

**ХИМИЯ**

**ПОЧВ**

УДК 541.183.631.416.856(574)

**АДСОРБЦИЯ МЕДИ ПОЧВАМИ  
СЕМИПАЛАТИНСКОГО ПРИИРТЫШЬЯ**

© 2005 г. М. С. Панин, Т. И. Сиромля

*Семипалатинский государственный педагогический институт  
490035, Республика Казахстан, г. Семипалатинск, ул. Танирбергена, 1  
E-mail: pur@sgpi.kz*

Поступила в редакцию 03.02.2003 г.

Впервые изучены процессы адсорбции ионов меди основными типами почв (бурыми и каштановыми, черноземами) Семипалатинского Прииртышья. Исследована динамика адсорбции меди и изменение рН в ходе данного процесса. Дана характеристика адсорбционных центров на поверхности почвы. Приведено сравнение адсорбционных свойств почвы при моно- и полиэлементном загрязнении. Выявлено влияние физико-химических свойств почв на процессы адсорбции, рассчитаны коэффициенты корреляции между данными свойствами и количеством поглощенной меди. Исследована зависимость адсорбционных процессов от исходной концентрации растворов. Установлено, что процессы адсорбции меди почвами вполне удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра.

**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время серьезную опасность представляет загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ). Медь относится к ТМ II класса опасности; характеризуется высокой токсичностью, мутагенным и канцерогенным эффектами, способна к биоаккумуляции. При высоких концентрациях в окружающей среде она вредно воздействует на экосистемы, при низких – играет важную роль в обменных процессах и жизненно необходима для организмов в качестве микроэлемента.

Техногенная медь в ландшафте активно действует на все его компоненты, но наибольшую нагрузку испытывают почвы. Кроме того, они практически лишены способности рассеивания попадающих веществ, поэтому загрязнение почв оказывает долговременное и трудноустраняемое действие [2.5, 11, 13]. Почвы существенно различаются по устойчивости к химическому загрязнению, поэтому изучение адсорбционных свойств почв – важная научная и практическая задача, так как ее решение позволяет оценивать и прогнозировать состояние почвенного покрова, разрабатывать мероприятия по снижению и ликвидации токсико-экологических последствий загрязнения.

Адсорбционная способность почв по отношению к ТМ зависит от таких свойств почв, как гранулометрический и минералогический составы, содержание органического вещества и карбонатов, рН, емкость поглощения и т.д., а также от химических свойств самих ТМ [1, 6, 8, 10, 11, 14, 16, 18–21]. Но экспериментальные данные по адсорб-

ции ТМ почвами Казахстана до настоящего времени отсутствуют, в связи с чем данная работа была направлена на изучение этого аспекта.

Целью работы было изучение процессов адсорбции меди основными типами почв Семипалатинского Прииртышья и установление закономерностей поглощения изучаемого ТМ в зависимости от физико-химической характеристики почв, концентрации исходных растворов, присутствия посторонних ионов ТМ, рН среды и времени взаимодействия почвы с растворами.

**ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ**

В качестве объектов исследования были использованы пахотные горизонты основных типов почв, наиболее широко распространенных в Семипалатинском Прииртышье (типы почв названы по новой классификации [7]): 1 – бурые аридные типичные выщелоченные среднегумусированные легкосуглинистые, 2 – каштановые типичные выщелоченные слабогумусированные супесчаные, 3 – каштановые типичные выщелоченные слабогумусированные среднесуглинистые, 4 – каштановые солонцеватые выщелоченные слабогумусированные среднесуглинистые, 5 – черноземы южные выщелоченные малогумусированные среднесуглинистые, 6 – черноземы сегрегационные выщелоченные малогумусированные среднесуглинистые, 7 – бурые аридные типичные карбонатные среднегумусированные среднесуглинистые, 8 – каштановые типичные выщелоченные малогумусированные среднесуглинистые, 9 – черноземы южные выщелоченные малогумусированные среднесуглинистые, 10 –

черноземы глинисто-иллювиальные типичные бескарбонатные малогумусированные тяжело-суглинистые (почвы типов 1–6 и 7–10 отобраны в различных климатических зонах).

Физико-химический анализ состава исследуемых почв проводили общепринятыми агрохимическими методами [2, 13]: определение реакции почвенного раствора (рН водный) – потенциометрическим в суспензиях при соотношении почва : вода = 1 : 2.5; общее содержание гумуса – по методу И.В. Тюрина; емкость катионного обмена – по Бобко-Аскинази в модификации Грабарова и Уваровой; гранулометрический состав почвы – по И.А. Качинскому. Валовое содержание меди в почвах определяли по методу Г.Я. Ринькиса (разложение почв минеральными кислотами) [17]. Анализ концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  проводили фотоколориметрическим дитизионовым методом по прописи Ринькиса [17] на фотоколориметре КФК–3. Чувствительность метода – 0.01 мкг/мл, стандартное отклонение –  $\pm 4.6\%$ .

Концентрации водорастворимой, ионообменной и кислоторастворимой форм меди определяли по следующей схеме. Навеску почвы (5 г) заливали раствором соответствующего экстрагента (бидистиллированная вода, ацетато-аммонийный буфер с рН 4.8 и 1 н. раствор  $\text{HCl}$  соответственно) в соотношении почва : раствор = 1 : 10. Суспензию встряхивали на ротаторе в течение часа, затем отфильтровывали на фильтровальной бумаге “синяя лента” и анализировали вышеуказанным методом.

При исследовании динамики адсорбции меди в колбу вместимостью 1 л помещали 50 г почвы, добавляли 500 мл 5мМ раствора нитрата меди, колбу ставили на магнитную мешалку, через указанные ниже интервалы времени отбирали пипеткой по 10 мл раствора, фильтровали и в фильтрате определяли концентрацию ионов меди. Количество поглощенных почвой ионов  $\text{Cu}^{2+}$  рассчитывали по разности концентраций исходного и исследуемого растворов. Параллельно проводили определение изменений величины рН среды (потенциометрическим методом). Время отбора аликвот составляло (за 0 принято время добавления к почве раствора) 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 300, 480, 720, 1440 и 2280 мин.

Для характеристики адсорбционных центров на поверхности почвы были выполнены две серии экспериментов: 1) при различных концентрациях меди в растворах и постоянном значении рН и 2) при различных условиях рН раствора и одинаковых концентрациях ионов меди. Доводили рН до заданного уровня (рН 4, 5 и 6), приливая 0.1 М  $\text{HNO}_3$  или 0.1 М  $\text{KOH}$ , и контролировали в ходе всего процесса.

Эксперимент по определению параметров конкурентной сорбции почвой  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Zn}$  проводили следующим образом. Навески почв массой 5 г помещали в колбы и добавляли по 50 мл растворов, содержащих все три элемента (в форме нитратов) в эквивалентных количествах (1, 2.5, 5, 7.5 и 10 мМ/л). Колбы встряхивали на ротаторе в течение 1 ч, отстаивали 48 ч, отфильтровывали и анализировали. Концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  анализировали вышеуказанным фотоколориметрическим дитизионовым методом по прописи Ринькиса [17]. Для сравнения исследовали адсорбционную способность почвы при моноэлементном загрязнении  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{Zn}$ . Эксперимент проводили аналогично, за исключением того, что исходные растворы содержали лишь один из вышеуказанных элементов.

Процессы адсорбции изучались по нижеприведенной схеме. Для эксперимента готовили растворы нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  различных концентраций – 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 25.0, 50.0 и 100.0 мМ/л. Диапазон концентраций меди в изучаемых системах превышал оптимальные геохимические ситуации и был выбран с целью исследования тенденции адсорбционной способности почв по отношению к ионам меди. Такой подход позволяет наблюдать различные механизмы поглощения ионов меди почвами и предусмотреть все возможные случаи загрязнения. Навески почв массой 5 г помещали в колбы, добавляли по 50 мл растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  вышеуказанных концентраций, встряхивали на ротаторе в течение 1 ч и отстаивали в течение 48 ч. Затем растворы отфильтровывали и в фильтрате определяли концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Для получения дополнительной информации об адсорбционном процессе проводилось определение величин рН в суспензиях после 1 ч взаимодействия навесок почв с растворами нитрата меди. Все эксперименты проводили в трех повторностях. Обработка результатов проводилась с использованием программы Microsoft Excel.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Почвы всех типов отбирали на участках, не подверженных техногенному воздействию. Это позволяет предположить, что полученные нами в результате исследования и приводимые в работе данные об адсорбционной способности почв по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  не являются заниженными, так как почвы не были изначально загрязнены медью. По физико-химическим показателям исследуемые почвы значительно различаются (табл. 1), что находит отражение и в их адсорбционной способности.

В целом почвы являются нейтральными – рН около 7; бедными гумусом (самыми бедными являются бурые аридные и каштановые супесчаные

**Таблица 1.** Физико-химический состав исследуемых типов почв

Тип почвы*	pH водный	Гумус, %	Ил, %	Физическая глина, %	ЕКО, мг-экв/100 г
1	7.1	1.9	10.3	11.3	11.4
2	7.2	0.9	10.1	15.2	9.5
3	7.0	2.5	15.3	26.1	17.8
4	6.9	2.3	19.5	28.9	20.4
5	7.3	4.0	22.6	40.6	24.2
6	7.1	4.8	24.0	42.0	25.2
7	7.7	1.7	14.0	29.6	15.1
8	7.1	3.1	18.5	45.5	15.6
9	7.1	3.9	19.9	28.4	20.5
10	6.2	4.2	22.4	24.8	24.0

\* Здесь и далее: названия типов почв приведены в разделе "Объекты и методы".

**Таблица 2.** Содержание меди в почвах, мг/кг

Тип почвы	Валовое содержание	Формы соединений		
		водорастворимая	кислоторастворимая	ионообменная
1	18.2	1.29 (7.1)	4.21 (23.1)	3.24 (17.8)
2	14.1	1.23 (8.7)	4.03 (28.6)	2.98 (21.1)
3	26.8	1.72 (6.4)	5.68 (21.2)	4.31 (16.1)
4	28.2	1.74 (6.2)	5.78 (20.5)	4.43 (15.7)
5	25.3	1.45 (5.7)	4.83 (19.1)	3.85 (15.2)
6	26.1	1.49 (5.7)	4.96 (19.0)	3.92 (15.0)
7	15.5	0.87 (5.6)	3.95 (25.5)	2.81 (18.1)
8	30.4	1.91 (6.3)	6.38 (21.0)	4.74 (15.6)
9	23.8	1.38 (5.8)	4.70 (19.7)	3.78 (15.9)
10	24.6	1.45 (5.9)	4.98 (20.2)	4.01 (16.3)

Примечание: в скобках указан процент от валового содержания.

**Таблица 3.** Скорость поглощения меди почвой

Участок на кривой	Скорость поглощения, мМ/г почвы в мин	
	тип почвы – 3	тип почвы – 6
I	0.2979	0.4971
II	0.0156	0.0287
III	0.0014	0.0031

почвы), имеют в своем составе различное количество ила и физической глины (наибольшее содержание ила наблюдается в черноземах, а физической глиной богаты не только черноземы, но и каштановые почвы, за исключением супесчаных). Соответствующие отличия выявлены и в ЕКО.

Опираясь на полученные данные, была проведена оценка буферной способности почв по методике, разработанной Ильиным [4]. Согласно предложенной им градации типы почв 1, 2, 3, 4 и 10 характеризуются средней степенью буферности, типы почв 5, 6, 7, 8 и 9 - повышенной.

Валовое содержание и формы соединений Си представлены в табл. 2. Как видно из таблицы, валовое содержание меди колеблется в пределах от 14 до 30 мг/кг. Это примерно в 3.3-7.1 раза ниже ПДК (100 мг/кг), в 1.6-3.4 ниже кларка меди в литосфере (47 мг/кг) и в целом соответствует кларку меди в почве (20 мг/кг). Наиболее богаты валовой медью черноземы и каштановые почвы, за исключением супесчаных. В мобильном фонде соединений меди на долю водорастворимых форм приходится примерно 5.6-8.7%, обменных - 15.0-21.1, кислоторастворимых - 19.0-28.6%.

Данные, полученные при изучении динамики процесса адсорбции, представлены на рис. 1. До определенного момента с увеличением времени взаимодействия твердой и жидкой фаз количество поглощенной меди возрастает. После этого наблюдается постепенное выполаживание графика, количество поглощенного почвой металла со временем перестает изменяться. Этот момент времени характеризует наступление равновесия в системе почва-раствор и в условиях проведенного эксперимента составляет 5-8 часов.

Скорость поглощения меди почвой в период, предшествующий равновесному состоянию системы, также непостоянна, со временем постепенно убывает. На полученных кривых можно выделить три этапа с заметно различающимися углами наклона. Первый участок (I) соответствует первым 15 мин взаимодействия почвы с раствором. Второй участок (II) характеризует период взаимодействия от 15 мин до 1 ч, а третий (III) - от 1 ч до 5 ч. Удельные скорости поглощения меди почвой в эти промежутки времени были рассчитаны по величине тангенса углов наклона, выделенных на кривых линейных участков (табл. 3).

Начальный этап взаимодействия почвы с раствором характеризуется наиболее высокой скоростью поглощения меди. Сопоставление полученных констант показывает, что скорость поглощения меди в первые 15 мин взаимодействия с почвой в 17-19 раз выше, чем в последующие 45 мин и в 160-213 раз выше по сравнению с предравновесным периодом.

Скорость поглощения меди черноземом сегрегационным выщелоченным малогумусированным среднесуглинистым (тип 6) примерно в два раза выше, чем каштановой типичной выщелоченной слабогумусированной среднесуглинистой почвой (тип 3). Однако следует учесть, что чернозем поглощает большее количество меди, чем каштановая почва - 7.36 и 11.76 мМ/кг соответ-

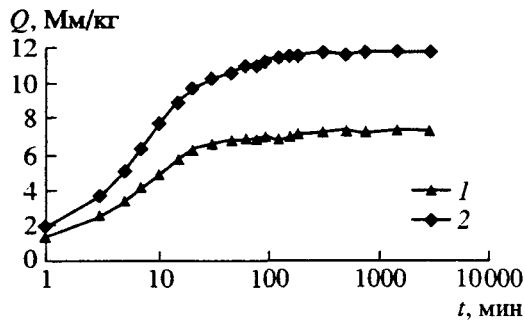


Рис. 1. Динамика поглощения меди почвами (Здесь и далее: 1 – тип почвы 3, 2 – тип почвы 6). Здесь и на рис. 2, 4 логарифмический масштаб.

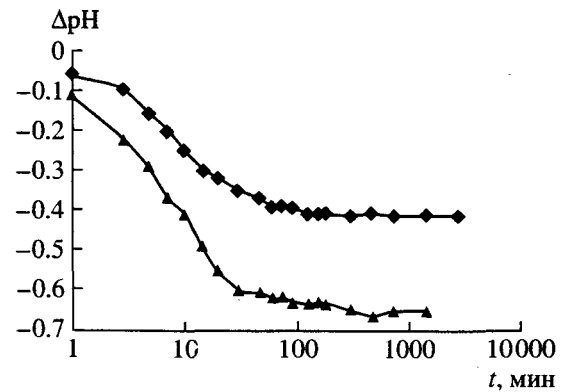


Рис. 2. Динамика изменения pH в процессе адсорбции ионов меди почвами.

венно. По относительному же количеству поглощенной меди какой-либо разницы между почвами практически не обнаруживается – на первом этапе почвы поглощают 75–77% от общего количества поглощенной меди и на втором – 92–94%.

Закономерности изменения скоростей поглощения меди почвами из растворов объясняются основными законами химической кинетики. В начальные моменты взаимодействия почвы с раствором на поверхности твердой фазы присутствует большое число разнообразных вакантных сорбционных центров различной природы. С увеличением времени контакта фаз количество этих позиций постепенно уменьшается по мере связывания их ионами меди. Одновременно в растворе уменьшается равновесная концентрация ионов металла в результате их поглощения почвой. Таким образом, снижение скорости поглощения металлов почвой из раствора со временем происходит вследствие уменьшения концентрации реагирующих веществ. Кроме того, некоторые авторы отмечают возможную роль изменения природы сорбционных центров поверхности твердой фазы, а также роль диффузии при определении скорости поглощения металлов почвами [6, 20].

В ходе исследования динамики адсорбции параллельно проводили определение изменений величины pH (рис. 2). Как видно из рис. 2, при адсорбции меди почвами pH растворов уменьшается. Наиболее резкое снижение pH происходит в первые 15 мин взаимодействия почвы с раствором, период от 15 мин до 1 ч характеризуется более плавным изменением pH. Можно отметить, что при адсорбции меди каштановой почвой pH снижается почти в 2 раза сильнее, чем при адсорбции меди черноземом, что подтверждает более высокие буферные свойства черноземов по сравнению с другими типами почв.

Выделение доминирующего механизма адсорбции меди на поверхности твердой фазы может выполняться исходя из следующих законо-

мерностей. Адсорбция меди по механизму катионного обмена, то есть на участках поверхности, имеющих постоянный отрицательный заряд вследствие изоморфных замещений катионов кристаллической решетки катионами более низкой валентности, описывается линейной изотермой адсорбции и характеризуется: 1) высокой положительной степенью зависимости емкости поглощения твердой фазы от концентрации металлов в водном растворе и 2) слабой зависимостью от pH условий среды [10, 21]. Адсорбция меди по механизму поверхностного комплексообразования, то есть связывание ионов на адсорбционных центрах поверхности, возникающих вследствие процессов протонирования и диссоциации протонов, характеризуется высокой положительной степенью зависимости от pH условий среды и слабой зависимостью от ионной силы раствора [10, 21].

Преимущественно линейный характер изотерм адсорбции меди почвами в экспериментах с постоянным pH и при различной концентрации растворов, а также увеличение адсорбционной емкости почв при возрастании pH среды (рис. 3) позволяют заключить, что адсорбция меди исследуемыми почвами происходит в результате совместного действия как механизма катионного обмена, так и механизма поверхностного комплексообразования.

Результаты исследования процессов моно- и полиэлементной адсорбции ТМ каштановой типичной выщелоченной слабогумусированной среднесуглинистой почвой (тип 3) представлены в виде изотерм адсорбции на рис. 4. Нужно отметить, что при моноэлементном загрязнении выявляются заметные различия в поглощении ТМ почвой. По количеству поглощенного вещества исследуемые элементы можно расположить в следующий убывающий ряд:  $Pb \gg Cu > Zn$ . В процессе адсорбции почва поглощает Pb в 6.7 раза больше, чем Cu, и в 9.6 раза больше, чем Zn. Cu адсорбируется в 1.4 раза больше, чем Zn.

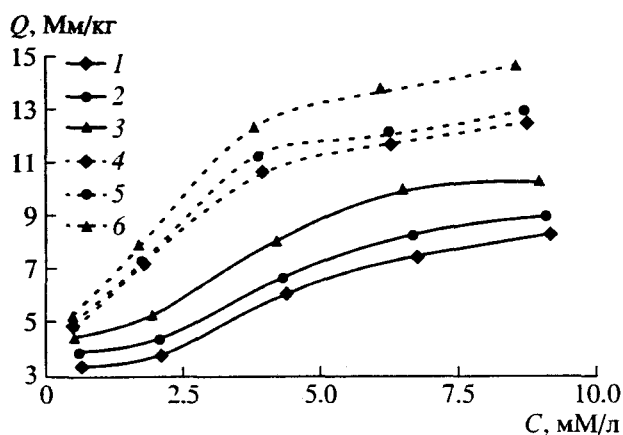


Рис. 3. Изотермы поглощения меди почвами: тип почвы 3: 1 – pH 4; 2 – pH 5; 3 – pH 6; тип почвы 6: 5 – pH 4; 6 – pH 5; 7 – pH 6.

При полиэлементном загрязнении адсорбционная способность почвы резко уменьшается. Pb поглощается в 5 раз меньше, Cu – в 2 раза, Zn – в 4 раза. Порядок расположения элементов по количеству поглощенного вещества сохраняется прежний: Pb > Cu > Zn. Pb поглощается в 2.8 раза больше, чем Cu и в 8.6 больше, чем Zn. Cu адсорбируется в 3.1 раза больше, чем Zn. Таким образом, полиэлементное загрязнение почв ТМ представляет собой большую экологическую угрозу, чем моноэлементное.

Влияние физико-химических свойств почв на процессы адсорбции меди из растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  представлено графически на рис. 5. Количество адсорбированной меди практически не зависит от величины pH, влияние остальных факторов более существенно.

Были рассчитаны коэффициенты корреляции между физико-химическими свойствами почв и количеством адсорбированной меди (табл. 4). Максимальное значение коэффициента корреля-

Таблица 4. Коэффициенты корреляции между физико-химическими свойствами почв и количеством адсорбированной меди Q

Показатель	pH водный	Гумус	Ил	Физическая глина	ЕКО
pH водный	1	-0.40	-0.38	0.15	-0.39
Гумус	-0.40	1	0.92	0.64	0.90
Ил	-0.38	0.92	1	0.74	0.96
Физическая глина	0.15	0.64	0.74	1	0.61
ЕКО	-0.39	0.90	0.96	0.61	1
Q	0.37	0.59	0.64	0.81	0.61

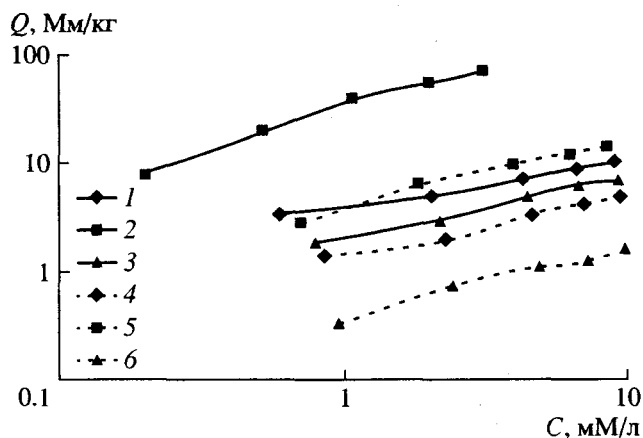


Рис. 4. Изотермы адсорбции ТМ почвой при моно- и полиэлементном загрязнении (моноэлементное загрязнение: 1 – Cu; 2 – Pb; 3 – Zn; полиэлементное загрязнение: 4 – Cu; 5 – Pb; 6 – Zn).

ции выявлено между количеством поглощенной меди Q и содержанием в почве физической глины, минимальное – между количеством поглощенной меди и pH. Нужно отметить, что pH вообще очень слабо коррелирует с остальными почвенными параметрами, в некоторых случаях корреляционная связь отрицательная. Близкие к единице коэффициенты корреляции наблюдаются между ЕКО и содержанием в почве ила и гумуса.

Попытки установить математическую зависимость между различными физико-химическими параметрами почв предпринимались многими исследователями. Характерно, что для разных типов почв различных территорий получены не одинаковые выводы – коэффициенты корреляции составляют от 6 до 94% [3, 5, 23]. В связи с этим, необходимо подчеркнуть, что выявленные в работе закономерности справедливы лишь в конкретных случаях и могут быть применены только для аналогичных почв и условий.

Экспериментальные данные по адсорбции меди почвами из растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  выявили определенные различия в адсорбционной способности почв (рис. 6). Наибольшая адсорбционная способность по отношению к меди характерна для черноземов, отобранных в предгорьях Северо-Западного Алтая (типы почв 5 и 6). В литературе также встречаются данные о том, что черноземы занимают первое место среди зональных почв по способности поглощать ТМ [8, 12, 14]. Генетические свойства черноземов – высокая емкость катионного обмена почвенного поглощающего комплекса, окислительные условия, нейтральная реакция среды, высокое содержание и большие запасы гумуса – способствуют переводу ТМ в малоподвижные формы и определяют их высокую

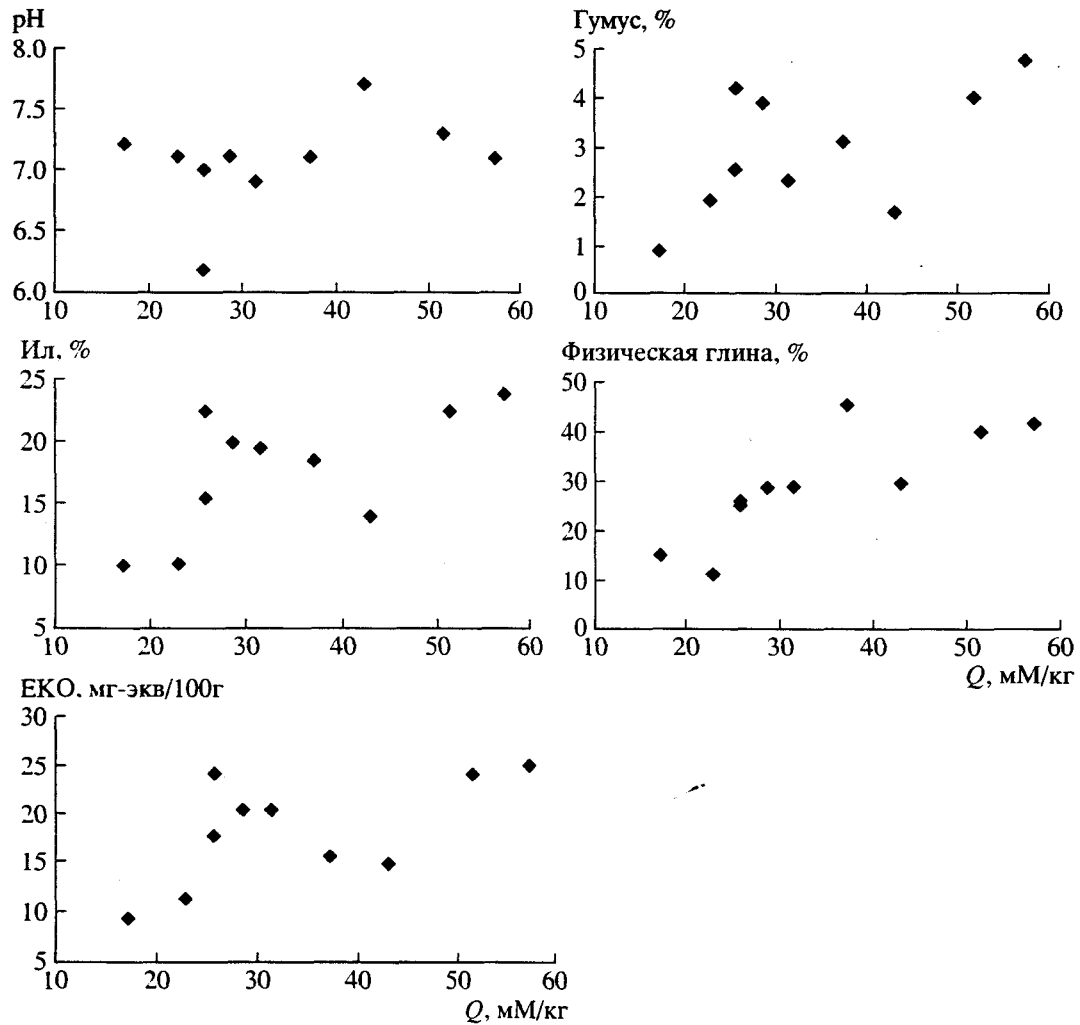


Рис. 5. Зависимость количества меди, адсорбированной из растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , от физико-химических свойств почв.

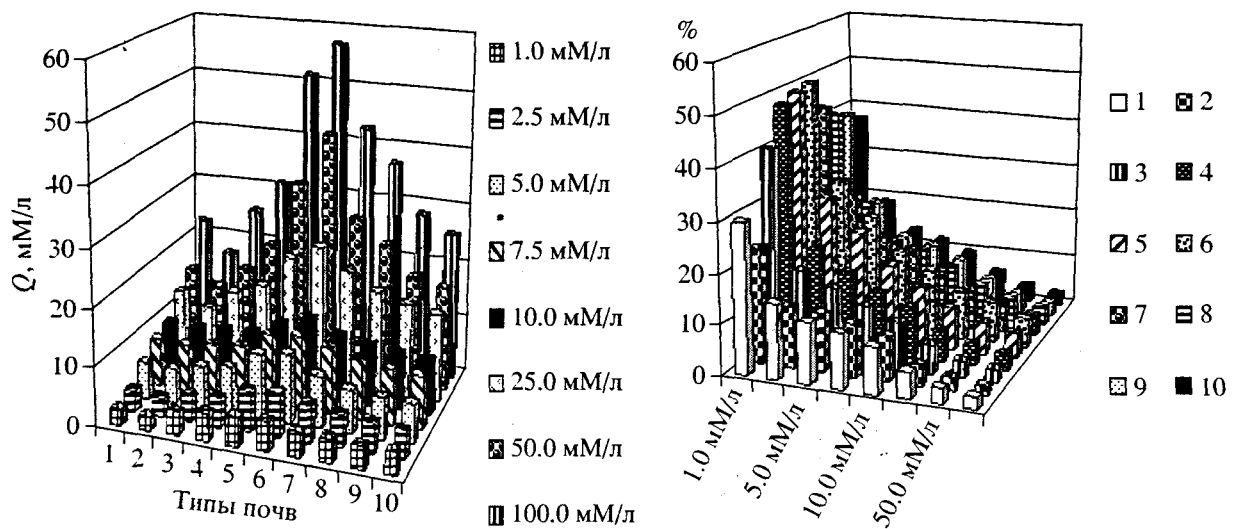


Рис. 6. Количество меди, адсорбированное почвами из растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , 1-10 – типы почв.

устойчивость к загрязнению ТМ по сравнению с большинством других почв.

Одна из причин высокой адсорбционной способности исследуемых черноземов связана, прежде всего, с повышенным содержанием органического вещества (до 4–4,8%) по сравнению с другими типами почв, особенно с типом 2, где его содержание уменьшается до 0,9%. Это хорошо согласуется с представлениями о высоком сродстве меди к органическому веществу [2, 11–13, 22]. Органическое вещество фиксирует медь, удаляя ее из почвенного раствора (его роль в данном случае играют модельные растворы меди) в состав твердой фазы, то есть почва лучше сопротивляется изменению концентрации меди в растворе. Кроме того, вышеуказанные типы почв характеризуются более высоким содержанием ила и физической глины, а также большей величиной ЕКО по сравнению с другими почвами.

Сорбционная способность черноземов, отобранных в предгорьях Тарбагатая (типы почв 9 и 10), почти в 2 раза ниже, чем у алтайских черноземов. Такую резкую разницу можно объяснить несколькими факторами. Прежде всего, это различие в физико-химических свойствах почв. Особенно сильно почвы различаются по содержанию физической глины, но определенные отличия есть и в содержании остальных компонентов. Почвообразующими породами и в том, и в другом случае являются лёссовидные суглинки, но обладающие различной мощностью. Существенные различия наблюдаются и в климатических условиях. Все это позволяет предположить, что данные об адсорбционной способности какого-либо типа почвы нельзя использовать не только при рассмотрении свойств почвы другого типа, но даже при исследовании однотипных почв другого региона.

Кроме черноземов, о которых уже было сказано выше, высокую адсорбционную способность проявляют почвы типов 3, 4 и 8, а также 7. Высокую адсорбционную емкость последних можно, по всей видимости, объяснить содержанием значительного количества (около 1,5–1,7%) карбонатов, которые отсутствуют в пахотном слое всех остальных исследованных почв, поскольку в карбонатных почвах возможна хемосорбция ТМ на поверхности карбонатов или образование осадков малорастворимых солей [3, 9, 15].

Результаты исследований каштановых почв выявили различие в адсорбционных свойствах почв, отобранных в предгорьях Северо-Западного Алтая (тип 3), и почв, отобранных в предгорьях Тарбагатая (тип 8). Но если тарбагатайские черноземы отличались меньшей адсорбционной емкостью по сравнению с алтайскими черноземами, то в данном случае картина прямо противоположная. Адсорбционные свойства почв типа 8 при-

мерно в 1,5 раза выше, чем у почв типа 3. Эти результаты полностью согласуются с данными по физико-химическим свойствам почв: каштановые почвы Тарбагатая содержат в своем составе значительно больше физической глины, ила и гумуса. Наименьшей адсорбционной способностью среди исследованных почв обладают почвы типа 2 – приблизительно в 3,3 раза ниже, чем почвы типа 6.

Таким образом, при адсорбции меди из растворов  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  почвы по адсорбционным свойствам образуют следующий убывающий ряд: 6 > 5 > 7 > 8 > 4 > 9 > 10 > 3 > 1 > 2. Это позволяет сделать вывод, что медь наиболее интенсивно адсорбируется почвами, в составе которых находится большее количество гумуса, ила, физической глины, обменных катионов и т.д. Следовательно, такие почвы являются наиболее устойчивыми к загрязнению медью.

Проведенные исследования выявили зависимость адсорбционных процессов от концентраций используемых растворов (рис. 6). При увеличении концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в исходных растворах количество адсорбированной почвами меди постепенно возрастает, но процент поглощенной почвами меди уменьшается, причем это уменьшение происходит достаточно плавно и равномерно во всех типах исследуемых почв. Снижение интенсивности адсорбции обусловлено, вероятно, уменьшением количества свободных адсорбционных центров в ППК. Кроме того, это явление может объясняться тем, что влияние ионной силы раствора на поглощение меди минимально, так как медь имеет большое сродство к почвенному органическому веществу, и взаимодействие происходит в основном с образованием координационных соединений.

Чтобы более наглядно представить результаты эксперимента, были построены графики зависимости между количеством адсорбированной меди  $Q$  и равновесной концентрацией растворов  $C$  (рис. 7).

После превышения определенного уровня концентрации углы наклона изотерм уменьшаются. Снижение углов наклона изотерм фактически отражает изменение величин коэффициентов распределения меди и свидетельствует о том, что с увеличением “степени загрязнения” сродство меди к твердой фазе почв уменьшается, а подвижность увеличивается. Такой эффект характерен для почв и описан в литературе [1, 2, 6, 8, 10, 11, 14, 18–21].

Уменьшение адсорбционной способности и постепенное выполаживание изотермы можно объяснить наличием нескольких типов сорбционных центров. Сорбционные центры отличаются мерой сродства к ТМ. Одни из них более селективны к меди, чем другие, и обладают высокой энер-

## АДСОРБЦИЯ МЕДИ ПОЧВАМИ СЕМИПАЛАТИНСКОГО ПРИИРТЫШЬЯ

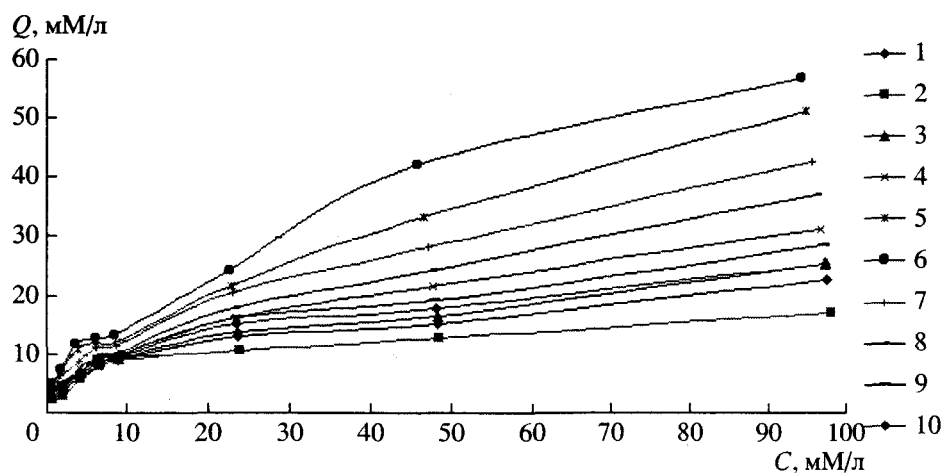


Рис. 7. Изотермы адсорбции меди почвами (здесь и далее: 1–10 – типы почв).

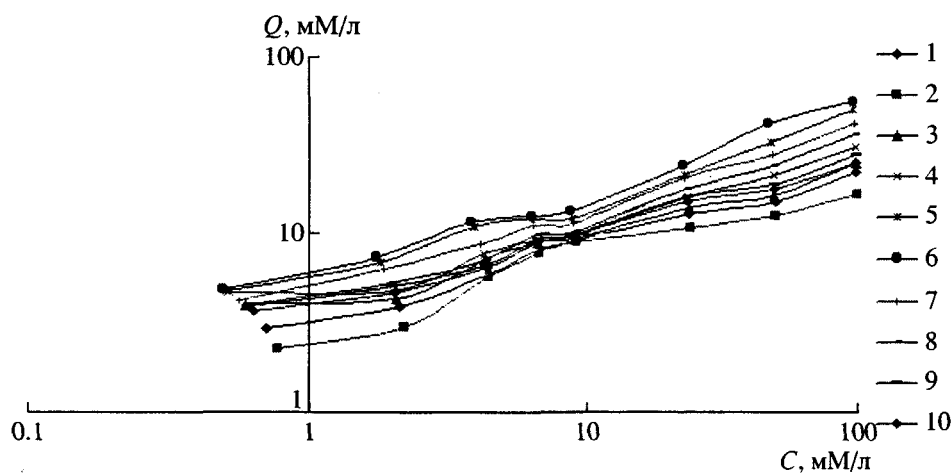


Рис. 8. Изотермы адсорбции меди почвами (логарифмический масштаб).

гий связи. Эти центры заполняются ионами меди в первую очередь, предположительно по типу специфической адсорбции. На рис. 7 этим центрам соответствуют начальные участки кривых, характеризующиеся большим углом наклона к оси абсцисс. По мере их заполнения происходит адсорбция катионов меди на сорбционных центрах с меньшим сродством к меди, с более низкой энергией связи (неспецифическая адсорбция), чему соответствуют конечные участки кривых.

Для увеличения информативности полученных данных были построены изотермы адсорбции меди почвами в логарифмическом масштабе (рис. 8). На кривых поглощения меди виден перегиб: по мере увеличения исходной концентрации меди в растворе имеет место снижение интенсивности поглощения почвой данного элемента, характерное для всех типов почв. Вероятно, в разных диапазонах концентрации происходит взаимодействие ионов меди с разными типами

почвенных реакционных центров, причем медь сперва реагирует с центрами, обладающими большим сродством к данному элементу.

Способность почв к адсорбции меди можно оценить количественно, используя для этого различные уравнения, описывающие изотермы адсорбции. Существуют уравнения, в различной степени учитывающие влияние процессов, протекающих при взаимодействии адсорбата с адсорбентом. Но поскольку почва имеет неоднородный и сложный состав, чаще всего используют уравнение адсорбции Ленгмюра:

$$C/Q = 1/(Q_{\max} K) + (1/Q_{\max})C,$$

где  $C$  – равновесная концентрация элемента в растворе;  $Q$  – количество поглощенного элемента на единицу массы сорбента;  $Q_{\max}$  – сорбционная емкость сорбента;  $K$  – коэффициент, отражающий прочность связи между элементом и реакционными центрами сорбента.



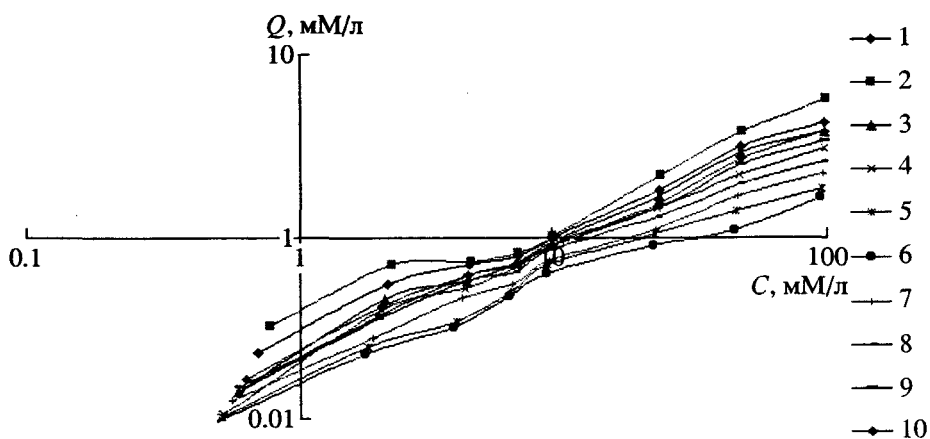


Рис. 9. Изотермы адсорбции Ленгмюра.

На рис. 9 приведены зависимости  $C/Q$  от  $C$ . Данные кривые могут быть графическим выражением вышеприведенного уравнения, если зависимость  $C/Q$  от  $C$  является монотонно возрастающей. Действительно, наблюдаемая зависимость  $C/Q$  от  $C$  является практически монотонно возрастающей, хотя и несколько неравномерно.

Для количественной оценки адсорбции меди исследованными типами почв для конечных (линейных) участков изотермы были рассчитаны параметры уравнения Ленгмюра. Данные табл. 5 показывают, что максимальной адсорбционной емкостью  $Q_{max}$  по отношению к меди характеризуются черноземы сегрегационные выщелоченные малогумусированные среднесуглинистые (тип 6), наименьшей – каштановые типичные выщелоченные слабогумусированные супесчаные почвы (тип 2). Исследуемые типы почв можно расположить в ряд по уменьшению максимальной адсорбционной емкости  $Q_{max}$ :

$$6 > 5 > 7 > 8 > 4 > 9 > 3 > 10 > 1 > 2.$$

Данный ряд, рассчитанный по уравнению Ленгмюра, практически полностью соответствует полученному в эксперименте ряду изменения адсорбционных свойств почв:

$$6 > 5 > 7 > 8 > 4 > 9 > 10 > 3 > 1 > 2.$$

Как видно из приведенных рядов, только для почв типов 10 и 3 наблюдается обратный порядок, но разница между их максимальной адсорб-

ционной емкостью настолько невелика (около 0.5 мМ/кг), что вполне может объясняться погрешностью анализа.

Максимальная прочность связи  $K$  меди с почвой отмечается в почвах типов 4 и 3, минимальная – в почвах типов 5 и 7. Исследуемые типы почв можно расположить в ряд по уменьшению прочности связи  $K$ :

$$4 > 3 > 9 = 10 > 6 = 1 = 2 > 8 > 5 = 7.$$

Сравнивая рассчитанные нами параметры с литературными данными, можно отметить, что для почв Семипалатинского Прииртышья  $Q_{max}$  в 1.2–5.3 раза ниже, чем для дерново-подзолистых почв Свердловской обл., а прочность связи меньше в 8–20 раз [18]. Лесная подстилка, исследованная в работе [6], также характеризуется большей адсорбционной емкостью по отношению к меди –  $Q_{max}$  составляет 152 мМ/кг (прочность связи в работе, к сожалению, не приводится). Чернозем обыкновенный карбонатный малогумусовый тяжелосуглинистый (Ростовская обл.), адсорбционные свойства которого описаны в статье [19], обладает следующими характеристиками –  $Q_{max} = 156$  мМ/кг,  $K = 2.79$  л/мМ, то есть тоже превосходит по адсорбционной способности почвы исследуемого региона. Однако в литературе есть и другие данные – так, например, максимальная адсорбция меди дерново-карбонатной почвой Череповецкого р-на составляет около 22 мМ/кг [1].

Таблица 5. Параметры уравнения Ленгмюра

Параметры	Тип почвы									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$Q_{max}$ , мМ/кг	26.66	18.81	31.07	39.99	76.32	84.23	58.75	50.14	35.11	30.60
$K$ , л/мМ	0.18	0.18	0.26	0.27	0.15	0.18	0.15	0.16	0.22	0.22

## ВЫВОДЫ

1. По физико-химическим показателям исследуемые почвы значительно различаются. В целом они являются нейтральными – pH ~ 7; бедными гумусом (самыми бедными являются бурые и каштановые супесчаные), имеют в своем составе различное количество ила и физической глины (наибольшее содержание ила наблюдается в черноземах, а физической глиной богаты не только черноземы, но каштановые почвы, за исключением супесчаных), различаются по ЕКО.

2. Валовое содержание Cu колеблется в пределах от 14 до 30 мг/кг. Это примерно в 3.3–7.1 раза ниже ПДК (100 мг/кг), в 1.6–3.4 меньше кларка Cu в литосфере (47 мг/кг) и в целом соответствует кларку Cu в почве (20 мг/кг). Наиболее богаты валовой медью черноземы и каштановые почвы, за исключением супесчаных. В мобильном фонде соединений Cu на долю водорастворимых форм приходится 5.6–8.7%, обменных форм – 15.0–21.1%, кислоторастворимых форм – 19.0–28.6%.

3. В течение 5–8 часов взаимодействия почвы с раствором количество поглощенной почвой меди возрастает, затем система почва–раствор достигает равновесного состояния. Скорость поглощения меди в первые 15 мин взаимодействия ее с почвой в 17–19 раз выше, чем в последующие 45 мин, и в 160–213 раз выше по сравнению с предравновесным периодом. В течение первых 15 мин взаимодействия почвы поглощают около 75–77% от общего количества поглощенной меди, в течение первого часа – около 92–94%. Наблюдается снижение pH среды в процессе адсорбции.

4. В экспериментах с постоянным pH и различной концентрацией растворов изотермы адсорбции меди почвами имеют преимущественно линейный характер, а при возрастании pH среды наблюдается увеличение адсорбционной емкости почв. Это позволяет заключить, что адсорбция меди исследуемыми почвами происходит в результате совместного действия как механизма катионного обмена, так и механизма поверхностного комплексообразования.

5. При моноэлементном загрязнении исследуемые элементы можно расположить в следующий убывающий ряд по количеству поглощенного вещества: Pb ≫ Cu > Zn. Pb поглощается в 6.7 раза больше, чем Cu, и в 9.6 раза больше, чем Zn. Cu адсорбируется в 1.4 раза больше, чем Zn.

При полиэлементном загрязнении адсорбционная способность почвы резко снижается. Pb поглощается в 5 раз меньше, Cu – в 2 раза, Zn – в 4 раза. Порядок расположения элементов по количеству поглощенного вещества сохраняется прежний: Pb > Cu > Zn. Pb поглощается в 2.8 раза больше, чем Cu, и в 8.6 больше, чем Zn. Cu адсорбируется в 3.1 раза больше, чем Zn.

6. При исследовании процессов адсорбции меди почвами из растворов Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> выявлено определенное влияние физико-химических свойств почв и рассчитаны коэффициенты корреляции между данными свойствами и количеством поглощенной меди. Наиболее сильная корреляция выявлена между количеством адсорбированной меди и содержанием в почве физической глины (0.81), самая слабая – между количеством адсорбированной меди и pH (0.37).

7. Выявлены определенные различия в адсорбционной способности почв при адсорбции меди из растворов Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, которые становятся более явными при увеличении концентраций исходных растворов. По адсорбционным свойствам почвы образуют следующий убывающий ряд:

$$6 > 5 > 7 > 8 > 4 > 9 > 10 > 3 > 1 > 2.$$

Это говорит о том, что медь наиболее интенсивно адсорбируется почвами, в составе которых находится большее количество гумуса, ила, физической глины, обменных катионов и т.д. Следовательно, такие почвы являются наиболее устойчивыми к загрязнению медью.

8. На процессы адсорбции влияет концентрация исходных растворов. При увеличении концентрации ионов Cu<sup>2+</sup> в исходных растворах количество адсорбированной почвами меди постепенно возрастает, но процент поглощенной почвами меди снижается, причем это понижение происходит достаточно плавно и равномерно во всех типах исследуемых почв.

9. Процессы адсорбции меди почвами вполне удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра. По экспериментальным данным были рассчитаны параметры уравнения Ленгмюра.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водяницкий Ю.Н., Рогова О.Б., Пинский Д.Л.* Применение уравнений Ленгмюра и Дубинина – Радушкевича для описания поглощения меди и цинка дерново-карбонатной почвой // Почвоведение. 2000. № 11. С. 1391–1398.
2. *Возбуцкая А.Е.* Химия почв. М.: Высшая школа, 1964. 400с.
3. *Ильин В.Б., Степанова М.Д.* Тяжелые металлы – защитные возможности почв и растений // Химические элементы в системе почва – растение. Новосибирск: Наука, 1982. 112 с.
4. *Ильин В.Б., Сысо А.И.* Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. 229 с.
5. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
6. *Караванова Е.И., Шмидт С.Ю.* Сорбция водорастворимых соединений меди и цинка лесной подстилкой // Почвоведение. 2001. № 9. С. 1083–1091.

7. **Классификация** почв России. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 1997. 236 с.
8. *Ладонин Д.В.* Конкурентные взаимоотношения ионов при загрязнении почвы тяжелыми металлами // Почвоведение. 2000. № 10. С. 1285-1293.
9. *Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К.* Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: ВШ, 1998. 287 с.
10. *Магшювский Д.Н.* Адсорбция Sr (II), Cd (II) и Pb (II) на четвертичных отложениях Хибинского горного массива // Геохимия. 2002. № 4. С. 426-432.
11. *Мотузова Г.В.* Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 168 с.
12. *Обухов А.И.* Устойчивость черноземов к загрязнению тяжелыми металлами // Проблемы охраны, рационального использования и рекультивации черноземов: Сб. научн. тр. М.: Наука, 1989. С. 33-42.
13. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 376 с.
14. *Пампура Т.В.* Сопряженный анализ изотерм адсорбции и форм сорбированных черноземом меди и цинка // Тяжелые металлы в окружающей среде: Матер. международного симпозиума. Пушкино, 1997. С. 266-281.
15. *Панин М.С.* Химическая экология. Алматы: Эверо. 2002. 852 с.
16. *Пинский ДЛ.* Ионообменные процессы в почвах. Пушкино: ОНТИ ПНЦ РАН, 1997. 166 с.
17. *Ринькис ГЛ.* Оптимизация минерального питания растений. Рига: Зинанте, 1972. 355 с.
18. *Садовникова Л.К., Ладонин Д.В.* Поглощение меди и цинка дерново-подзолистой почвой при разных уровнях техногенного загрязнения. Сообщение 1. Общая сорбция меди и цинка // Вести. Моск. ун-та. Сер. 17. Почвоведение. 2000. № 3. С. 33-36.
19. *Самохин А.П., Крыщенко В.С., Минкина Т.М., Шиатовой А.А.* Изотермы адсорбции цинка, меди и свинца черноземом обыкновенным при монометалльном и полиметалльном загрязнении // Докл. II Межд. научно-практ. конф. "Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде". Т. 1. Семипалатинск: СГУ им. Шакарима, 2002. С. 365-369.
20. *Aringhiery R., Carrai P., Petruzzelli G.* Kinetics of Cu and Cd adoption by an Italian Soil // Soil. Sci. 1985. V. 139. P. 197-204.
21. *Baeyens B., Bradbury M.* A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: titration and sorption measurements // J. Contaminant Hydrology. 1997. № 27. P. 199-222.
22. *Brummer G.W., Herms U.* Influence of soil reaction and organic matter on the solubility of heavy metals in soils // Eds. B. Ulrich, J. Pankrath. Effects of Accumulation of Air Pollutants in Forest Ecosystem, 1983. P. 233-243.
23. *Manrique LA., Jones CA., Dyke P.T.* Estimation of exchangeable bases and base saturation from soil physical and chemical data // Soil Sci. and Plant Anal. 1990. V. 21. № 17-18. P. 2119-2134.

## Adsorption of Copper by Soils of the Irtysh River Region, Semipalatinsk Oblast

**M. S. Panin and T. I. Siromlya**

The first study was performed on the adsorption of copper ions by the main soil types (brown arid, chestnut soils, and chernozems) in the Irtysh River region of Semipalatinsk oblast. The adsorption dynamics of copper and the related pH changes were studied. The surface adsorption sites of the soils were characterized. The adsorption properties of the soil under mono- and polyelement contamination were compared. The effect of the physicochemical properties of the soils on the adsorption processes was revealed; coefficients of the correlation between these properties and the content of adsorbed copper were calculated. The effect of the initial solution concentrations on the adsorption processes was studied. It was found that the adsorption of copper by soils is adequately described by the Langmuir equation.