-подзолистой супесчаной почвы установлены максимумы pK функциональных групп.

При pK 4,0; 6,4; 7,5 и 8,6 — внесение Pb^{2+} в дозе 1 ПДК и pK 4,6; 7,6 и 8,5 — при внесении Pb^{2+} в дозе 3 ПДК максимальные значения емкости сорбента составили 0,07; 0,07; 0,07 и 0,11 мг-экв/г (1 ПДК); 0,085; 0,125 и 0,1 мг-экв/г (3 ПДК).

Преобладающими формами существования комплексных соединений свинца (II) — моногидроксикомплексы. В области pK 4,0; 6,4; 7,5; 8,6 (1 ПДК) и pK 4,6; 7,6; 8,5 свинец может быть связан в виде нерастворимого гидроксида.

Список литературы

1 Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1984. — 447 с.

2 Минеев, В.Г. Практикум по агрохимии / В.Г. Минеев [и др.]. — 2-е изд. — М.: МГУ, 2001. — 689 с.

3 Oves M, et al. This is an open-a ccess article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original author and source are credited, 2016. — p. 27.

4 Perrono P. Les micropolluants métalliques des boues de stations d'épuration urbaine et l'épandage agricole. Mém. D.U.E.S.S., D.E.P., Univ. Picardie, Amiens. 1999. – p. 237.

5 Пинский, Д.Л. Ионообменные процессы в почвах / Д.Л. Пинский. – Пущино, 1997. – 166 с.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ Ф. СКОРИНЫ