

ВЛИЯНИЕ СОПУТСТВУЮЩЕГО АНИОНА НА ПРОЦЕССЫ АДСОРБЦИИ И ТРАНСФОРМАЦИИ ЦИНКА В ЧЕРНОЗЕМЕ ОБЫКНОВЕННОМ

Т.М. Минкина¹, Д.Л. Пинский², Т.В. Бауэр¹, С.Е. Головатый³, Н.К. Лукашенко⁴, С.С. Манджиева¹

¹Факультет биологических наук Южного федерального университета,

²Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН,

³Международный государственный экологический университет им. А.Д. Сахарова,

⁴Институт почвоведения и агрохимии

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по проекту № 553.49.2011, ГК № 16.740.11.0528, Соглашение № 14.А18.21.0641.

Установлено влияние сопутствующих анионов на величину адсорбции и механизмы взаимодействия катиона цинка с твердыми фазами почвы. Выявлены различия в количестве извлекаемых подвижных соединений цинка в почве в зависимости от формы и дозы его внесения.

Ключевые слова: чернозем обыкновенный, цинк, адсорбция, сопутствующий анион, трансформация.

Тяжелые металлы (ТМ) относятся к числу основных загрязняющих веществ, подлежащих первоочередному контролю. Их подвижность, миграционная способность, доступность живым организмам и токсичное действие зависят от формы нахождения в почвах, а последние тесно связаны с составом химических соединений, в которых ТМ поступают в почву из антропогенных источников [2, 5, 6]. Среди них можно выделить две группы, различающиеся по своей растворимости: легкорастворимые соединения, представленные, прежде всего, солями минеральных кислот, и труднорастворимые соединения, представленные в основном оксидами.

Легкорастворимые соединения ТМ, попадающие в почву, сразу включаются в химические реакции взаимодействия с компонентами почв. При поступлении в почву труднорастворимых соединений ТМ, первой и самой медленной стадией их трансформации является растворение [3]. По данным М.А. Цаплиной [10], время полного растворения внесенных в почву оксидов ТМ в количествах, соответствующих реально существующим уровням загрязнения, может составлять от полугода до десятков лет.

Одним из наиболее распространенных загрязнителей окружающей среды, в том числе и в Ростовской области, является Zn, который относится к элементам первого класса опасности. Соединения Zn поступают в почву из различных промышленных источников. При систематическом применении удобрений и мелиорантов в сельском хозяйстве может происходить накопление в почвах ионов цинка, содержащихся в качестве примесей, что также увеличивает экологическую нагрузку в системе почва - растение. К числу важнейших процессов, контролирующей миграционную способность ТМ в системе почва - растение, относятся процессы адсорбции. Поэтому исследование адсорбционных свойств почв при различном уровне техногенного воздействия позволяет оценивать плодородие почв, прогнозировать экологическое состояние почвенного покрова, разрабатывать мероприятия по снижению или ликвидации токсико-экологических последствий загрязнения.

Поведение Zn в почвах достаточно неоднозначно. Значительная его часть адсорбируется высокодисперсными глинистыми минералами [11], хотя его сродство к этим компонентам почв ниже, чем, например, у Cu и Pb. В ряде работ установлена тесная взаимосвязь содержания цинка в почвах с присутствующим железом [12]. Значительную роль в поглощении Zn также играют присутствующие в почве оксиды марганца [12]. Отношение Zn к органическому веществу противоречиво. Органоцинковые соединения в гумусовых гори-

зонтах автоморфных минеральных почв часто отсутствуют. В то же время в торфяных почвах доказано образование ацетата цинка $Zn(CH_3COO)_2$ и Zn-аргинина [13].

Цель исследований - выявить закономерности адсорбции и трансформации цинка в почве в присутствии различных анионов.

Методика. В качестве объекта исследования выбран верхний 0-20 см горизонт чернозема обыкновенного тяжелосуглинистого на лессовидном суглинке, характеризующийся следующими физическими и химическими свойствами: $C_{орг.}$ - 2,3%, pH 7,3; ЕКО - 37,1 мг-экв/100 г; обменные катионы (мг-экв/100 г): Ca^{2+} - 29,5, Mg^{2+} - 5,5, Na^+ - 0,1, $K_{обм.}$ - 22,8 мг/100 г; $CaCO_3$ - 0,1%; $P_2O_{5подв.}$ - 1,6 мг/100 г; содержание физической глины - 53,1%, ила - 32,4%. Определение фракций физической глины и ила проводили по методу Качинского, $C_{орг.}$ - по методу Тюрина, обменных Ca^{2+} и Mg^{2+} и ЕКО - по методу Бобко-Аскинази; обменного Na - пламенно-фотометрическим методом, содержания карбонатов в почве - по методу Шейблера; pH водной вытяжки - потенциометрическим методом; подвижных форм фосфора и калия - по методу Мачигина [1].

Для изучения поглощения металла использовали растворы нитратов, ацетатов, хлоридов и сульфатов цинка. Растворы фосфатов и оксидов цинка не применяли в связи с плохой их растворимостью. Навески почвы, пропущенной через сито с диаметром ячеек 1 мм, в естественной ионной форме заливали растворами соответствующих солей цинка в соотношении почва : раствор 1:10. Концентрации исходных растворов цинка изменялись от 0,05 до 1,0 мМ/л. Выбор данного интервала концентраций обусловлен реально существующими уровнями загрязнения почв исследуемым металлом. Суспензии взбалтывали в течение 1 ч и оставляли на 1 сут в состоянии покоя, после чего фильтровали. Содержание металла в фильтратах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Количество поглощенных катионов цинка рассчитывали по разности между концентрациями металла в исходном и равновесном растворах.

Трансформацию цинка изучали на почвенных образцах модельного опыта, в котором искусственно загрязненную тяжелыми металлами почву массой 1 кг помещали в сосуды. В качестве загрязняющих веществ использовали оксиды, ацетаты, сульфаты, хлориды, нитраты и фосфаты цинка в дозе 300 и 2000 мг/кг. Соли вносили отдельно и перемешивали с почвой. Затем проводили полив почвы до наименьшей полевой влагоемкости и поддерживали влажность на этом уровне в течение всего эксперимента. Повторность эксперимента трехкратная. В качестве дренажа использовали керамзит. Закладку опыта проводили с мая по июль 2010 г. Почвенные образцы для анализа отбирали через год.

Исследовали незагрязненные пробы, а также пробы почв, загрязненные различными солями цинка в лабораторных условиях.

Подвижные формы металла в почве изучали по схеме Соловьева [9]. Экстрагентами служили 1н. ацетатно-аммонийный буфер (ААБ) с pH 4,8, извлекающий обменные

формы металла; 1% ЭДТА в ААБ с pH 4,8, извлекающий обменные и комплексные формы. По разнице между содержанием Zn в вытяжке смешанного реагента и ААБ определяли количество комплексных соединений; 1н. HCl – кислоторастворимые формы соединений. По разнице между содержанием Zn в вытяжке HCl и ААБ устанавливали количество специфически сорбированных соединений. Содержание металла в вытяжках определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Результаты исследований и их обсуждение. Адсорбцию ТМ почвами чаще всего описывают уравнением Ленгмюра или Фрейндлиха. Уравнение Ленгмюра выводится, исходя из модельных представлений об адсорбционном процессе:

$$C_{\text{погл.}} = C_{\infty} K_L C / (1 + K_L C), \quad (1)$$

где $C_{\text{погл.}}$ – число поглощенных катионов; C_{∞} – величина максимальной адсорбции ТМ, $\text{мМ} \cdot \text{кг}^{-1}$ почвы; K_L – константа сорбции, $\text{л} \cdot \text{мМ}^{-1}$; C – концентрация ТМ в равновесном растворе, $\text{мМ} \cdot \text{л}^{-1}$.

Это уравнение описывает ограниченную адсорбцию. В области малых концентраций адсорбирующихся веществ (малого заполнения поверхности адсорбента) оно переходит в уравнение прямой, проходящей через начало координат. Эту область называют областью Генри, поскольку изотерма в данном диапазоне концентраций описывается уравнением прямой ($C_{\text{погл.}} = C_{\infty} K_L C$), известной под названием «изотермы Генри». При больших концентрациях катионов в растворах происходит насыщение поверхности адсорбирующимся веществом и адсорбция прекращается ($C_{\text{погл.}} = C_{\infty}$ – область насыщения).

Уравнение Фрейндлиха является чисто эмпирическим:

$$q = K_f C^{1/n}, \quad (2)$$

где q – количество вещества адсорбированного твердой фазой, отнесенное к ее массе; K_f – коэффициент адсорбции Фрейндлиха $(\text{мМ}/\text{кг})/(\text{мМ}/\text{л})^{1/n}$, характеризующий энергию взаимодействия поглощенных катионов с твердой фазой; C – равновесная концентрация вещества в растворе; $1/n$ – эмпирический показатель степени в уравнении Фрейндлиха. При $n = 1$ уравнение Фрейндлиха также переходит в уравнение Генри, а размерность константы – в $\text{л} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Уравнение Фрейндлиха лучше описывает адсорбцию на слабо окристаллизованных или аморфных адсорбентах с практически непрерывным распределением различных по адсорбционной активности поверхностных участков [6].

Изотермы адсорбции катионов металла из растворов хлоридов, нитратов, ацетатов и сульфатов представлены на рисунке 1. Они имеют различную форму – от практически линейной до сильно выпуклой. Форма изотерм определяется характером взаимодействия адсорбата с адсорбентом: более выпуклая форма соответствует более энергичному взаимодействию адсорбат-адсорбент. Анализ показывает, что для описания полученных изотерм недостаточно одного какого-либо уравнения. Необходимо использовать все рассмотренные уравнения – Генри, Ленгмюра и Фрейндлиха.

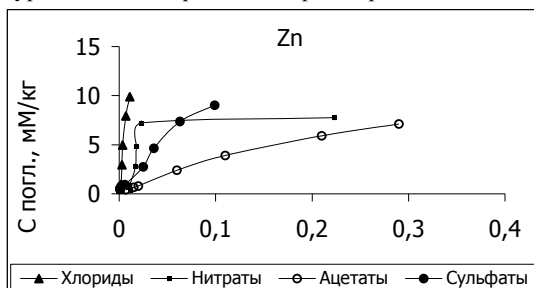


Рис. Изотермы адсорбции Zn черноземом обыкновенным при внесении его в форме различных солей

Изотермы адсорбции цинка из растворов хлоридов лучше всего описывает уравнение Генри. Поглощение цинка почвой из растворов сульфатов описывается уравнением Фрейндлиха. Изотермы адсорбции цинка из растворов ацетатов и нитратов, лучше всего описывают уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха. Причем, некоторые изотермы имеют более

сложную форму, что свидетельствует о непростом характере взаимодействия металла с почвенными компонентами.

Параметры адсорбции, рассчитанные по уравнению Ленгмюра, представлены в таблице 1. Анализ данных, полученных с применением уравнения (1), показывает, что по влиянию сопутствующих анионов на параметры адсорбции цинка, $C_{\text{макс.}}$ и K_L , справедлив ряд: $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_3^-$.

1. Параметры уравнения Ленгмюра для адсорбции Zn из растворов различных солей черноземом обыкновенным

Форма внесения металла	$C_{\text{макс.}}, \text{мМ} \cdot \text{кг}^{-1}$	$K_L, \text{л} \cdot \text{мМ}^{-1}$
Ацетат	$22,60 \pm 6,0$	$6,96 \pm 2,75$
Сульфат	Не опис.	Не опис.
Нитрат	$14,55 \pm 0,60$	$3,28 \pm 0,21$
Хлорид	Не опис.	Не опис.

Наименьшие значения $C_{\text{макс.}}$ и K_L характерны для адсорбции катиона цинка из растворов нитратов.

Константы адсорбции, рассчитанные по уравнениям Генри и Фрейндлиха, представлены в таблице 2. Качество аппроксимации экспериментальных изотерм этими уравнениями характеризуется высокими коэффициентами детерминации (R^2), которые колеблются от 0,5 до 0,99. Константы адсорбции изменяются в широком диапазоне значений и не демонстрируют четкой связи с расположением изотерм на рисунке, что объясняется сложной «не классической» формой изотерм.

2. Параметры уравнения Генри и Фрейндлиха для адсорбции Zn из растворов различных солей черноземом обыкновенным

Форма внесения металла	$K_f, \frac{\text{мМ}/\text{кг}}{(\text{мМ}/\text{л})^{1/n}}$ $K_L, \text{л}/\text{кг}$	n	R^2
Ацетат	$51,42 \pm 10,42$	$0,74 \pm 0,07$	0,98
Сульфат	$15,54 \pm 6,10$	$2,56 \pm 0,79$	0,52
Нитрат	$17,77 \pm 1,15$	$0,72 \pm 0,04$	0,99
Хлорид	$968,63 \pm 74,63$	1,00	0,92

Однако сопоставление параметров, рассчитанных по этим уравнениям, вскрывает закономерности, близкие к установленным по уравнению Ленгмюра.

Так, по влиянию сопутствующих анионов на прочность связи цинка с почвой в соответствии с уравнением Фрейндлиха (K_f) образуется ряд: $\text{CH}_3\text{COO}^- > \text{NO}_3^- \approx \text{SO}_4^{2-}$. Таким образом, в целом характер влияния сопутствующих анионов на адсорбцию катионов ТМ почвами сохраняется и соответствует константам устойчивости комплексов исследуемого металла с лигандами, присутствующими в жидкой фазе исследуемых систем [4]: $\text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$. Наиболее устойчивые комплексы образуются с анионами OH^- и SO_4^{2-} . Комплексы с Cl^- и NO_3^- обладают наименьшей устойчивостью.

В целом, поведение исследуемого металла в системе почва – раствор в значительной степени зависит от его индивидуальных особенностей [8]. Растворимые комплексы исследуемого катиона цинка с нитрат-анионами наименее устойчивы и, следовательно, менее всего влияют на поведение металла в адсорбционных процессах, тогда как анионы уксусной кислоты образуют достаточно прочные комплексы с цинком. Кроме того, ацетаты ТМ обладают значительной буферной способностью и препятствуют снижению pH равновесных растворов вследствие их гидролиза, что не характерно для солей, образованных ТМ и анионами сильных кислот.

Химические свойства сопутствующих анионов влияют не только на количественные характеристики адсорбции ТМ, но и на механизмы взаимодействия их с поверхностью почвенных частиц и, соответственно, на формы нахождения металлов в твердой фазе. Для выяснения этого вопроса была изучена трансформация соединений цинка в почве при внесении металла в форме сульфатных, ацетатных, хлоридных, нитратных и фосфатных солей, а также оксидов (табл.3).

В незагрязненной почве установлена следующая закономерность в распределении Zn по формам соединений ($\text{мг}/\text{кг}$):

специфически сорбированные (39,9) > комплексные (1,4) > обменные (0,3).

3. Содержание подвижных форм цинка в черноземе обыкновенном при внесении металла в форме различных соединений, мг/кг

Доза внесения, мг/кг	Соединения		
	обменные	комплексные	специфически сорбированные
Контроль	0,3	1,4	39,9
ZnO			
300	83,8	19,1	111,2
2000	94,1	5,4	814,4
HCP ₀₅	9,4	12,6	27,8
Zn(CH₃COOH)₂			
300	34,5	51,8	146,5
2000	461,3	65,0	622,5
HCP ₀₅	25,3	14,8	26,9
ZnSO₄			
300	105,5	16,7	120,7
2000	476,3	60,0	1058,7
HCP ₀₅	23,4	18,7	31,3
Zn(NO₃)₂			
300	96,8	27,3	163,3
2000	701,3	177,5	1076,2
HCP ₀₅	24,4	19,3	30,7
ZnCl₂			
300	102,0	47,0	209,5
2000	780,0	80,1	1092,5
HCP ₀₅	24,6	16,1	29,0
Zn₃(PO₄)₂			
300	101,8	63,5	192,8
2000	871,3	80,0	963,8
HCP ₀₅	20,2	11,6	27,5

При загрязнении почвы Zn в дозах 300 и 2000 мг/кг отмечается изменение содержания Zn в экстрагируемых формах. Для дозы Zn 300 мг/кг распределение между формами происходило в следующем порядке (мг/кг): специфически сорбированные (111,2-209) > обменные (34,5-105,5) > комплексные (16,7-63,5); при внесении Zn в дозе 2000 мг/кг тот же порядок сохранился (мг/кг): специфически сорбированные (622,5-1076,2) > обменные (461,3- 871,3) > комплексные (60,0 - 177,5).

Незначительное содержание цинка в комплексных формах объясняется его большим сродством к карбонатам и полутормными оксидами, чем к органическому веществу [7]. Поэтому природа металла играет важную роль в его взаимодействии с почвой.

В то же время установлена разница в количестве извлекаемых форм соединений в зависимости от формы внесения, что, по-видимому, связано с различной растворимостью его соединений. Так, например, при внесении металла в форме труднорастворимого оксида содержание всех его подвижных соединений в почве в 5-7 раз ниже, чем при внесении его в форме легкорастворимых солей. Возможно, что со временем, цинк из оксидной формы полностью перейдет в раствор и его дальнейшая трансформация будет связана с взаимодействием с почвенными компонентами. Если рассматривать влияние анионов на экстракцию поглощенных катионов металла из почвы, то можно отметить, что количество непрочно связан-

ных соединений цинка закономерно снижается в ряду: $PO_4^{2-} \approx Cl^- > NO_3^- > SO_4^{2-} > CH_3COO^- > ZnO^{2-}$.

Доза внесения оказывает существенное влияние на подвижность металла:

с увеличением дозы содержание металла во всех подвижных формах последовательно возрастает. Так, при внесении металла в форме хлоридов в дозе 300 мг/кг происходит возрастание количества обменных соединений в 340 раз, комплексных в 34 раза, специфически сорбированных в 5 раз; при внесении металла в дозе 2000 мг/кг в 2600; 57 и 27 раз соответственно.

Вывод. Установлено влияние анионов Cl^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- и NO_3^- на поглощение цинка черноземом обыкновенным. Показано, что в зависимости от сопутствующего аниона изотермы адсорбции имеют разную форму и описываются уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха или Генри. Наибольшее влияние на прочность связи металла с поверхностью почвенных частиц оказывает анион уксусной кислоты, наименьшее – анион азотной кислоты. Распределение цинка по формам соединений, как в незагрязненной, так и в загрязненной почве следующее: специфически сорбированные > обменные > комплексные. С увеличением дозы внесения металла растет содержание непрочно связанных форм. Влияние лигандов на содержание непрочно связанных форм цинка в почве убывает в ряду: $PO_4^{2-} \approx Cl^- > NO_3^- > SO_4^{2-} > CH_3COO^- > O^-$. Таким образом, на основе изучения процессов поглощения и трансформации Zn в почве установлено, что поступление в почву ацетатов и оксидов металла представляет собой меньшую экологическую опасность по сравнению с другими рассмотренными экзогенными формами металла.

Литература

1. Агрохимические методы исследования почв. - М.: Наука, 1975. - 656 с.
2. Горбатов В.С. Устойчивость и трансформация оксидов тяжелых металлов (Zn, Pb, Cd) в почвах // Почвоведение. - 1988. - №1. - С. 35-43.
3. Ладонин Д.В., Карпунин М.М. Фракционный состав соединений никеля, меди, цинка и свинца в почвах, загрязненных оксидами и растворимыми солями металлов // Почвоведение. - 2011. - № 8. - С. 953-965.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - М.: Химия, 1971. - 456 с.
5. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Крыщенко В.С. и др. Трансформация соединений тяжелых металлов в почвах степной зоны // Почвоведение. - 2008. - № 7. - С. 810-818.
6. Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Самохин А.П., Крыщенко В.С. и др. Влияние сопутствующего аниона на поглощение цинка, меди и свинца почвой // Почвоведение. - 2009. - № 5. - С. 560-566.
7. Минкина Т.М., Назаренко О.Г., Мотузова Г.В., Манджиева С.С. и др. Групповой состав соединений тяжелых металлов в почвах агроценозов, загрязненных аэрозольными выбросами Новочеркасской ГРЭС // Агрохимия. - 2011. - № 6. - С. 68-77.
8. Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Гапонова Ю.И. Сравнительный анализ моно- и полиэлементной адсорбции меди, свинца и цинка черноземом обыкновенным из растворов азотнокислых и уксуснокислых солей // Почвоведение. - 2010. - № 7. - С. 801-811.
9. Практикум по агрохимии // Под редакцией Минеева В.Г. - М.: Изд-во МГУ, 1989. - С. 113-114.
10. Цапина М.А. Трансформация и транспорт оксидов свинца, кадмия и цинка в дерново-подзолистой почве // Почвоведение. - 1994. - № 1. - С. 45-50.
11. Guisti L. Heavy metals in urban soils of Bristol (UK). Initial screening for contaminated land // J. Soils Sediments. 2011. V. 11. P. 1385-1398.
12. Manceau A., Lanson B., Schlegel M.L., Harge J.C., Musso M., Eybert-Berard L., Hazemann J.-L., Chateigner D., Lamble G.M. Quantitative Zn speciation in smelter-contaminated soils by EXAFS spectroscopy // American J. Sci. 2000. V. 300. - P. 289-343.
13. Martinez C.E., Bazilevskaya K.A., Lanzirrotti A. Zinc coordination to multiple ligand atoms in organic-rich surface soils // Environ. Sci. Technol. 2006. V. 40. - P. 5688-5695.

Effect of accompanying anion on the adsorption and transformation of zinc in ordinary chernozem

T.M. Minkina¹, D.L. Pinskiy², T.V. Bauer¹, S.E. Golovaty³, N.K. Lukashenko⁴, S.S. Mandzhieva¹

¹Faculty of Biological Sciences, Southern Federal University, ul. Stachkii 194/1, Rostov-on-Don, 344090 Russia,

E-mail: minkina@sfd.ru ²Institute of Physicochemical and Biological Problems of Soil Sciences, Russian Academy of Sciences, ul. Institutskaya 2, Pushchino, Moscow oblast, 142290 Russia, ³International Sakharov Environmental University,

ul. Dolgobrodskaya 23, Minsk, 220070 Belarus ⁴Institute of Soil Science and Agrochemistry, ul. Kazitsa 62, Minsk, 220108 Belarus

The effect of accompanying anions on the adsorption mechanisms of zinc cation interaction with soil solid phases has been established. The greatest effect on the bond strength between the metal and the surface of soil particles is due to acetate anions, the least effect is due to nitrate anions. The differences in the content of mobile zinc in the soil depend on its application rate and form. Influence of accompanying anions on the content of mobile metals in the soil decreases in the series: $PO_4^{2-} \approx Cl^- > NO_3^- > SO_4^{2-} > CH_3COO^- > O^-$.

Keywords: ordinary chernozem, zinc, adsorption, accompanying anion, transformation.