

СОРБЦИЯ ЦИНКА И МЕДИ В ПОЧВАХ ЗОНЫ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЧЕРЕПОВЕЦКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

О. Б. Рогова, Ю. Н. Водяницкий

Почвенный институт им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии

Описаны закономерности поглощения цинка и меди агродерново-карбонатными почвами района Череповецкого металлургического комбината. Изотермы сорбции демонстрируют высокое сродство ППК изучаемых почв к цинку и меди. Проведена аппроксимация экспериментально полученных изотерм тремя методами: Фрейндлиха, Лэнгмюра, Дибинина–Радушкевича. Показано, что модель Лэнгмюра не может быть применена к большинству изотерм. Модель Дибинина–Радушкевича хорошо аппроксимирует полученные данные и дает возможность термодинамической характеристики процесса адсорбции. Согласно полученным показателям установлено, что наиболее существенный вклад в сорбционные процессы вносят минералы оксидов и гидроксидов железа. Проанализированы коэффициенты аппроксимации изотерм адсорбции различными уравнениями. Рекомендовано использовать уравнение Дибинина–Радушкевича в тех случаях, когда уравнение Лэнгмюра неприменимо.

Ключевые слова: изотермы адсорбции, тяжелые металлы, сорбция цинка, сорбция меди, уравнение Дибинина–Радушкевича.

Исследования в районе Череповецкого металлургического комбината, включающие определение общего количества Zn и Cu, проводились неоднократно (Лычкина, 1980; Водяницкий и др., 1995). Они выявили, что при относительном превышении этого показателя в почвах зон с разной степенью аэрального загрязнения по сравнению с фоновыми почвами, его абсолютные значения нигде не превышают ПДК, что подтверждается и нашими данными. Установлен аномально низкий геохимический фон данного региона (Герасимов, 1995). Однако факторы, влияющие на сорбцию Zn и Cu почвами, не изучались.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Изучались агродерново-карбонатные почвы в районе Череповецкой техногеохимической аномалии. Четыре реперных разреза были заложены на расстоянии 2, 5, 8 и 25 км севернее металлургического комбината в соответствии с преобладающими воздушными потоками.

Для общей химической характеристики почв применялись общепринятые методы химического анализа. Содержание цинка и меди в вытяжках определялось методом атомной абсорбции.

Изотермы сорбции строились в диапазоне концентраций 0,5–10 ppm элемента на фоне 0,01 М CaCl₂ при соотношении почва : раствор 1 : 20. Динамика сорбции цинка изучалась из растворов разных концентраций: 5, 7,5 и 10 мг/л на фоне 0,01М раствора CaCl₂. Равновесную концентрацию элемента измеряли через час после начала взаимодействия (при встряхивании на ротаторе), далее через 2, 10, 17 и 24 дня.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В пахотных горизонтах почв максимальные значения рН водной вытяжки 7.34–7.57 наблюдаются в первом разрезе. По мере удаления от комбината величина рН уменьшается и в контрольном разрезе составляет 6.15–6.20. Сумма обменных оснований равна 15–16 мг-экв/100 г в пахотных горизонтах первых трех разрезов и 10 мг-экв/100 г в последнем фоновом разрезе. Доля Са составляет порядка 80–74% от суммы обменных оснований.

Для изучения механизмов закрепления цинка почвами анализировалась динамика его сорбции (рис. 1). Обнаружено, что основное количество цинка, составляющее 95–97% от вносимого количества в загрязненных почвах

и 76–83% в фоновой, сорбируется в течение первого часа взаимодействия почвы с раствором. Сорбция продолжается до 17 дня, после чего устанавливается окончательное динамическое равновесие. Загрязненными почвами, содержащими большое количество несиликатного железа, сорбируется большее абсолютное количество цинка, чем почвой незагрязненной.

Такие закономерности поглощения Zn свидетельствуют о реализации не только механизмов осаждения–растворения и поверхностной сорбции, которые доминируют в первые двое суток взаимодействия. Кроме того, имеет место диффузия Zn в межслоевые пространства, что и определяет длительность установления равновесного состояния (Горбатов, 1983). Масштабы проявления этого механизма весьма незначительны, что указывает на основной вклад в сорбцию аморфных, а не кристаллических сорбентов.

Для получения качественной и количественной характеристики взаимодействия изучаемых элементов с ППК строились сорбционные изотермы, и проводилась аппроксимация их несколькими моделями (рис. 2).

Изотермы сорбции цинка, полученные нами для верхних слоев и горизонтов почв, относятся к Н-типу, то есть крайнему случаю L-типа по классификации Спозито (1984), что говорит о чрезвычайно высоком относительном сродстве Zn к ППК. В области концентраций рабочих растворов от 1 до 7,5 мкг/мл поглощение цинка идет чрезвычайно интенсивно, кривые преобразуются в прямые линии с большим углом наклона.

В первых двух разрезах резко выделяется по форме кривой слой 20–30 см. В этом слое при используемых концентрациях рабочих растворов не происходит выполаживания кривой, это, фактически, прямые линии, расположенные под большим углом наклона к оси абсцисс, лежащие выше линии равной избирательности. В контрольном разрезе такой закономерности не отмечается.

В нижележащих горизонтах картина иная. Здесь форма кривых меняется, резкий начальный подъем быстро выполаживается, приближаясь или даже опускаясь ниже линии равной избирательности. Такие кривые характеризуют сильное влияние неоднородности обменных позиций на изотерму и относительно малое сродство элемента к ППК.

Форма изотерм сорбции меди для примененного диапазона концентраций, относится к группе ПА по классификации Д.Л. Пинского (1997). Принадлежность кривых к этой группе указывает на очень высокое сродство Cu к обменным позициям, об их высокой неоднородности, а также о гетеровалентности обменных процессов.

Наличие же большого количества железистых минералов разной степени окристаллизованности обеспечивает в полной мере участие в названных процессах механизмов как «специфического», так и «неспецифического» ионного обмена.

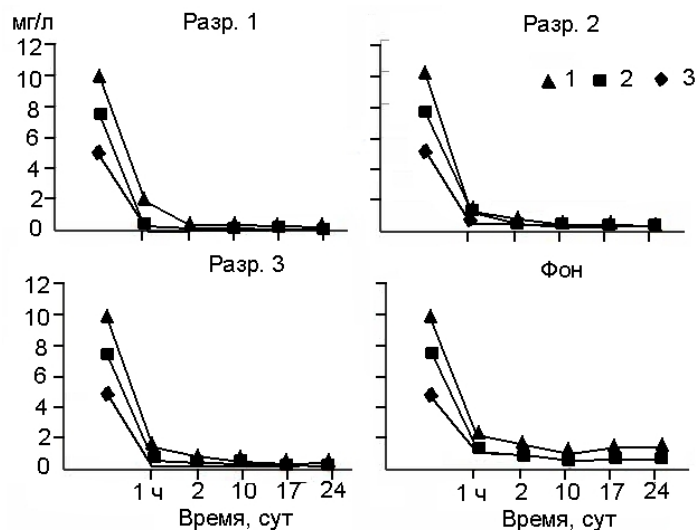


Рис. 1. Динамика сорбции цинка из растворов различной концентрации: 1 – 5 мг/л; 2 – 7,5 мг/л; 3 – 10 мг/л.

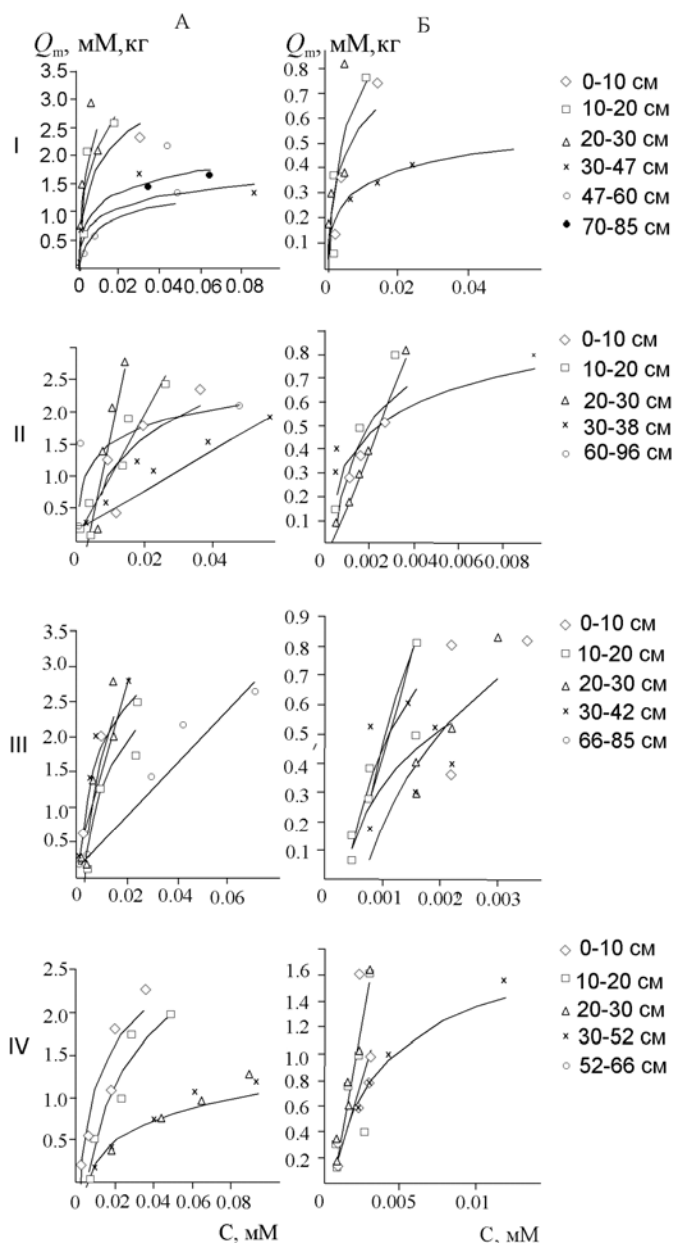


Рис. 2. Изотермы сорбции цинка (А) и меди (Б). I – разр. 1; II – разр. 2; III – разр. 3; IV – фоновый разрез.

Таблица 1. Степень аппроксимации R^2 изотерм адсорбции цинка и меди различными моделями

Глубина, см	Цинк			Медь		
	Фрейндлиха	Лэнгмюра	Дубинина-Радушкевича	Фрейндлиха	Лэнгмюра	Дубинина-Радушкевича
Разр. 1						
0–10	0,88	0,83	0,84	0,85	Н.а.	0,84
20–30	0,61	Н.а.	0,61	0,82	»	0,83
30–47	0,98	»	0,95	0,96	0,87	0,97
Разр. 2						
0–10	0,83	Н.а.	0,84	0,91	Н.а.	0,91
20–30	0,69	»	0,68	0,93	»	0,91
30–38	0,98	0,97	0,91	0,56	0,79	0,56
Разр. 3						
0–10	0,83	Н.а.	0,86	0,57	Н.а.	0,58
20–30	0,71	»	0,71	0,91	»	0,91
30–42	0,45	»	0,43	0,37	»	0,37
Фон						
0–10	1	Н.а.	0,94	0,67	Н.а.	0,70
20–30	1	»	0,91	0,91	»	0,91
30–52	1	0,99	0,97	0,90	0,61	0,91

Примечание. Н.а. – не аппроксимируется.

Полученные экспериментальные изотермы были аппроксимированы несколькими моделями, широко применяющимися для описания процессов адсорбции тяжелых металлов почвами. Использовали модель неограниченной адсорбции Фрейндлиха, модель Лэнгмюра для ограниченной адсорбции на монослое, а также модель Дубинина–Радушкевича для адсорбции на тонкопористых сорбентах (Dalal, 1979).

Модель Фрейндлиха в общем случае неплохо описывает сорбционные процессы в отношении Zn и Cu в исследуемых почвах. Наибольшее соответствие модели для цинка наблюдается в пахотных горизонтах почв (табл. 1). Это может быть объяснено наличием здесь гораздо большего числа различного рода обменных позиций, связанных с более развитым ППК по сравнению с нижележащими горизонтами.

При этом степень соответствия приведенной модели увеличивается по мере удаления от источника загрязнения. Так, в первом разрезе линейное соответствие выявлено для двух изотерм, во втором – для трех, в третьем – для всех, но с разной степенью соответствия. В контрольном же разрезе $R^2=1$ для всех изотерм. Таким образом, может отражаться насыщенность ППК загрязненных почв этими элементами, закономерно уменьшающаяся

по мере удаления от источника загрязнения. Данная модель хорошо описывает процессы адсорбции меди исследованными почвами во всех разрезах как в органогенных, так и в минеральных горизонтах с высокой степенью аппроксимации, что подчеркивает известный факт, что медь в больших количествах поглощается почвами, чем цинк.

Модель Лэнгмюра может быть применена лишь для нижних горизонтов исследованных почв, где изотермы делятся на два участка. Начальный участок, характеризующийся активной адсорбцией, сменяется выходом на «плато», соответствующим насыщению обменных позиций элементом. Такая форма кривых свидетельствует, во-первых, о более сильном сродстве адсорбирующихся катионов по сравнению с десорбирующимися, к компонентам ППК, во-вторых, о влиянии неоднородности обменных позиций в ППК. Первая, начальная часть кривой соответствует наиболее селективным к цинку обменным позициям, последующая – общим позициям.

Точки, рассчитанные для верхних горизонтов почв, лежат беспорядочно и данному уравнению не подчиняются. Это характерно как для цинка, так и для меди, причем для меди такое несоответствие модели выражено ярче.

Модель Дубинина–Радушкевича хорошо описывает сорбционные процессы в исследованных почвах. Это подтверждается линейной аппроксимацией соответствующих изотерм с высокой степенью соответствия. Кроме того, она дает возможность сравнивать термодинамические показатели процесса адсорбции, такие как характеристическую энергию адсорбции E , называемую энергией связи элемента с ППК, а также величину максимальной адсорбции Q_m для разных почв. Такие показатели рассчитывались и сравнивались по двум моделям: Лэнгмюра и Дубинина–Радушкевича.

Обнаружено, что значения изобарно-изотермического потенциала ΔG и энергии взаимодействия адсорбирующихся катионов с ППК (E) значительно отличаются друг от друга. Подобные отличия в значениях этих показателей отмечал Далал при изучении параметров сорбции фосфатов (Dalal, 1979).

Разница подтверждена статистически для генеральных средних: $E_{cp}=6,3 \pm 1,3$ кДж/М; $G_{cp}=9,1 \pm 2,8$, различия достоверны при $P=0,99$. Мы можем объяснить этот факт условностью, полуэмпирическим характером обоих уравнений, различиями в их структуре, а также с особенностями расчета адсорбционных параметров. В частности, отличие в том, что уравнение Лэнгмюра описывает модель, связанную с образованием монослоя на поверхности почвенных частиц, уравнение же Дубинина–Радушкевича допускает образование нескольких слоев и описывает модель для пористых структур. При этом те значения E , которые рассчитываются по уравнению Дубинина–Радушкевича, соответствуют наиболее полным заполнениям всех обменных позиций пористых структур и суммарно отражают все, в

том числе наиболее слабые взаимодействия поглощенных катионов с обменной фазой.

В нашем случае величины E для цинка не очень высоки, они составляют в среднем $6,3 \pm 1,3$ кДж/М, при колебаниях от $4,06$ – $8,4$ кДж/М. Это указывает на средней силы закрепление элемента почвами. Варьирование этого показателя также невелико. Наименьшие значения характерны для подпахотных горизонтов почв, за исключением первого разреза, наибольшие – для нижних карбонатных горизонтов.

При этом показатель энергии взаимодействия цинка с поверхностью почвенных частиц, рассчитанный по уравнению Лэнгмюра, явно выше в загрязненных разрезах по сравнению с фоновой почвой. Абсолютные значения этого показателя колеблются от $6,1$ до $12,4$ кДж/М (генеральное среднее $9,1 \pm 2,8$ кДж/М). При этом трудно говорить о какой-либо тенденции профильного распределения этого показателя, поскольку основная масса изотерм не аппроксимируется данной моделью.

Учитывая разнородность обменных позиций, участвующих в процессе сорбции меди, расчет соответствующих параметров был проведен по уравнению Дубинина–Радушкевича.

Значения энергии взаимодействия ППК с медью колеблются от $5,2$ кДж/М (минимальный показатель) до $9,4$ кДж/М (максимум), составляя в среднем $6,7 \pm 1,3$ кДж/М, что незначимо выше, чем для цинка ($6,3 \pm 1,3$ кДж/М). Для верхней части профиля колебания примерно такие же, среднее для глубины 0 – 20 см $5,9 \pm 0,46$ кДж/М для цинка и $6,7 \pm 0,73$ кДж/М для меди. Таким образом, медь удерживается исследованными почвами незначительно прочнее. Расчеты, проведенные по уравнению Лэнгмюра, не противоречат этому факту.

В литературе накоплено много сведений о влиянии различных почвенных компонентов на параметры поглощения цинка и меди, в основном, на основе модельных опытов в моно- и бикомпонентных системах либо в опытах с внесением тех или иных компонентов модели в почвенные образцы извне. Однако, учитывая то, что почва как система не подчиняется принципу аддитивности, нам представляется интересным рассмотреть возможное влияние на эти параметры самих почвенных компонентов. Для этого были посчитаны коэффициенты корреляции между энергиями связи E , величиной максимальной адсорбции Q_m , с одной стороны, и некоторыми характеристиками, определяющими сорбционную способность почв и способными влиять на эти величины для цинка и меди (табл. 2), с другой. К таковым мы отнесли величину рН, содержание органического вещества, илистой фракции, фосфатов, несиликатного железа в целом и его окристаллизованных и аморфных форм, а также смешанослойных смектит-вермикулитовых, каолинит-хлоритовых минералов и минералов группы гидрослюд.

Таблица 2. Коэффициенты корреляции величины E и Q_m цинка и меди и некоторых почвенных характеристик, $R=0,90$; * $-R=0,95$; ** $R=0,99$

Раз-рез	рН	Ил, %	Fe			Смектит-вермикулит	Каолинит+хлорит	Гидро-слоуды	С орг
			несиликатное	окристаллизованное	аморфное				
Энергии связи E цинка									
1	+0,84	+0,77	+0,84	+0,84	-0,85	Не опр.	Нет	+0,84	Нет
2	+0,68	нет	+0,68	+0,68	-0,90*	-0,91*	»	+0,68	»
3	Нет	+0,80				+0,83	-0,74	Нет	»
Фон	»	+0,89*				Нет			
Величина максимальной адсорбции Q_m цинка									
1	Нет		+0,80	+0,71	+0,74	Нет		Нет	
2	Нет			-0,92*	+0,88	+0,95*		»	
3	Нет	+0,80		Нет			+0,97*	-0,86	Нет
Фон				Нет					
Энергии связи E меди									
1	+0,73	+0,77	+0,73	Нет	-0,84	Нет	+0,73	+0,73	Нет
2	+0,78	нет	+0,78	+0,93*	-0,85	-0,91*	+0,78	+0,78	»
3	+0,97*	+0,80	-0,97**	+0,96*	-0,91*	+0,83	-0,97**	-0,97**	»
Фон	+0,56	+0,89*				Нет			
Величина максимальной адсорбции Q_m меди									
1	Нет	+0,79	+0,88	+0,77	+0,74			Нет	
2	Нет		-0,82	-0,71	+0,77			»	
3	»		-0,87	-0,90*	+0,85			»	
Фон				Нет					

Из табл. 2 видно, что на величину прочности связи цинка с ППК оказывают влияние многие факторы, хотя не всегда однозначное, что отражается в невысоких коэффициентах корреляции, либо в ее отсутствии.

Прежде всего, на величину E влияет содержание илистой фракции в целом как носителя компонентов, сорбирующих элемент. В первых двух разрезах, наряду с влиянием величины рН, выявлена роль несиликатных железистых минералов, что, на наш взгляд, является взаимосвязанным и вызвано амфотерностью, как гидроксидов железа, так и цинка.

В частности, содержание окристаллизованных форм железистых минералов сильнее коррелирует с энергиями связи с цинком, чем содержание аморфных. Противоречивы результаты анализа степени связи цинка с глинистыми минералами. Получено, что цинк сильнее всего сорбируется гидрослоудами (для первых двух разрезов), что подтверждает данные Ладони-на (1997). В отношении смектит-вермикулитовых образований, очевидно,

что зависимость величины энергии связи элемента с их содержанием низка. Анализ зависимости величины максимальной адсорбции от перечисленных показателей выявляет ведущую роль аморфных железистых минералов в качестве поглотителей цинка, а также смешанослойных смектит-вермикулитовых и каолинит-хлоритовых структур. Для меди по сравнению с цинком увеличивается роль рН в отношении степени закрепления элемента в ППК. Роль железистых минералов проявляется для меди еще более очевидно, чем для цинка. Особенно это касается аморфных минералов железа, слабо, но в больших количествах адсорбирующих медь. Отмечается заметное влияние на энергию связи меди с ППК содержания глинистых минералов. Одновременно с этим, величина максимальной адсорбции с этими показателями не связана, что может говорить об опосредованном влиянии этой составляющей на адсорбцию данного элемента.

Зависимости данных величин от содержания органического вещества выявлено не было. Это можно объяснить тем, что ведущую роль в адсорбционных процессах играет не столько количество органического вещества, сколько качественный состав органо-минеральных образований как носителей сорбционной емкости.

ВЫВОДЫ

1. Изучение динамики сорбции цинка показало, что главную роль в механизме закрепления элемента почвами играют процессы осаждения-растворения и поверхностной адсорбции, которые доминируют в первые двое суток взаимодействия. Дальнейшее закрепление может идти в процессе диффузии цинка в межслоевые пространства.

2. Изотермы сорбции цинка и меди почвами указывают на высокое сродство ППК к этим элементам. Установлено, что уравнение Дубинина-Радужкевича значительно лучше, чем уравнение Лэнгмюра, описывает процессы адсорбции Zn и Cu почвами. По показателю величины энергии связи медь незначительно прочнее сорбируется исследованными почвами, чем цинк. Наиболее существенный вклад в адсорбцию цинка и меди вносят железистые минералы. Окристаллизованные их формы прочнее связывают названные элементы, чем аморфные. При этом аморфные железистые минералы адсорбируют их в больших количествах. Содержание железистых минералов в большей степени влияет на прочность связи и величины максимальной адсорбции меди, чем цинка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Водяницкий Ю.Н., Большаков В.А., Сорокин С.Е., Фатеева Н.М. Техно-геохимическая аномалия в зоне влияния Череповецкого металлургического комбината // Почвоведение. 1995. №4. С.498–507

Герасимов А.В. Эколого-геохимический анализ воздействия черной металлургии на ландшафты южной тайги (на примере г. Череповца). Автореф. дис. ... к.геогр.н. М., 1995. 24 с.

Горбатов В.С. Трансформация соединений и состояние Zn, Pb и Cd в почвах. Автореф. дис. ... к.б.н. М., 1983. 24 с.

Ладонин Д.В. Особенности специфической сорбции меди и цинка некоторыми почвенными минералами // Почвоведение. 1997. № 12. С. 1478–1485

Лычкина Т.И. Распространение и миграция тяжелых металлов, содержащихся в выбросах промышленных предприятий в почвах южно-таежной зоны. Автореф. дис. ... к.с.-х.н. М., 1980. 20 с.

Пинский Д.Л. Ионообменные процессы в почвах. Пушкино: Ин-т почвоведения и фотосинтеза РАН, 1997. 166 с.

Спозито Г. Термодинамика почвенных растворов. Л.: Гидрометеоиздат, 1984. 240 с.

Dalal R.C. Application of Dubinin-Radushkevich adsorption isotherm for phosphorus sorption of soil // Soil Sci. 1979. V. 128. N 2. P. 65–69.