

СОРБЦИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И ЦИНКА ЛЕСНОЙ ПОДСТИЛКОЙ*

© 2001 г. Е. И. Караванова, С. Ю. Шмидт

Факультет почвоведения Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 06.07.2000 г.

Некоторые количественные закономерности поглощения и закрепления цинка и меди лесной подстилкой изучены в сорбционно-десорбционных экспериментах. Получены показатели скоростей процесса конкурентного поглощения металлов из водного раствора. Установлено, что подстилка поглощает медь с более высокой скоростью и в больших количествах по сравнению с цинком. Показано влияние степени увлажнения подстилки на скорость поглощения металлов в первые полчаса взаимодействия фаз. Рассчитаны величины максимальной сорбционной емкости подстилки по отношению к металлам. Для цинка установлена зависимость степени десорбции от уровня нагрузки. Показано, что преимущество в поглощении и закреплении подстилкой меди сказывается сильнее при превышении уровня исходной нагрузки 2 мг Cu и 0.8 мг Zn на 1 г подстилки.

Соединения тяжелых металлов аэрально-техногенного происхождения, попадая на поверхность почвы - в ее органогенные горизонты, оказываются в биохимически активной среде, где идут интенсивные процессы разложения и трансформации растительных остатков, синтез специфических гумусовых веществ. В результате взаимодействия с почвенными органическими компонентами ионы тяжелых металлов включаются в разнообразные органо-минеральные соединения, вследствие чего происходит принципиальное изменение их миграционной способности. В мобилизации и переносе химических элементов в почвах и водах наиболее важную роль играют водорастворимые органические соединения [6-8, 19, 22-24]. В природных системах, где количество минеральных лигандов, способных связывать ионы тяжелых металлов, близко к постоянной величине, постоянно поступающее, разлагающееся и синтезирующееся органическое вещество является наиболее активным источником растворимых соединений, формирующих устойчивые комплексы с металлами. В этих условиях возможности влияния неорганических анионов на вывод тяжелых металлов из миграции и перевод их в труднорастворимые соединения весьма ограничены [6]. Это особенно справедливо для лесных почв, формирующихся в условиях промывного водного режима и характеризующихся высоким содержанием подвижных органических кислот, постоянным источником которых является лесная подстилка. С другой стороны, сорбционные свойства и роль органогенных горизонтов почв, в частности, лесных подстилок

как геохимических барьеров в отношении соединений тяжелых металлов также хорошо известны [6, 9, 11]. Собственно прочность закрепления металлов, соотношение между их концентрацией в почвенном растворе и запасом подвижных соединений в составе твердых фаз, зависят как от свойств самих металлов, так и от особенностей органического вещества. Особенности миграции и аккумуляции ртути в подзолистых, торфяных почвах и горных черноземах подтверждают значительное влияние особенностей органического вещества на поведение этого элемента [16]. Сравнительная оценка подвижности соединений ртути и цинка в почвах подзолистого ряда [15] подтверждает, что несмотря на общую тенденцию обоих элементов к связыванию в органогенных горизонтах, соединения ртути легко десорбируются из почвы слабосолевыми растворами (уже в первую вытяжку может переходить от 30 до 60% от общего запаса ее подвижных соединений), тогда как соединения цинка удерживаются прочнее (выход в первую вытяжку составляет не более 30%). Заметное влияние на прочность закрепления металла в твердых фазах оказывает природа органогенного горизонта: так, подгор. 01, 02 иллювиально-железистых подзолов Кандалакшского заповедника характеризуются гораздо менее высокой буферностью к цинку по сравнению с горизонтами типа АТ, Т перегнойно-торфяно-глеевых и торфяно-болотных почв [9]. Yin, You, Allen [26] демонстрируют, что перераспределение меди между твердой и жидкой фазами исследованных ими почв определяется аналогичным распределением соединений органического углерода, тогда как для цинка и никеля, характеризующихся ме-

* Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 00-15-97856 и 00-04-48860).

нее высоким сродством к органическому веществу, такой тенденции не обнаруживается.

Таким образом, компоненты органического вещества почв в разных условиях по отношению к соединениям различных металлов могут выступать и как фактор миграции, и как фактор аккумуляции [25]. Они играют важнейшую роль в трансформации соединений тяжелых металлов, определяя их подвижность и миграционную способность. В целом можно сказать, что благодаря высокой термодинамической устойчивости органо-минеральных соединений, образуемых тяжелыми металлами с различными компонентами органического вещества почв, находящимися как в составе твердых фаз почв, так и в почвенном растворе, поведение самих металлов в почвах во многом обусловлено природой и свойствами органических веществ. В лесных почвах, таким образом, закономерности миграции и аккумуляции металлов связаны со свойствами лесных подстилок как основного источника органических веществ. Взаимодействие поступающих соединений металлов с нижележащими почвенными горизонтами происходит уже после трансформации исходного техногенного потока лесной подстилкой.

Целью данного исследования являлось изучение некоторых закономерностей взаимодействия с лесной подстилкой меди и цинка. Пробы подстилки отобраны в Волоколамском районе Московской обл. в августе 1999 г. с поверхности дерново-подзолистой почвы, сформированной в приручевом ельнике, в нижней части склона северо-западной экспозиции. Древесный ярус изученной парцеллы представлен елью, подросток хорошо развит, представлен черемухой, серой ольхой, рябиной, малиной, бересклетом.

Травянистый покров развит неравномерно. Под кронами елей растительность практически отсутствует; на остальной части проективное покрытие от 10 до 30%. Среди доминирующих видов: папоротник, единично - кустики черники, вороний глаз, копытень европейский, гравилат речной, сныть обыкновенная.

Лесная подстилка слабо дифференцирована на подгоризонты L и F, мощность ее 2-4 см. Подгор. L имеет мощность около 2-2.5 см; сухой, слабоуплотненный; состоит главным образом из отдельных бурых хвоинок, редко - кусочки листьев; много обломков коры, чешуек шишек, отдельных ветвей и веточек разного диаметра и длины; местами пронизан стебельками мха; растительные остатки сохраняют исходное анатомическое строение. Подгор. F выражен на отдельных участках парцеллы. Растительный материал сильно измельчен; около 30% объема представлено опилкообразной трухой, исходный видовой состав можно разобрать только по отдельным хвоинкам; содержит остатки мха и единичные корни растений; этот слой

более плотный по сравнению с подгор. L; свежий, легко отделяется от нижележащего гор. A1 почвы. Мощность 0.5-1.5 см. В исследованиях был использован смешанный образец, включающий оба подгоризонта подстилки.

Подстилка характеризуется величиной $pH_{H_2O} = 5.56$ (соотношение подстилка: вода 1 : 25); содержит 39.3-41.3% "сырой золы" (минеральный остаток после озоления при температуре 450°C), и по классификации Богатырева [2, 3] относится к типу деструктивных субпримитивных, маломощных, листовенно-хвойных. Для данной подстилки была изучена сорбционная способность по отношению к меди и цинку, а именно, исследованы скорость поглощения соединений металлов из раствора, количества и прочность их закрепления. Отдельное внимание было уделено изучению влияния количества влаги, в частности соотношения "подстилка : вода", на характер и количественные параметры поглощения металлов. Выщелачивание в природных условиях является одним из важнейших процессов, проявляющихся в подстилках таежной зоны [1]. В результате выщелачивания происходит вынос органических и минеральных компонентов, и тем самым обеспечивается взаимосвязь органогенного горизонта с минеральной частью почвы. Выщелачивание, в свою очередь, связано с другими абиогенными процессами деструкции подстилок, в том числе, их аквалитацией и иссушением-увлажнением. Поэтому степень, режим и количество увлажнения оказывают непосредственное влияние на интенсивность протекания в подстилках многих важнейших процессов превращения органического вещества и связанных с ними компонентов.

Нами были изучены закономерности поглощения меди и цинка подстилкой в статических условиях в зависимости от степени увлажнения - при соотношениях подстилка : раствор 1 : 10, 1 : 20 и 1 : 30. Выбранные соотношения были основаны на средних пределах количества осадков, выпадающих в летний период в районе исследований. Навески подстилки (1 г) заливали различными объемами (10, 20, 30 мл) водного раствора, содержащего одновременно ионы Cu и Zn. Количество металлов, вносимых с раствором в подстилку, было постоянным для всех соотношений твердой и жидкой фаз и составляло 5 мг Cu и 2 мг Zn на 1 г подстилки, исходная концентрация металлов определялась объемом раствора, используемого в каждом варианте эксперимента. Скорость поглощения металлов из растворов контролировали в течение 2 сут, число навесок соответствовало числу временных точек опробования, каждая точка характеризовалась 2-кратной повторностью. Количество поглощенных металлов находили как разность между нагрузкой и содержанием истинно растворенных форм металлов в растворе. Жидкую фазу

отделяли фильтрованием через мембранный фильтр (диаметр пор 0.45 мкм) с помощью водоструйного насоса. Содержание металлов в фильтрате определяли методом атомной абсорбции. По полученным данным строили кривые динамики поглощения металлов из раствора в координатах: количество поглощенного металла (мг/г)—время взаимодействия раствора с подстилкой (мин). Общий ход зависимостей одноподобен и представлен на примере одного из вариантов опыта на рис. 1.

Анализ полученных кривых показывает, что скорость поглощения металлов подстилкой из раствора меняется в течение 2 сут наблюдения. До определенного момента с увеличением времени взаимодействия твердой и жидкой фаз количество поглощенных элементов возрастает. После этого наблюдается постепенное выполаживание соответствующих кривых зависимостей, количество поглощенных подстилкой металлов со временем перестает изменяться. Этот момент времени характеризует наступление равновесия в системе подстилка—раствор, и в условиях проведенного эксперимента составляет 12–16 ч. Время равновесия одинаково как для обоих металлов, так и для всех соотношений твердой и жидкой фаз.

Скорость поглощения металлов подстилкой в период, предшествующий равновесному состоянию системы, также непостоянна, со временем постепенно убывает. Для всех вариантов эксперимента на полученных кривых выделяются три этапа с заметно различающимися углами наклона. Первый участок соответствует первым 30 мин взаимодействия подстилки с раствором. Второй участок характеризует период взаимодействия от 30 мин до 2 ч, а третий — от 2 до 12 ч. Удельные скорости поглощения меди и цинка подстилкой ($k_{i,j}$) в эти промежутки времени были рассчитаны по величине тангенса углов наклона выделенных на кривых линейных участков и для каждого соотношения твердой и жидкой фаз. (табл. 1).

Поскольку закономерности изменения скорости поглощения со временем остаются одинаковыми независимо от количества увлажнения, они приводятся ниже для варианта с соотношением фаз 1 : 30. Начальный этап взаимодействия подстилки с раствором характеризуется наиболее высокой скоростью поглощения металлов подстилкой: $k_{I,Cu} = 2.98 \times 10^{-2}$ и $k_{I,Zn} = 0.87 \times 10^{-2}$ мг/г подстилки в минуту. Удельные скорости поглощения металлов на II и III этапах выражаются величинами $k_{II,Cu} = 0.70 \times 10^{-2}$, $k_{III,Cu} = 0.09 \times 10^{-2}$ мг Cu/г мин и $k_{II,Zn} = 0.28 \times 10^{-2}$, $k_{III,Zn} = 0.05 \times 10^{-2}$ мг Zn/г мин (табл. 1). Сопоставление полученных констант показывает, что скорость поглощения меди в первые полчаса взаимодействия ее с подстилкой в 4 раза выше, чем в последующие 1.5 ч и в 33 раза выше по сравнению с предравновесным перио-

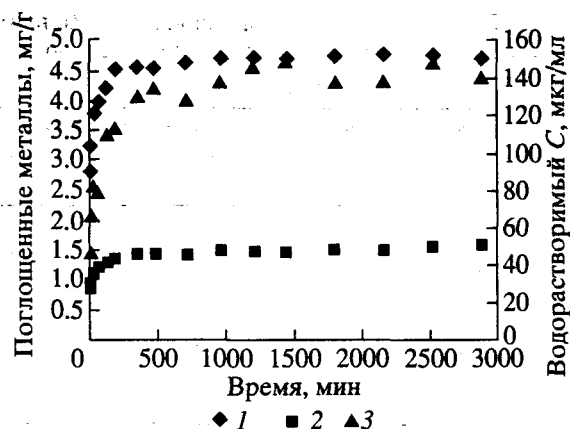


Рис. 1. Динамика поглощения подстилкой меди Cu (1) и цинка (2) (соотношение фаз 1 : 20); 3 — концентрация водорастворимого углерода.

дом. Для цинка соответствующие константы различаются в 3 и 14 раз.

Закономерности изменения скоростей поглощения Cu и Zn подстилкой из растворов объясняются основными законами химической кинетики. Несмотря на то, что условия эксперимента не позволяли оценить роль и характеристики отдельных химических реакций в интегральном процессе поглощения металлов твердыми фазами, общие тенденции изменения скорости этого процесса V обусловлены в первую очередь изменениями концентраций реагирующих веществ. Если процесс взаимодействия ионов металлов (Me) с сорбционными центрами подстилки (П) условно записать в виде реакции $Me + П \rightleftharpoons MeП$, то скорость $V \approx k[A]^a[B]^b$, где k — константа скорости поглощения, $[A]$ и $[B]$ — концентрации компонентов, взятые в степенях их стехиометрических коэффициентов. В начальные моменты взаимодействия подстилки с раствором, на поверхности твердой фазы присутствует большее число разнообразных вакантных сорбционных центров различной природы. С увеличением времени контакта фаз количест-

Таблица 1. Скорость поглощения Cu и Zn подстилкой из раствора при разных соотношениях твердой и жидкой фаз

Участок на кривой	Скорость поглощения, 10^{-2} мг/г подстилки в минуту					
	Cu			Zn		
	соотношение подстилка : раствор					
	1 : 30	1 : 20	1 : 10	1 : 30	1 : 20	1 : 10
I	2.98	3.29	4.66	0.87	1.07	1.18
II	0.70	0.45	0.44	0.28	0.18	0.17
III	0.09	0.07	0.05	0.06	0.05	0.04

Таблица 2. Количество поглощенных Cu и Zn на разных этапах взаимодействия подстилки с раствором, содержащим ионы металлов

Этап	Количество поглощенного металла					
	Cu			Zn		
	соотношение подстилка : раствор					
	1 : 30	1 : 20	1 : 10	1 : 30	1 : 20	1 : 10
I	$\frac{3.56}{71.05}$	$\frac{3.80}{75.98}$	$\frac{4.38}{87.59}$	$\frac{1.03}{51.45}$	$\frac{1.12}{55.84}$	$\frac{1.19}{59.08}$
II	$\frac{4.20}{83.99}$	$\frac{4.21}{84.07}$	$\frac{4.42}{88.38}$	$\frac{1.30}{65.08}$	$\frac{1.28}{63.54}$	$\frac{1.35}{67.12}$
III	$\frac{4.57}{91.32}$	$\frac{4.62}{91.88}$	$\frac{4.59}{91.65}$	$\frac{1.48}{74.20}$	$\frac{1.47}{73.69}$	$\frac{1.48}{74.20}$

Примечание. Над чертой – мг/г подстилки, под чертой – % от наличия в растворе.

во этих позиций (или концентрация) постепенно уменьшается по мере связывания их ионами металлов. Одновременно в растворе уменьшается равновесная концентрация ионов металлов в результате их поглощения подстилкой. Таким образом, снижение скорости поглощения металлов подстилкой из раствора со временем происходит вследствие уменьшения концентрации реагирующих веществ, хотя некоторые авторы отмечают и возможную роль изменения природы сорбционных центров поверхности твердой фазы, а также роль диффузии при определении скорости поглощения металлов почвами [12, 14].

Аналогичный характер изменения скорости поглощения металлов из растворов наблюдается и для двух других степеней увлажнения подстилки – более узкого соотношения твердой и жидкой фаз (1 : 20 и 1 : 21). Отличие этих вариантов от предыдущего заключается в более высокой скорости процесса поглощения (об этом свидетельствует величина соответствующих констант скоростей (табл. 1)), а также в более заметных различиях между скоростями на выделенных трех этапах процесса. Например, если в варианте с соотношением фаз 1 : 30 удельная скорость поглощения меди на этапе I была в 4 раза выше, чем на этапе II, то при соотношении фаз 1 : 10 эта разница возрастает до одного порядка. Наблюдаемые особенности также объясняются увеличением концентрации взаимодействующих веществ при уменьшении объема раствора, т.е. более узких отношениях подстилка : раствор. При этом высокая скорость поглощения металлов уже в первые минуты их взаимодействия с подстилкой (I этап) приводит к тому, что наибольшая их доля практически сразу же выводится из раствора, поэтому скорость поглощения на этапах II и III оказывается более низкой даже

по сравнению с вариантом, где соотношение фаз было 1 : 30. Можно сказать также, что различия в скоростях поглощения металлов между вариантами с соотношениями фаз 1 : 20 и 1 : 10 заметны только в течение первых 30 мин взаимодействия (на этапе I). На последующих двух этапах они становятся практически одинаковыми для обоих вариантов, т.е. скорость поглощения металлов в это время практически не зависит от количества влаги или степени увлажнения подстилки. Такая закономерность характерна для поведения обоих металлов.

Зависимость количества поглощенных подстилкой металлов от увлажнения подстилки, т.е. соотношения подстилка : раствор (табл. 2), заметна в основном на этапе I, когда сильнее всего различаются скорости соответствующих процессов. Далее различия между вариантами опыта постепенно сглаживаются и к моменту наступления равновесия в системе подстилка–раствор, становятся статистически незначимыми ($c p = 0.95$).

Таким образом, степень увлажнения подстилки оказывает заметное влияние на скорость и количество поглощения ею металлов главным образом на I этапе взаимодействия, в течение первых 30 мин. В течение последующих 11–15 ч (II и III этапы) происходит постепенное сглаживание различий между разными вариантами увлажнения, и все системы приходят в равновесие со статистически значимо не различающимися количественными показателями.

Хотя в конечном итоге количество поглощенных металлов не зависит от степени увлажнения подстилки, между медью и цинком выявляются существенные различия как в скоростях, так и в степени их поглощения. Скорость поглощения подстилкой меди на первой стадии взаимодействия превышает скорость поглощения цинка в 3–4 раза. Эта разница в скоростях сохраняется для всех соотношений твердой и жидкой фаз (табл. 1). Разница в скоростях поглощения двух металлов по мере приближения системы к равновесию хотя и уменьшается, но остается значительной в течение всего опыта: даже на III этапе отношение $k_{III, Cu} : k_{III, Zn} = 1.2–1.5$.

Доля поглощения меди подстилкой (табл. 2) больше, чем цинка при всех соотношениях фаз (1 : 10, 1 : 20, 1 : 30) и превышает ее на 17–28%. Преимущественное поглощение меди происходит не только из-за более высокой ее исходной концентрации в растворе, но, по-видимому, за счет определенной селективности подстилки в отношении этого металла. В пользу этого предположения говорит тот факт, что при исходной разнице концентраций Cu и Zn в растворе в 2.5 раза, поглощенные количества двух металлов различаются в 3.4–3.7 раза в конце первого получаса и в 3–3.1 раза к моменту прихода системы к равновесию. В конечном ито-

Таблица 3. Поглощение металлов подстилкой из растворов с различным содержанием Cu и Zn

Точка	Cu				Zn				Отношение количества поглощенных металлов Q_{Cu}/Q_{Zn}	Коэффициент разделения $D = \frac{Kd(Cu)}{Kd(Zn)}$
	C_{Cu} , исх		Поглощенное количество, Q_{Cu}		C_{Zn} , исх		Поглощенное количество, Q_{Zn}			
	мкг/мл	мкг/г	мкг/г	% от C_{Cu}	мкг/мл	мкг/г	мкг/г	% от C_{Zn}		
1	5	100	96	96.0	2	40	37	92.5	2.59 (2.64)	1.9
2	10	200	193	96.5	4	80	75	93.8	2.56 (2.61)	1.6
3	25	500	488	97.6	10	200	192	96.0	2.54 (2.59)	1.7
4	50	1000	975	97.5	20	400	368	92.0	2.64 (2.69)	3.0
5	100	2000	1940	97.0	40	800	739	92.4	2.63 (2.68)	2.7
6	250	5000	4700	94.0	100	2000	1496	74.8	3.14 (3.20)	5.3
7	500	10000	8300	83.0	200	4000	1730	43.3	4.79 (4.89)	6.4

Примечание. Величины в скобках рассчитаны с учетом мольных весов металлов.

ге подстилкой поглощается 75–79% внесенного Zn и 91–95% внесенной Cu, что составляет в сумме около 19 мг-экв/100 г подстилки.

При взаимодействии подстилки с водным раствором, содержащим ионы металлов, одновременно с поглощением меди и цинка происходит выделение в раствор водорастворимых соединений органического углерода $C_{водн}$ (рис. 1). Количество углерода возрастает в течение первых 16 ч взаимодействия подстилки с раствором и далее стабилизируется на некотором уровне. Максимальная доля водорастворимого углерода одинакова при всех соотношениях фаз и составляет 0.25–0.31% от массы подстилки. Концентрация $C_{водн}$ в растворе к моменту наступления равновесия в системе определяется разбавлением и возрастает от 80–100 (при соотношении фаз 1 : 30) до 200–280 мкг/мл (при соотношении 1 : 10). Увеличение содержания водорастворимого углерода в растворах со временем не оказывает заметного влияния на поглощение металлов твердой фазой, напротив, наблюдается положительная устойчивая корреляция между этими двумя величинами. Условия опыта не позволяют сделать каких-либо заключений касательно наличия взаимосвязи между тем и другим процессами. Поскольку при высвобождении в раствор органических соединений понижения поглощения не происходит, вероятно, высвобождаемые органические компоненты не проявляют конкурирующих свойств по сравнению с твердофазными органическими компонентами подстилки в отношении поглощения металлов. Вместе с тем и процесс поглощения металлов подстилкой, и процесс высвобождения $C_{водн}$ в раствор завершаются практически одновременно, поэтому можно предположить, что выход водорастворимых органических компонентов создает “вакантные” позиции для поглощения металлов на поверхности твердых фаз подстилки. Полученные закономерности соответ-

ствуют данным Romkens, Salomons [22], высказавшим гипотезу, что поглощение цинка происходит на обменных позициях, образующихся вследствие мобилизации в раствор из твердых фаз железа и алюминия вследствие связывания последних в устойчивые комплексы с водорастворимыми органическими компонентами.

Для изучения показателей буферных свойств подстилки в отношении поглощения металлов и оценки их прочности закрепления, была проведена серия сорбционно-десорбционных экспериментов в статических условиях. Навески подстилки приводили в равновесие с растворами, содержащими различное количество меди (от 5 до 500 мкг/мл) и цинка (от 2 до 200 мкг/мл). Цинк и медь присутствовали в растворах одновременно, при этом их соотношение в каждом растворе (как в объемных единицах, так и в расчете на 1 г подстилки) сохранялось постоянным – 1 : 2.5. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1 : 20, время взаимодействия подстилки с растворами при ее насыщении 24 ч (в соответствии с результатами предыдущего кинетического эксперимента). По достижении равновесия жидкую фазу отделяли фильтрованием через мембранный фильтр. После отделения равновесных растворов насыщенную ионами металлов пробу подстилки последовательно промывали несколькими порциями воды для определения доли закрепления металлов. Результаты сорбционного эксперимента представлены в табл. 3.

По полученным данным были построены изотермы поглощения меди и цинка подстилкой в координатах: Q_i – количество поглощенного i -го металла (мкг/г), C_i – равновесная концентрация металла в растворе (мкг/мл) (рис. 2а, 2б) и C_i/Q_i от C_i – что соответствует координатам уравнения Ленгмюра в линейной форме. Из линеаризованной формы уравнения Ленгмюра рассчитаны ве-

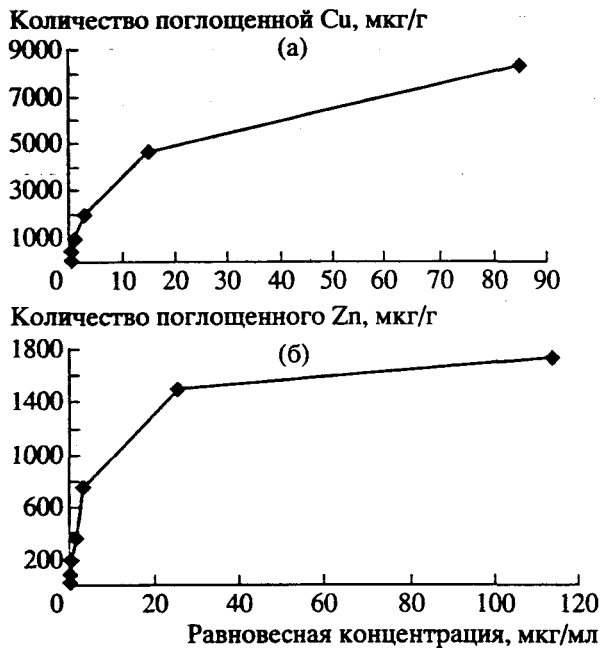


Рис. 2. Изотерма поглощения Cu (а) и Zn (б) подстилкой (соотношение фаз 1 : 20).

личины $Q_{\max, (i)}$ – максимальное количество i -го металла, поглощенное подстилкой (ее сорбционная емкость в отношении этого металла) и $K_{(i)}$ – константы сорбционного равновесия $Q_{\max, (Cu)} = 9.7$ мг/г, $K_{(Cu)} = 6.79 \times 10^{-2}$; $Q_{\max, (Zn)} = 1.8$ мг/г, $K_{(Zn)} = 1.91 \times 10^{-1}$.

Поглощение меди из растворов при условиях проведения сорбционного опыта происходит в больших количествах и более интенсивно (интенсивность поглощения оценивали по углу наклона линейных участков изотерм, рис. 2а, 2б) по сравнению с поглощением цинка вне зависимости от диапазона нагрузок. С изменением нагрузки меняется доля поглощения металлов относительно внесенного количества. Для меди с увеличением нагрузки она уменьшается от 96–97 до 83%, а для цинка от 93–95 до 43%. При возрастании нагрузки до определенной величины происходит также относительное снижение интенсивности поглощения металлов. Для меди угол наклона изотермы ($\Delta Q_{Cu} / \Delta C_{Cu}$) немного уменьшается после превышения уровня 2 мг Cu/г подстилки. Для цинка интенсивность поглощения ($\Delta Q_{Zn} / \Delta C_{Zn}$) с увеличением нагрузки меняется более значительно и заметно проявляется после того, как нагрузка превысит уровень 0.8 мг Zn/г твердой фазы. Снижение угла наклона изотерм фактически отражает изменение величин коэффициентов распределения $K_{d, (i)} = \frac{Q_i}{C_i}$, и свидетельствует о том, что с увеличением “степени загрязнения” сродство металлов к твердой фазе подстилки уменьшается, а

подвижность их увеличивается. Такой эффект характерен для почв и описан в литературе [4, 18]. С возрастанием уровня нагрузки сильнее проявляются различия в поведении цинка и меди.

Несмотря на то, что медь поглощается подстилкой в больших количествах и более интенсивно во всем диапазоне исследуемых концентраций металлов, ее преимущественное извлечение из исходных растворов по сравнению с цинком наиболее явно проявляется после превышения уровней нагрузки ~2000 и ~800 мкг/г по меди и по цинку, соответственно. Несмотря на то, что в условиях эксперимента концентрация меди во всех исходных растворах превышала таковую для цинка в 2.5 раза, происходит резкое изменение величины отношения поглощенных количеств металлов до данного “критического” уровня загрязнения (участок I изотерм) и после него (участок II). На первом участке изотерм это отношение Q_{Cu} / Q_{Zn} сохраняется практически постоянным и составляет примерно ~2.6 (табл. 3), что соответствует соотношению концентраций металлов в исходных растворах. На втором участке изотерм (II) подстилка поглощает медь гораздо интенсивнее цинка, о чем свидетельствует увеличение Q_{Cu} / Q_{Zn} до 3–4.8. Величина коэффициента разделения D , равного отношению коэффициентов распределения $K_{d, (i)}$ и характеризующего избирательность обменника [5, 10] также свидетельствует о том, что во-первых, подстилка проявляет селективность в отношении поглощения меди ($D > 1$), во-вторых, эта селективность растет с увеличением нагрузки. Аналогичные результаты описаны McBride, Blassiak [17], исследовавшими влияние pH на поглощение меди и цинка, в том числе при их одновременном присутствии в растворе в соотношении 20 ppm Zn – 40 ppm Cu. Авторы обнаружили, что конкурирующее действие меди на поглощение цинка проявляется лишь при pH < 5–5.5. До этого количество сорбционных центров в почве неограниченно и поглощение одного из металлов не лимитирует поглощения другого. Рост поглощения меди прекращается при pH > 5, в то время как поглощение цинка продолжает в это время расти вплоть до pH ~ 6.5. Именно к этим значениям pH приурочен резкий рост комплексообразования каждого из металлов в растворах. Поскольку вплоть до pH = 6.5 цинк, таким образом, остается в растворах в катионной форме, он, по мнению авторов, может необменно поглощаться почвой, например, на поверхности гидроксидов железа и алюминия, тогда как для меди в этом диапазоне pH данный механизм не характерен. В условиях проведенного нами сорбционного эксперимента также контролировались значения pH растворов. В результате поглощения металлов подстилкой происходило уменьшение величины pH равновесных растворов относительно исходных (табл. 4), пропорциональное количеству внесенных метал-

Таблица 4. Количество поглощенных металлов, значения pH и α_{H^+} в исходных и равновесных растворах в сорбционном эксперименте

Точка на изотерме	Общее количество поглощенных Cu и Zn, мкмоль/г	Раствор			
		исходный		равновесный	
		pH	α_{H^+}	pH	α_{H^+}
1	2.1	6.86	1.38×10^{-7}	5.24	5.75×10^{-6}
2	4.2	6.60	2.51×10^{-7}	5.23	5.89×10^{-6}
3	10.6	6.40	3.98×10^{-7}	5.09	8.13×10^{-6}
4	20.9	6.23	5.89×10^{-7}	4.97	1.08×10^{-5}
5	41.7	6.00	1.10×10^{-6}	4.64	2.30×10^{-5}
6	96.4	5.54	2.88×10^{-5}	4.66	5.51×10^{-5}
7	155.2	4.97	1.07×10^{-5}	3.93	1.50×10^{-4}

Таблица 5. Десорбция меди и цинка из подстилки водой (отношение фаз 1 : 20)

Точка на изотерме сорбции	Поглощено при сорбции количество металлов, мкг/г		Количество металлов, перешедшее в раствор после 3 последовательных десорбций			
			мкг/г		% от поглощенного	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
1	96	37	3	1	3.1	2.7
2	193	75	6	1.5	3.1	2.0
3	488	192	9	5	1.8	2.6
4	975	368	24	9	2.4	2.4
5	1940	739	43	18	2.2	2.4
6	4700	1496	120	61	2.5	4.1
7	8230	1730	206	159	2.5	9.2

лов – коэффициент корреляции между двумя этими показателями составил 0.90 ($P = 0.99$). Это свидетельствует о роли обменных реакций $2H^+ \rightarrow Me^{2+}$, которые, однако, могут происходить как на поверхности твердой фазы, так и в растворе (например, ионы металла могут обмениваться на ионы водорода водорастворимых органических соединений). Преимущество в поглощении меди, так же как в эксперименте McBride, Blassiak [17], проявляется после снижения значений pH равновесных растворов до 5 и ниже (табл. 4). Таким образом, после превышения некоторого предельного уровня загрязнения подстилки (в нашем случае в расчете на 1 г подстилки примерно 2000 мкг Cu и 800 мкг Zn), начинается заметное преимущественное конкурентное поглощение меди. До этого уровня даже разница в концентрациях внесенных металлов не играет существенной роли и не создает условий для преимущественного поглощения одного из ионов исследуемых металлов. Вычисленные значения Q_{max} для металлов ($Q_{max(Cu)} = 9.7$ мг/г, $Q_{max(Zn)} = 1.8$ мг/г) свидетельствуют

также о большей сорбционной емкости подстилки в отношении меди по сравнению с цинком. Этот факт подтверждают многие, в том числе, последние исследования для почв [18], где была показана их большая емкость по отношению к меди по сравнению с цинком, как в условиях конкурентного, так и независимого поглощения. Полученные величины максимальной сорбции для цинка – 2.77 моль/100 г близки к данным Пинского и др. [10], полученным ими для черноземов (2.65 ± 0.8 моль/100 г).

Десорбционные опыты показали, что поглощенные медь и цинк довольно прочно удерживаются подстилкой, и водой из нее может быть вымыто незначительное количество ранее поглощенных металлов. При этом все водорастворимые соединения металлов $Q_{дес}$ отмываются в результате максимум три последовательных промывок. Медь удерживается в твердой фазе подстилки прочнее цинка: ее всего отмывается 1.8–3.1% от ранее поглощенного подстилкой количества, а цинка – от 2 до 9.2% (табл. 5). Наибольшая доля от поглощенных

количество элементов вымывается из подстилки в результате уже первой десорбции: до 2% меди и до 7.6% цинка. Интересно, что заметные различия в десорбируемых количествах двух элементов лежат в области наиболее высоких нагрузок. Иными словами, максимальные значения $Q_{\text{дес. (Zn)}} : Q_{\text{дес. (Cu)}}$ отмечаются в образцах, соответствующих последним двум точкам на изотерме сорбции, и подвергнутых максимальным нагрузкам в сорбционном опыте. До достижения уровня этих нагрузок доли меди и цинка, отмываемые водой практически одинаковы, то есть составляют 2–3% от исходно поглощенных подстилкой количеств. Далее доля $Q_{\text{дес. (Cu)}}$ не меняется; зато доля $Q_{\text{дес. (Zn)}}$ десорбируемого из наиболее загрязненных проб подстилки возрастает до 4–9%. Более значительная десорбция водой соединений цинка свидетельствует о том, что при высоком уровне нагрузки некоторая их часть закрепляется подстилкой с меньшей прочностью по сравнению с медью. Полученные данные подтверждают сделанное ранее по результатам анализа изотермы сорбции предположение о том, что при наиболее высоких нагрузках по металлам (последние две точки на изотермах) цинк поглощается в том числе на сорбционных позициях с меньшей прочностью связей (так называемая “неспецифическая” сорбция), поскольку ему составляют конкуренцию ионы меди. Такие, непрочно связанные, соединения цинка могут десорбироваться водой и составлять “выход” при десорбции. Результаты десорбционного опыта позволяют обнаружить, что в целом, медь и цинк закрепляются подстилкой примерно с одинаковой прочностью, а при максимальных нагрузках часть (до 9%) соединений цинка закрепляется подстилкой менее прочно, чем медь. В то же время рассчитанные из уравнения Лэнгмюра константы сорбционного равновесия соотносятся иначе, а именно: $K_{\text{Zn}} \sim 2.8K_{\text{Cu}}$. Аналогичные данные уже были получены нами [13] ранее для разных генетических горизонтов серых лесных почв: коэффициенты k , рассчитанные из уравнения Лэнгмюра, не коррелировали с показателями прочности удерживания металлов почвами при их десорбции раствором CaCl_2 . Полученные результаты вновь обращают внимание на необходимость более осторожного подхода как к применению линеаризованных форм уравнения Лэнгмюра, так и к трактовке смысла коэффициентов, что уже отмечалось ранее [20, 21, 27].

ВЫХОДЫ

1. Скорость поглощения металлов подстилкой меняется со временем, наиболее высокая скорость характерна для первых 30 мин взаимодействия фаз вне зависимости от типа металла и степени увлажнения подстилки.

2. Лесная подстилка проявляет селективность в отношении меди, для которой характерны более высокая скорость и доля поглощения из водного раствора по сравнению с цинком. При этом различия в скоростях поглощения двух металлов наиболее заметны в первые 30 мин их взаимодействия с подстилкой.

3. Степень увлажнения подстилки (соотношение фаз) оказывает заметное влияние на скорость и количество поглощения металлов только в первые 30 мин ее взаимодействия с раствором. Количество поглощенных металлов в состоянии равновесия системы определяется типом металлов и их содержанием в растворе.

4. Время наступления равновесия в системе подстилка-раствор, содержащий ионы металлов, одинаково для обоих металлов, не зависит от отношения фаз и составляет 12–16 ч.

5. В исследуемом диапазоне нагрузок полного насыщения сорбционной емкости подстилки не происходит. По отношению к Си подстилка характеризуется более высокой сорбционной емкостью, а при наиболее высоких нагрузках - и прочностью закрепления - по сравнению с Zn. Доля поглощения меди* составляет 83–96%, цинка 43–95% от внесенных нагрузок. Расчетные величины максимальной сорбционной емкости составляют для меди 15.2 мМоль/100 г, для цинка - 2.8 мМоль/100 г подстилки.

6. Доля металлов, десорбируемая из подстилки водой, незначительна; при этом для Си она не зависит от уровня нагрузки и составляет 1.8–3% от ранее поглощенного количества, для цинка при увеличении нагрузки изменяется от 2 до 9.2%.

7. Преимущество в поглощении и закреплении подстилкой Си сказывается сильнее при превышении уровня исходной нагрузки 2 мг Си и 0.8 мг Zn на г подстилки, о чем свидетельствует как величина коэффициента избирательности D , так и данные десорбционного опыта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богатырев Л.Г. Элементарные процессы в лесных подстилках // Вести. МГУ. Сер. 17. 1989. № 4. С. 13–21.
2. Богатырев Л.Г. О классификации лесных подстилок // Почвоведение. 1990. № 3. С. 118–127.
3. Богатырев Л.Г. О некоторых географических закономерностях формирования подстилок в лесных экосистемах // География и природные ресурсы. 1990. № 4. С. 91–97.
4. Горбатов В.С., Зырин Н.Г., Обухова А.И. Адсорбция почвой цинка, свинца и кадмия // Вести. МГУ. Сер. Почвоведение. 1988. № 1. С. 10–16.
5. Грисбах Р. Теория и практика ионного обмена. М.: Иностран. лит-ра, 1963. 500 с.

6. *Елпатьевский П.В.* Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных системах. М.: Наука, 1993. 253 с.
7. *Кауричев И.С., Карпунин А.И., Степанова Л.П.* Водорастворимые железоорганические соединения почв таежно-лесной зоны // Проблемы почвоведения. М.: Наука, 1978. С. 73-79.
8. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 269 с.
9. *Малишина М.С.* Поведение цинка в почвах и ландшафтах Кандалакшского заповедника // Почвоведение. 1993. № 7. С. 91-96.
10. *Пинский Д.Л.* Ионообменные процессы в почвах. Пушкино, 1997. 166 с.
11. Роль подстилки в лесных биогеоценозах. М.: Наука, 1983. 278 с.
12. *Aringhiery R., Carrai P., Petruzzelli G.* Kinetics of Cu and Cd adoption by an Italian Soil // Soil. Sci. 1985. V. 139. P. 197-204.
13. *Karavanova El., Kudelina EA.* Kinetic and Equilibrium study of Zn sorption by grey forest soils of Russia // Proc. of the 5th Intern. Conf. on the Biogeochemistry of Trace Elements. July, 11-15, 1999, Vienna, Austria. V. 2. P. 1044-1045.
14. *Krishnasamy R., Mathan K.K.* Modelling adsorption kinetics of zinc in soils of Tamil Nadu, India // Proc. of the 5th Intern. Conf. on the Biogeochemistry of Trace Elements. July, 11-15, 1999, Vienna, Austria. V. 2. P. 820-821.
15. *Malinina MS., Karavanova E.I.* Study of mobility parameters of mercury and zinc in soils of north taiga landscapes // Proc. of the 4th Intern. Conf. of the Biogeochemistry of Trace Elements. June, 23-26, 1997, Berkeley, California, USA. P. 733-734.
16. *Malinina MS., Motuzova G.V., Karavanova E.I.* Effect of organic matter on Hg migration in soils in different geochemical situations // Proc. of the 4th Intern. Symp. on the Geochemistry of the Earth's Surface. 22-28 July, 1997, Dkley, Yorkshire, England. P. 424-429.
17. *McBride MD., Blassiak JJ.* Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1979. V. 43. P. 866-870.
18. *Mesquita M.E., Mouzinhos Almadanim M.* Copper and zinc competitive adsorption in acid soils // Proc. of the 5th Intern. Conf. on the Biogeochemistry of Trace Elements. July, 11-15, 1999, Vienna, Austria. V. 2. P. 1048-1049.
19. *Muir J.W., Logan J., Brown C.I.* The mobilization of Fe by aqueous extracts of plants. II. Capacities of the aminoacids and organic acid fractions of pine-needle extract to maintain Fe in solution // J. Soil. Sci. 1964. V. 15. № 2. P. 226-237.
20. *Murali V., Aylmore LAG.* Competitive adsorption during solute transport in soils. 1. Mathematical models // Soil. Sci. 1983. V. 135. № 3. P. 143-149.
21. *Nychas A.B.* On the determination of the constant parameters of the two-surface Langmuir equation // Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde. 1984. Bd. 147. № 5. S. 584-591.
22. *Romkens P.F.A.M., Salomons W.* Cd, Cu, Zn solubility in arable and forest soils. Consequences of land use changes for metal mobility and risk assessment // Soil Sci. 1998. V. 163. № 11. P. 859-871.
23. *Schnitzer M., De Long WA.* Investigations of the mobilization and transport of iron in forested soils. II. The nature of reaction of leaf extracts and leachates with iron // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1955. V. 19. P. 363-368.
24. *Schnitzer M., De Long WA.* Interaction of iron with rainfall leachates // J. Soil. Sci. 1959. V. 10. P. 300-308.
25. *Staunton S.* Direct and indirect effect of organic matter on metal immobilization in soil // Abst. of the 3rd Intern. Symp. of the Working Group MO of the IUSS. Interactions of Soil Minerals with Organic Components and Microorganisms. 22-26 May, 2000. Naples; Capri, Italy. P. 41.
26. *Yin Y., You SJ., Allen H.E.* Lability of heavy metals in soils. Role of soils properties // Proc. of the 5th Intern. Conf. on the Biogeochemistry of Trace Elements. July, 11-15, 1999, Vienna, Austria. V. 1. P. 358-359.
27. *Veith JA., Sposito G.* The use of the Langmuir equation in the interpretation of "adsorption" phenomena // Soil. Sci. Soc. of Amer. J. 1977. V. 41. P. 697-702.

Sorption of Water-Soluble Copper and Zinc Compounds by Forest Litter

E. I. Karavanova and S. Yu. Shmidt

Abstract—Some quantitative regularities in the adsorption and retention of zinc and copper by forest litter have been studied in sorption-desorption experiments. Rates of competitive sorption of metals from an aqueous solution have been determined. It is found that the rate of copper adsorption by litter is higher than the rate of zinc adsorption. The effect of litter moisture content on the rate of metal adsorption in the first 30 min of phase interaction is revealed. Values of maximum sorption capacity of litter with respect to metals are calculated. A dependence of the degree of desorption on the metal load is found for zinc. It is shown that the excess of the adsorption and retention of copper over those of zinc increases when the initial load is higher than 2 mg Cu and 0.8 mg Zn per gram of litter.