

УДК 546.56+546.74+546.73+546.81:631.41

А. В. ХАДАНОВИЧ, В. Г. СВИРИДЕНКО,
Н. И. ДРОЗДОВА, Ю. А. ПРОЛЕСКОВСКИЙ

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ СЕЛЕКТИВНОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ И КАЛЬЦИЯ ПОЧВАМИ

Среди функций почв в почвенной экологии выделена функция защитного и буферного биогеоценотического экрана (защитная функция). Защитная функция почвы обусловлена ее физическими, физико-химическими и химическими свойствами. Важнейшим из этих свойств является сорбционная способность. Проявление сорбционной функции, к сожалению, может оказывать не только положительное действие, но и давать ряд нежелательных эффектов в случае загрязнения ландшафтов промышленными отходами, использования сточных вод для полива и ядовитых химикатов для борьбы с вредителями. Попавшие в почву вредные соединения и элементы могут удерживаться ею многие годы, что способствует включению их в трофическую цепь. Например, ртуть, попавшая на поверхность почвы, вымывается очень медленно (доли процента в год). Сказанное свидетельствует о неоднозначности эффектов проявления поглотительной способности почвы. Например, ионы тяжелых металлов (ТМ) могут связываться почвой и переходить в малодоступные формы [1, 2].

Экспериментально установлен факт преимущественной сорбции катионов некоторых тяжелых металлов, например цинка по сравнению с кальцием, что особенно заметно в области низких концентраций ионов ТМ [3, 4]. Такое явление принято называть специфической сорбцией.

Органические вещества в составе почв играют ведущую роль в миграции ТМ, большое значение имеют и окислительно-восстановительные функции почвы. Опытами Г. Я. Ринькиса было показано, что инактивированное количество микроэлементов находится в прямой зависимости от таких факторов, как содержание гумуса, тонкодисперсных частиц, полуторных оксидов, карбонатов и реакции среды [5]. В последние десятилетия очень четко прослеживается тенденция к углубленному изучению влияния живого компонента биогеоценозов на функционирование почвенного компонента.

Целью настоящей работы является изучение особенностей специфической сорбции ионов меди и цинка дерново-подзолистой почвой сосняка мшистого с различным напочвенным покровом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследований выбрана самая распространенная в Республике Беларусь формация сосновых лесов, характеризующаяся дерново-подзолистыми почвами. Отбор проб почвы для общей характеристики объектов проводили общепринятыми методами. Поскольку основные иссле-

дования проводили в гумусовом слое почвы, основную партию проб отбирали на глубине 0—15 см.

Для исследования закономерностей специфической сорбции ионов меди и цинка дерново-подзолистой почвой был поставлен модельный эксперимент. Специфическую сорбцию ионов ТМ изучали в диапазоне небольших концентраций ионов меди и цинка в присутствии 0,01 М раствора нитрата кальция. Количество металлов, вносимых с раствором в почву, составляло от 1 до 200 мкг/мл. К 1 г измельченной почвы, пропущенной через сито диаметром 1 мм, приливали по 20 мл растворов нитрата меди или цинка, энергично встряхивали, оставляли для взаимодействия твердой фазы с раствором в течение суток. Затем пробы центрифугировали 20 мин при 3000 об/мин, растворы декантировали, равновесные концентрации металлов в надосадочной жидкости определяли полярографическим методом. Определение исследуемых элементов проводили из одной пробы на аммонийно-нитратном фоне при различных значениях рН: медь — при рН 1; цинк — при рН 5,2. Получали четкие пики полярограмм с потенциалами: медь — (-0,25) В; цинк — (-1,10) В относительно донной ртути. Концентрации поглощенных металлов находили как разность между исходной концентрацией в обрабатывающем растворе (нагрузкой) и содержанием истинно растворенных форм металлов в растворе после сорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные сорбционного эксперимента приведены в табл. 1. В исследуемых образцах почв были определены содержание гумуса и значения емкости катионного обмена (ЕКО), так как данные свойства почв играют основную роль в поглощательной способности. В почвах с различным напочвенным покровом, как правило, наблюдается корреляция между содержанием углерода в гумусе и ЕКО, коэффициент корреляции $R = 0,82$.

Таблица 1

Значение ЕКО, содержание гумуса и доля поглощенных катионов при разной нагрузке для почв с различным типом напочвенного покрова

Тип напочвенного покрова	Содержание гумуса, масс. %	ЕКО	Доля поглощенных катионов меди, масс. %		Доля поглощенных катионов цинка, масс. %	
			Концентрация внесенных ионов 1 мкг/см ³	Концентрация внесенных ионов 200 мкг/см ³	Концентрация внесенных ионов 1 мкг/см ³	Концентрация внесенных ионов 200 мкг/см ³
Без живого напочвенного покрова	4,7	7,2	84,3	6,0	51,5	4,4
Кислица	3,8	3,5	83,0	3,8	49,0	3,4
Плаун	3,9	3,6	83,6	4,7	50,0	3,6
Перловник	4,6	3,7	84,0	5,8	50,4	4,3
Земляника	4,9	9,4	84,5	6,2	52,7	5,0
Овсяница	3,6	3,4	82,0	3,7	48,4	3,3

Высокое относительное сродство почв к ионам металлов является следствием их специфического взаимодействия с поверхностными функциональными группами почвенного поглощающего комплекса (ППК) с образованием прочных связей координационного типа.

Максимальная адсорбция изучаемых металлов наблюдается в диапазоне низких концентраций. С ростом концентрации ионов ТМ сорбционная способность уменьшается. В наибольшей степени внесенные катионы ТМ поглощаются в почве с преобладанием земляники. Данная почва характеризуется наибольшими значениями ЕКО и содержанием углерода. При введении в раствор нитрата кальция в количестве 0,01 моль/дм³ сорбция изучаемых элементов уменьшается, что свидетельствует о конкуренции между катионами кальция и катионами данных металлов за ионообменные сорбционные места. Следует отметить, что поглощение ТМ на фоне высокой концентрации кальция не достигает очень низких величин, что указывает на специфическую сорбцию ионов ТМ, которая более свойственна катионам меди, чем цинка.

Для установления селективного характера поглощения изучаемых металлов рассчитывали коэффициенты селективности для обменных реакций ионов ТМ с поглощенным кальцием:



Константу равновесия реакции рассчитывали из предположения, что концентрация кальция остается постоянной независимо от концентрации ионов ТМ, так как фоновый электролит введен в избытке. Следовательно:

$$K_{\text{M}^{2+}/\text{Ca}^{2+}} = \frac{[\text{M}_{\text{погл}}^{2+}][\text{Ca}^{2+}]}{[\text{ЕКО} - \text{M}_{\text{погл}}^{2+}][\text{M}^{2+}]},$$

где $[\text{M}_{\text{погл}}^{2+}]$ — количество поглощенного тяжелого металла мг · экв/г почвы; $[\text{Ca}^{2+}]$ — количество кальция в растворе моль/дм³; $[\text{Ca}_{\text{погл}}^{2+}] = [\text{ЕКО} - \text{M}_{\text{погл}}^{2+}]$ — количество поглощенного кальция, мг · экв/г почвы; $[\text{M}^{2+}]$ — количество тяжелого металла в растворе, моль/дм³.

Коэффициенты селективности поглощения меди, цинка и кальция почвой с различным напочвенным покровом приведены в табл. 2.

Расчет коэффициентов селективности показывает, что ионы ТМ сорбируются гораздо предпочтительнее, чем ионы кальция. Селективность поглощения меди почти в пять раз выше таковой для цинка. Из приведенных данных следует, что высокие значения коэффициентов селективности поглощения ТМ характерны для почв с напочвенным покровом из кислицы, плауна, перловника, овсяницы. Так, коэффициент селективности для ионов меди и цинка в 1,9 раза выше, чем в случае почвы без живого напочвенного покрова. Самыми низкими значениями коэффициентов селективности поглощения металлов характеризуются образцы почв с покровом земляники. $K_{\text{Cu}^{2+}/\text{Ca}^{2+}}$ в 1,3 раза, $K_{\text{Zn}^{2+}/\text{Ca}^{2+}}$ в 1,2 раза ниже для почвы с преобладанием земляники, чем для почвы без живого напочвенного покрова.

Таблица 2

**Коэффициенты селективности поглощения катионов меди,
цинка и кальция почвой с различным напочвенным покровом**

Тип напочвенного покрова	Коэффициенты селективности M^{2+}/Ca^{2+} в почвах			
	$K_{Cu^{2+}/Ca^{2+}}$		$K_{Zn^{2+}/Ca^{2+}}$	
	Концентрация внесенных ионов 1 мкг/см ³	Концентрация внесенных ионов 200 мкг/см ³	Концентрация внесенных ионов 1 мкг/см ³	Концентрация внесенных ионов 200 мкг/см ³
Без живого напоч- венного покрова	30,6	0,4	6,3	0,3
Кислица	58,1	0,5	11,8	0,5
Плаун	58,2	0,7	11,8	0,5
Перловник	57,9	0,8	11,6	0,6
Земляника	23,8	0,3	5,0	0,3
Овсяница	54,6	0,5	11,6	0,5

С увеличением концентраций загрязнителя отмечается значительное уменьшение коэффициентов селективности, что объясняется разнообразием мест в ППК с сильным сродством к тяжелым металлам. Дальнейшее повышение концентрации тяжелых металлов приводит к преобладанию реакций ионного обмена.

ВЫВОДЫ

1. Выявлен факт селективного поглощения почвами ионов тяжелых металлов из растворов, и установлено, что при малых концентрациях растворов (~ 1 мкг/г) сорбируется до 85 масс. % ионов меди и до 50 масс. % ионов цинка.
2. Определены коэффициенты селективности поглощения ионов меди и цинка по сравнению с ионами кальция в почвах, различающихся напочвенным покровом. Показано, что значения коэффициентов при малой концентрации Cu^{2+} и Zn^{2+} в растворах порядка 1 мкг/мл достигают ~ (23—60) и (5—12) соответственно. Наименьшие из них характерны для покрова из земляники.
3. Установлено, что коэффициент селективности поглощения уменьшается с увеличением концентрации тяжелого металла и при достижении ~ 200 мкг/л может иметь место эквивалентный обмен катионов тяжелых металлов на поглощенный кальций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Добровольский Г. В., Никитин Е. Д. Экологические функции почвы. М., 1986. 137 с.
2. Белицина Г. Д., Васильевская В. Д., Гришина Л. А. и др. Почвоведение. М., 1988. Ч. 1: Почва и почвообразование. 184 с.
3. Ладонин Д. В. // Почвоведение. 1997. № 12. С. 1474—1485.
4. Хаданович А. В., Пролесковский Ю. А., Свириденко В. Г. // Свиридовские чтения: Сб. ст. Минск: БГУ, 2004. Вып. 1. С. 131—136.
5. Ринькис Г. Я., Ноллендорф В. Ф. Сбалансированное питание растений макро- и микроэлементами. Рига, 1982. 301 с.