

ХИМИЯ ПОЧВ

УДК 631.4

ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗИСТЫХ И ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ НА ПОГЛОЩЕНИЕ МЕДИ, ЦИНКА, СВИНЦА И КАДМИЯ В КОНКРЕЦИОННОМ ГОРИЗОНТЕ ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ*

©2003 г. Д. В. Ладонин

Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 25.10.2001 г.

Исследовано поглощение ионов Cu, Zn, Cd, Pb гранулометрическими фракциями конкреционного горизонта подзолистой почвы. Показан различный вклад железистых и глинистых минералов в этот процесс. Cu и Cd прочнее удерживаются железистыми минералами, но глинистые минералы поглощают этих элементов больше. Zn лучше поглощается глинистыми минералами. Железистые пленки на их поверхности снижают поглощение Zn почвой. Pb проявляет большее сродство к железистым минералам и после их удаления сорбционная емкость почвы по отношению к Pb существенно уменьшается.

Среди минеральных почвенных компонентов, оказывающих влияние на подвижность тяжелых металлов (ТМ) в почвах, наибольшую роль играют тонкодисперсные глинистые, а также железистые минералы. Имеется большое количество данных о химических свойствах и закономерностях поглощения ионов различных элементов чистыми глинистыми минералами. В современной литературе также имеется много данных, касающихся методов идентификации железистых минералов, их распространенности в почвах различных типов, их химических свойств [1, 2, 4, 5, 11]. Достаточно большое количество работ посвящено вопросам поглощения железистыми минералами ТМ [17, 19, 21, 22], в том числе две обстоятельные монографии [2, 13].

К сожалению, не все особенности взаимодействия ТМ с железистыми минералами находят в литературе подробное отражение. Очень часто эксперименты по поглощению железистыми минералами ТМ проводятся на чистых минералах, имеющих непочвенное происхождение. Отсутствуют данные о закономерностях взаимодействия ионов металлов с железистыми минералами в реальных почвенных условиях, когда глинистые минералы и гумусовые вещества вступают с ними в конкурентные отношения, влияющие на поглощение ТМ почвой. Тому есть объективные причины. Главные из них - несовершенство методов выделения форм ТМ, связанных с отдельными почвенными компонентами, и трудности, возникающие при попытке выделения из почвы для дальнейших исследований всей совокупности несиликатных соединений железа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №01-04-48430.

Известно, что поглощение ТМ железистыми минералами зависит не только от вида минерала, но и от степени его окристаллизованности, гидратированности и характера изоморфных замещений [2, 14, 23]. Кроме того, различные морфологические формы железистых минералов тоже могут по-разному влиять на процесс закрепления почвой ионов ТМ. Если для железистых конкреций главную роль играют сорбционные и ионообменные процессы, то рассматривая железистые пленки, необходимо принимать во внимание процесс диффузии ионов ТМ через них и возможное взаимодействие ТМ с частицами глинистых минералов, находящихся под железистыми пленками. Кроме того, железистые пленки могут не покрывать почвенные частицы полностью, что делает для ионов металлов доступными реакционные центры, находящиеся на поверхности глинистых минералов.

Различные элементы из группы ТМ обладают разной селективностью к несиликатным соединениям железа [16, 20, 23]. Это связано различиями в химических свойствах элементов, прежде всего с их электроотрицательностью и степенью гидролиза [2]. При совместном присутствии в растворе ионов различных ТМ возможны изменения в характере их поглощения железистыми минералами, по сравнению с поглощением ионов лишь одного ТМ [16].

В данной работе предпринята попытка оценки влияния двух групп почвенных минералов (глинистых и железистых) на сорбционные свойства почвы по отношению к меди, цинку, кадмию и свинцу. Для этого были поставлены и выполнены следующие задачи:

1. Определить содержание несиликатных соединений железа в гранулометрических фракциях почв.

2. Изучить конкурентную сорбцию ТМ гранулометрическими фракциями почвы.

3. Изучить конкурентную сорбцию ТМ гранулометрическими фракциями почвы после удаления несиликатных соединений железа.

4. Определить степень десорбции ТМ из гранулометрических фракций почвы 1 н. NH_3 .

5. Определить степень десорбции ТМ из гранулометрических фракций почвы раствором Тамма.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования был использован гор. Е конкр. подзолистой почвы, отобранной в Центральном лесном государственном биосферном заповеднике (ЦЛГБЗ). Выбор для исследования элювиального горизонта обусловлен тем, что мы хотели, с одной стороны, минимизировать влияние на поглощение ТМ органического вещества и, с другой стороны, максимально усилить влияние на этот процесс именно минералов железа. Действительно, как будет показано ниже, содержание гумуса в данном горизонте незначительно, а наличие большого количества несиликатных соединений железа фиксируется визуально (по наличию конкреций) и по данным химического анализа.

Дмитриев и др. [3] отмечают, что железисто-марганцевые конкреции наиболее характерны для сильно- и среднеподзолистых почв ЦЛГБЗ. Максимальные их количества приурочены к нижней части подзолистого горизонта, поэтому иногда можно выделить отдельный конкреционный гор. Е конкр.

Состав и свойства несиликатных соединений железа сильно зависят от размера их частиц. Их содержание во фракциях почвы разного размера также может сильно варьировать. В крупных (песчаных) фракциях преобладают конкреционные образования, в тонкодисперсных (тонкая пыль и ил) несиликатное железо в основном представлено пленками на поверхности глинистых минералов. Поэтому исследование закономерностей поглощения ТМ проводили с предварительно выделенными гранулометрическими фракциями почвы.

Из элементов группы ТМ для экспериментов были выбраны медь, цинк, кадмий и свинец (все элементы в форме двухвалентных катионов). Это связано с тем, что они являются широко распространенными загрязняющими веществами, и с тем, что химические свойства и поведение этих элементов в почве существенно различаются.

Для выделения из почвы гранулометрических фракций и определения гранулометрического со-

става использовали метод ультразвукового диспергирования и последующего препаративного центрифугирования. При анализе гранулометрических фракций на содержание ТМ применение классических химических методов диспергирования пробы (например, обработка раствором пиррофосфата натрия) недопустимо. Разрушение агрегатов проводили с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1 при частоте 16 кгц два раза по 2 минуты. Такая обработка, являясь несколько менее эффективной, чем традиционная химическая, позволяет разрушить почвенные агрегаты без существенного изменения степени подвижности ТМ. Как показал специально проведенный эксперимент, содержания меди и цинка в 1н. NH_3 -вытяжках из исследованных почв без обработки ультразвуком и с проведением такой обработки не являются существенно различными при уровне значимости 5%.

Разделение почвенных проб на гранулометрические фракции проводили по модифицированной методике Шаймухаметова и Ворониной [10] путем препаративного центрифугирования. Песчаные фракции были разделены методом сухого просеивания.

Во фракциях был определен минералогический состав методом рентгеновской дифрактометрии на приборе ДРОН-3, а также содержание органического углерода методом сухого сжигания на анализаторе АН-7529.

Для определения содержания несиликатных соединений Fe и Mn использовали вытяжку Тамма (буферный раствор 0.14 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$ и 0.2 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 - \text{H}_2\text{O}$ с pH 3.3). Навеску почвы или гранулометрической фракции массой 2 г помещали в центрифужный стакан, заливали 40 мл раствора Тамма и взбалтывали в течение двух часов. Для более полного растворения железистых соединений во время взбалтывания применяли облучение суспензии ультрафиолетом. Под воздействием ультрафиолетового облучения происходит восстановление Fe, что приводит к растворению даже хорошо окристаллизованных соединений Fe [24, 18]. Затем суспензии центрифугировали. Обработку повторяли 3 раза. В полученных растворах определяли содержание Fe и Mn методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе ААС-3 фирмы Carl Zeiss Jena.

Эксперименты по изучению особенностей поглощения ТМ гранулометрическими фракциями почвы проводили следующим образом:

1. *Определение специфической и конкурентной сорбционной способности гранулометрических фракций.* Навески массой 2 г помещали в центрифужные стаканы, добавляли по 20 мл растворов, содержащих либо один элемент в концентрации 0.05; 0.10; 0.25; 0.50; 1.00 и 2.50 мМ на фоне 0.1 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (для изучения специфической

сорбции), либо все четыре исследуемых элемента (Cu, Zn, Cd, Pb) в эквивалентных количествах (по 0.0125; 0.0250; 0.0625; 0.1250; 0.2500; 0.6250; 1.2500 мМ) также на фоне 0.1 М Ca(NO₃)₂. После кратковременного встряхивания и взаимодействия почвы с раствором в течение суток суспензии центрифугировали и в надосадочной жидкости определяли равновесные концентрации ТМ методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Количество поглощенных почвой ТМ находили по разности между исходной и равновесной концентрациями. Эксперимент проводили в трех повторностях.

2. *Определение конкурентной сорбционной способности гранулометрических фракций после удаления несиликатных соединений Fe.* Навески массой 2 г помещали в центрифужные стаканы и заливали 20 мл раствора Тамма. Время взаимодействия – 2 часа с облучением ультрафиолетом и взбалтыванием. Затем проводили центрифугирование. Обработку почвы раствором Тамма повторяли 4 раза. После этого заливали почву 20 мл дистиллированной воды, взбалтывали 2 часа и центрифугировали. Надосадочные жидкости после всех обработок переносили в мерную колбу, доводили объем дистиллированной водой до 100 мл. В полученных растворах определяли содержание Fe и Mn методом пламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Остатки почвы после извлечения Fe обрабатывали растворами нитратов Cu, Zn, Cd и Pb на фоне нитрата Ca и проводили дальнейшие операции точно так же, как и в предыдущем эксперименте. Эксперимент проводили в двух повторностях.

3. *Определение количества десорбируемых 1 н. раствором HNO₃ ТМ после проведения эксперимента по их конкурентной сорбции.* Остатки почвы в центрифужном стакане, оставшиеся после эксперимента по изучению конкурентной сорбции, заливали 20 мл дистиллированной воды для промывки, взбалтывали 2 часа, центрифугировали, надосадочную жидкость сливали. После промывки в стаканы добавляли 20 мл 1 н. HNO₃ и снова взбалтывали 2 часа. После центрифугирования в надосадочной жидкости определяли содержание десорбированных ТМ методом пламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Эксперимент проводили в трехкратной повторности.

4. *Определение количества десорбируемых раствором Тамма ТМ после проведения эксперимента по их конкурентной сорбции.* Остатки почвы в центрифужном стакане, оставшиеся после эксперимента по изучению конкурентной сорбции, заливали 20 мл дистиллированной воды для промывки, взбалтывали 2 часа, центрифугировали, надосадочную жидкость сливали. После промывки в стаканы добавляли 20 мл реактива Тамма и взбалтывали стаканы 2 часа при облуче-

Таблица 1. Гранулометрический состав гор. E_{конкр} подзолистой почвы

Фракция	Размер, мм	Содержание, %
Гравий мелкий	1–3	6.0
Песок крупный и средний	1–0.25	3.6
Песок мелкий	0.25–0.05	8.2
Пыль крупная и средняя	0.005–0.05	70.9
Пыль мелкая	0.001–0.005	7.7
Ил	<0.001	3.6

нии ультрафиолетом. После центрифугирования в стаканы повторно добавляли 20 мл раствора Тамма и повторяли процедуру взбалтывания с облучением. В надосадочной жидкости определяли содержание десорбированных ТМ методом пламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Эксперимент проводили в трехкратной повторности.

Оценку сорбционной способности ТМ в экспериментах 1 и 2 проводили с помощью уравнения Ленгмюра

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

где C – равновесная концентрация элемента (мМ), Q – количество поглощенного элемента на единицу массы (мМ/кг), Q_{\max} – максимальная сорбционная емкость (мМ/кг), K – коэффициент, отражающий прочность связи между элементом и почвенными сорбционными центрами и энергию их взаимодействия (л/мМ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

1. *Исследования гранулометрического состава конкреционного горизонта* (табл. 1) свидетельствуют о преобладании в исследуемой почве фракции крупной и средней пыли. Это хорошо согласуется с данными других авторов [12].

Визуальный осмотр выделенных нами гранулометрических фракций показал, что в фракции мелкого гравия (1–3 мм) присутствует наибольшее количество железистых конкреций. Они присутствуют также и в песчаных фракциях, но в гораздо меньших количествах.

2. *Минералогический состав конкреционного горизонта* (табл. 2) резко меняется при переходе от песчаных, состоящих в основном из кварца и полевых шпатов, к пылеватым фракциям, где преобладают глинистые минералы. Известно, что железистые минералы, присутствующие в почве, очень трудно диагностировать рентген-дифрактометрическим методом [2]. Однако, при

Таблица 2. Минералогический состав гранулометрических фракций

Фракция	Состав (по убыванию количества минерала)
Гравий мелкий	Кварц, полевые шпаты, лепидокрокит?*
Песок мелкий	Кварц, полевые шпаты, лепидокрокит?*
Пыль крупная и средняя	Кварц, каолинит, полевые шпаты, иллит, хлорит, лепидокрокит?*, вермикулит?*
Пыль мелкая	Каолинит, иллит, почвенный хлорит, вермикулит?*
Ил	Каолинит, иллит, почвенный хлорит, вермикулит?*

* Минералы однозначно не определены.

анализе крупных фракций нами был идентифицирован лепидокрокит.

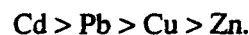
Наличие на дифрактограммах пиков, соответствующих лепидокрокиту, не может говорить о том, что данный железистый минерал является преобладающим. Их присутствие лишь подтверждает то, что в исследованной нами почве существуют условия, при которых данный минерал может образоваться и существовать. К ним относится, прежде всего, периодическое избыточное увлажнение, приводящее к изменению окислительно-восстановительной обстановки [2].

Таким образом, основываясь на данных гранулометрического и минералогического анализов, можно предположить, что в крупных фракциях основными компонентами, способными к поглощению из раствора ионов ТМ, являются железистые минералы, а в тонких фракциях – глинистые минералы.

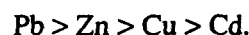
3. *Содержание оксалат-растворимых соединений Fe и Mn в гранулометрических фракциях конкреционного горизонта.* В табл. 3 приведены данные по содержанию в гранулометрических фракциях Fe и Mn, извлекаемых реактивом Тамма при ультрафиолетовом облучении. Максимальное количество экстрагируемых соединений этих элементов приурочено к фракции 1–3 мм (мелкого гравия), что подтверждается визуальными наблюдениями (см. выше). Содержание Fe в остальных фракциях приблизительно одинаково, содержание же Mn варьирует значительно силь-

нее. Оценивая мольные отношения Fe/Mn, можно сделать вывод, что Fe и Mn, присутствующие во фракциях ила и мелкой пыли, могут быть представлены другими минералами (соединениями), нежели в остальных фракциях.

4. *Специфическая сорбция Cu, Zn, Cd, Pb гранулометрическими фракциями конкреционного горизонта.* Параметры уравнений Ленгмюра, рассчитанные по конечным участкам изотерм сорбции, приведены в табл. 4. В первую очередь обращают на себя внимание большие различия в поглощении гранулометрическими фракциями между различными элементами. По величинам сорбционной емкости элементы можно расположить в следующий ряд:



По прочности удерживания ионов поверхностью гранулометрических фракций элементы располагаются в другой последовательности:



Рассматривая полученные данные, видно, что по характеру специфической сорбции ТМ гранулометрические фракции можно разделить на две группы. К первой группе относятся фракции мелкого гравия, мелкой пыли и ила. Для этих фракций характерно более прочное закрепление Cu, Zn, Cd, но менее прочное закрепление Pb. Можно предположить, что исследуемые элементы обладают различным сродством к реакционным центрам, характерным для различных гранулометрических фракций.

Исходя из данных химического и минералогического состава (табл. 2 и 3), видно, что фракции первой группы должны обладать большим количеством реакционных центров, способных реагировать с ионами ТМ, чем фракции из второй группы – крупного и среднего песка, мелкого песка, крупной и средней пыли. При этом основная масса реакционных центров во фракции мелкого гравия, скорее всего, связана с железистыми минералами, а во фракциях ила и мелкой пыли – глинистыми минералами.

Однако, увеличение сорбционной емкости почти всегда сопровождается снижением прочно-

Таблица 3. Содержание Fe и Mn несиликатных соединений

Фракция	Fe, г/кг	Mn, г/кг	Fe/Mn*
Гравий мелкий	53.6	3.56	14.8
Песок крупный и средний	14.6	0.80	18.0
Песок мелкий	11.4	0.73	15.4
Пыль крупная и средняя	12.2	0.80	15.0
Пыль мелкая	15.0	0.48	30.7
Ил	13.1	0.35	36.8

* Приведены мольные отношения.

Таблица 4. Параметры уравнений Ленгмюра при специфической сорбции металлов гранулометрическими фракциями*

Фракция, мм	Медь		Цинк		Кадмий		Свинец	
	Q_{\max} , мМ/кг	K , л/мМ	Q_{\max} , мМ/кг	K , л/мМ	Q_{\max} , мМ/кг	K , л/мМ	Q_{\max} , мМ/кг	K , л/мМ
>1	32.68	0.14	0.30	4.88	96.15	0.02	65.79	2.81
1-0.25	36.63	0.10	1.15	0.97	476.19	0.001	13.32	5.36
0.25-0.05	35.34	0.09	0.77	1.02	312.50	0.01	12.18	17.47
0.05-0.005	33.11	0.09	0.92	1.15	373.37	0.005	8.87	19.77
0.005-0.001	32.05	0.16	0.44	3.59	138.89	0.01	44.05	0.81
<0.001	31.65	0.19	0.39	4.90	62.50	0.05	45.25	2.151

Таблица 5. Параметры уравнений Ленгмюра при конкурентной сорбции металлов гранулометрическими фракциями

Фракция, мм	Медь		Цинк		Кадмий		Свинец	
	Q_{\max} , мМ/кг	K , л/мМ	Q_{\max} , мМ/кг	K , л/мМ	Q_{\max} , мМ/кг	K , л/мМ	Q_{\max} , мМ/кг	K , л/мМ
>1	4.67	3.76	5000	0.20	1667	1.20	588	1.31
1-0.25	0.35	18.92	11111	0.07	2500	0.40	385	0.90
0.25-0.05	0.55	45.10	10000	0.08	2000	0.63	385	0.72
0.05-0.005	2.31	4.58	11111	0.08	2500	0.36	385	1.30
0.005-0.001	3.81	5.40	5000	0.22	1429	2.33	769	2.60
<0.001	7.04	3.57	5000	0.25	1370	7.30	526	3.80

сти связи металла с почвой, и, наоборот: гранулометрическая фракция, более прочно связывающая ионы металла на своих реакционных центрах, обладает меньшей сорбционной емкостью, чем фракция, закрепляющая металл слабее. Наиболее ярко это выражено для Zn, Cd, Pb. При этом Cu, Zn и Cd прочнее связываются фракциями первой группы, а Pb – второй.

Таким образом, можно сделать предварительный вывод, что выделенные гранулометрические фракции содержат различные реакционные центры, одни из которых более селективны по отношению к Pb, другие – к Cu, Zn и Cd.

5. *Конкурентная сорбция Cu, Zn, Cd, Pb гранулометрическими фракциями конкреционного горизонта.* Элементы, относимые к тяжелым металлам, редко присутствуют в системе почва-раствор в одиночку. Как было показано нами ранее, часто происходит взаимодействие почвенных реакционных центров сразу с катионами нескольких химических элементов [7]. Для более детального сравнения особенностей поглощения почвой различных элементов мы изучали поглощение почвой Cu, Zn, Cd и Pb из раствора, содержащего ионы всех четырех элементов в эквивалентных количествах (конкурентную сорбцию).

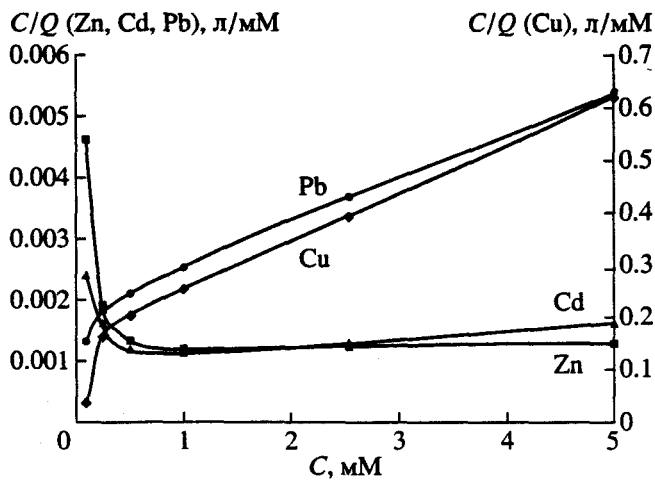
В табл. 5 приведены параметры уравнения Ленгмюра, рассчитанные для конечных участков

изотерм конкурентной сорбции ТМ. Обращает на себя внимание резкое изменение характера поглощения всех элементов, причем это изменение для разных элементов имеет разную направленность.

Сильнее всего, по сравнению с предыдущим экспериментом, возросли величины сорбционной емкости всех гранулометрических фракций по отношению к Zn и Cd. Полученные данные значительно превосходят величины, характерные для сорбционной емкости неразделенных на фракции почв. Похожие результаты Брюммер с соавт. [15] получили ранее для Zn. Приведенные в табл. 5 значения соответствуют данным, полученным при анализе чистых от примесей органического вещества железисто-марганцевых конкреций [13].

Так же, как и в эксперименте по специфической сорбции, мы наблюдаем разделение гранулометрических фракций на две группы, различающиеся по характеру поглощения ионов ТМ.

Вероятно, разделение почвы на фракции привело к тому, что реакционные центры с разным сродством к ионам металлов, находящиеся на поверхности различных почвенных минералов, в составе отдельных гранулометрических фракций стали более однородно сгруппированы, что привело к усилению различий в характере поглощения ионов разных элементов. Кроме того, проис-



Конкурентная сорбция Cu, Zn, Cd и Pb фракцией крупной и средней пыли конкреционного горизонта.

ходящее за счет конкуренции со стороны других элементов перераспределение ионов по тем реакционным центрам, к которым они имеют наибольшее сродство, также приводит к возникновению совершенно иной картины поглощения, чем в случае эксперимента по изучению специфической сорбции.

Для конкурентной сорбции Cu характерно уменьшение величин сорбционной емкости с одновременным увеличением прочности связи ионов с почвой. Для Pb наблюдается обратная закономерность — значительное увеличение сорбционной емкости при уменьшении прочности связи. Это можно объяснить перераспределением ионов по реакционным центрам, имеющим различное сродство к разным элементам.

Очень большие величины сорбционной емкости при конкурентной сорбции Zn и Cd, по нашему предположению, могут поставить под сомнение возможность адекватного описания сорбции этих элементов уравнением Ленгмюра при данных условиях. Сравнивая кривые поглощения четырех элементов в координатах C и C/Q , используемые для расчета величин Q_{\max} и K (рисунок), видно, что поглощение Zn и Cd коренным образом отличается от поглощения Cu и Pb. Убывание значений C/Q при низких исходных концентрациях элементов свидетельствует о наличии на поверхности почвенных частиц небольшого количества реакционных центров с высокой селективностью по отношению к данным ионам [8]. При исходных концентрациях Zn и Cd свыше 0.2 мМ эти центры оказываются полностью занятыми и дальнейшее поглощение Zn и Cd происходит по другим механизмам с участием других реакционных центров. Малый угол наклона конечных участков кривых к оси абсцисс может свидетельствовать о

слабой избирательности сорбента к ионам металлов, находящихся в растворе [6]. При этом количество поглощенных сорбентом ионов будет прямо пропорционально концентрации элемента в исходном растворе при очень слабом закреплении ионов на поверхности сорбента. Это отражается в табл. 5 в низких величинах K , а высокие значения Q_{\max} не характеризуют истинную сорбционную емкость элемента при данных условиях, а свидетельствуют только о высоких уровнях концентрации элемента в исходных растворах при проведении эксперимента.

Поглощение ионов почвой со слабой избирательностью (при близких величинах концентрации ионов в растворе и в поглощенном состоянии) часто характерно для ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} [9]. В нашем эксперименте наблюдаемое сходство поведения Zn и Cd с ионами щелочноземельных металлов может быть связано с конкуренцией со стороны Cu и Pb, которые могут обладать большим сродством к некоторым специфическим реакционным центрам и препятствовать закреплению на них ионов других элементов.

6. Конкурентная сорбция Cu, Zn, Cd, Pb гранулометрическими фракциями конкреционного горизонта после удаления несиликатного Fe. Для того, чтобы оценить вклад собственно несиликатных соединений Fe на поглощение металлов исследуемой почвой, был проведен дополнительный эксперимент. В ходе его проводили изучение конкурентной сорбции Cu, Zn, Cd и Pb гранулометрическими фракциями после их обработки реактивом Тамма при облучении ультрафиолетом и последующей промывки водой.

В табл. 6 приведены параметры уравнения Ленгмюра, рассчитанные для конечных участков изотерм конкурентной сорбции ТМ гранулометрическими фракциями после удаления несиликатных соединений Fe. Сравнение табл. 5 и 6 показывает, что упрощение строения сорбента в большинстве случаев приводит к существенным изменениям поглощения ионов. При этом становится заметным различное влияние железистых минералов на поглощение ионов ТМ разными гранулометрическими фракциями.

Удаление несиликатных соединений Fe привело к увеличению сорбционной емкости и к ослаблению прочности связи ионов Cu и Cd с почвой для всех гранулометрических фракций. Таким образом, в исследуемой почве железистые минералы поглощают меньше ионов Cu и Cd, но удерживают их сильнее, чем глинистые.

Для Zn, поглощаемого фракциями песка, крупной и средней пыли и ила, никаких изменений в поглощении зафиксировано не было. Это может быть связано с тем, что железистые минералы в составе этих фракций дают очень незначительный вклад в общее число доступных для Zn реак-

Таблица 6. Параметры уравнений Ленгмюра при конкурентной сорбции металлов гранулометрическими фракциями после удаления несиликатных соединений железа

Фракция, мм	Медь		Цинк		Кадмий		Свинец	
	Q_{\max} , мМ/кг	K , л/мМ	Q_{\max} , мМ/кг	K , л/мМ	Q_{\max} , мМ/кг	K , л/мМ	Q_{\max} , мМ/кг	K , л/мМ
>1	58.82	2.83	10000	0.08	5000	0.25	58.82	2.83
1-0.25	52.91	1.78	10000	0.09	3333	0.27	52.91	1.78
0.25-0.05	61.73	1.93	10000	0.08	2500	0.33	61.73	1.93
0.05-0.005	53.19	1.25	10000	0.08	2000	0.38	53.19	1.25
0.005-0.001	83.33	2.31	10000	0.11	5000	0.29	83.33	2.31
<0.001	64.94	1.97	5000	0.29	5000	0.22	64.94	1.97

ционных центров, и их удаление не приводит к изменению параметров уравнения Ленгмюра. В то же время, после удаления несиликатного Fe вдвое возросла сорбционная емкость фракции мелкой пыли и мелкого гравия при одновременном двукратном увеличении прочности связи металла с сорбентом. Причиной этого, скорее всего, является удаление железистых пленок с частиц глинистых минералов и появление дополнительного количества доступных реакционных центров, имеющих более высокое сродство к Zn, чем те, которые были связаны с железистыми минералами.

Поведение Pb после удаления несиликатного Fe отличается от поведения рассмотренных выше элементов. Для всех фракций характерно почти десятикратное снижение сорбционной емкости и небольшое увеличение прочности связи ионов металла с сорбентом, за исключением фракции мелкого гравия, где было зафиксировано увеличение этого показателя. Можно предположить, что Pb предпочтительнее поглощается именно железистыми минералами, а не глинистыми, как остальные три элемента.

Таким образом, эксперименты показали различное влияние несиликатных соединений Fe на поглощение гранулометрическими фракциями конкреционного горизонта ионов ТМ. Cu, Zn, Cd проявляют большее сродство к глинистым минералам. Наличие вокруг них железистых пленок снижает поглощение этих элементов. В некоторых случаях Zn может проявлять близкое сродство к обоим типам сорбентов. Pb обладает большим сродством к реакционным центрам железистых минералов. Pb, отличающийся наибольшим ионным радиусом, вероятно, менее других элементов способен к диффузии через слой оксидов и гидроксидов Fe к поверхности глинистых минералов.

Как отмечают Водяницкий и Добровольский [2], общая поглотительная способность почв после удаления несиликатного Fe увеличивается. Это увеличение сильно зависит от минералогиче-

ского состава и кристаллической структуры глинистых и железистых минералов. Однако, результаты наших экспериментов показывают, что при изучении поглотительной способности почв по отношению к ионам металлов, сильно различающихся по своим свойствам, однозначного общего вывода сделать нельзя.

Рассматривая различное сродство ионов металлов к различным почвенным реакционным центрам и различную селективность реакционных центров к ионам металлов, необходимо принимать во внимание следующие случаи.

1. Если поверхность частиц глинистых минералов в значительной степени покрыта железистыми пленками, то мы можем наблюдать вынужденное взаимодействие ионов металлов с теми реакционными центрами, которые находятся на поверхности почвенных частиц. Оно происходит в случае, когда реакционные центры, относящиеся к глинистым минералам, недоступны, в том числе и из-за затрудненной диффузии ионов металлов через железистые пленки.

После удаления железистых пленок химической обработкой поглощение элемента может существенно возрасти. В нашем эксперименте количество поглощенной меди после удаления железистых пленок увеличивается, так как для взаимодействия становятся доступными реакционные центры на поверхности глинистых минералов.

2. Если закономерности поглощения ионов металла до и после удаления железистых пленок меняются незначительно (как у Zn во фракциях песка и крупной и средней пыли), то возможны два различных варианта взаимодействия, приводящие к одинаковым результатам:

а) Ионы металла способны к диффузии через железистую пленку и в конечном итоге оказываются связанными с реакционными центрами, находящимися на поверхности частиц глинистых минералов.

б) Ионы металла действительно обладают близким сродством к поверхности как железистых, так и глинистых минералов.

3. Истинное селективное поглощение ионов металлов железистыми минералами можно наблюдать, если после удаления железистых пленок их поглощение существенно снижается. В нашем эксперименте подобным образом себя ведет Pb.

Изменение характера поглощения ионов меди гранулометрическими фракциями после удаления несиликатного Fe мало зависит от размера фракций и содержания в них железистых минералов – здесь трудно выявить какие-то зависимости. Это тоже связано с близким сродством различных реакционных центров, имеющих в системе, к данному элементу.

Для Pb различия между гранулометрическими фракциями также невелики. Вероятно, из-за низкой способности ионов Pb к диффузии, количество железистых минералов в системе (влияющее на толщину пленок и размер конкреций) для этого элемента не играет решающей роли в том диапазоне значений, который соответствует исследуемым нами объектам (табл. 3).

Zn и Cd, наоборот, ведут себя по-разному, взаимодействуя с различными гранулометрическими фракциями. Наибольшее увеличение поглощения этих элементов после обработки почвы реактивом Тамма характерно для фракций мелкого гравия, мелкой пыли и ила – то есть фракций, в которых железистые минералы либо присутствуют в наибольших количествах, либо образуют пленки, покрывающие большую часть глинистых минералов. Это хорошо согласуется с высказанным выше предположением о том, что железистые пленки могут мешать взаимодействию и прочному закреплению Zn и Cd на поверхности глинистых минералов.

7. Десорбция Cu, Zn, Cd, Pb из гранулометрических фракций конкреционного горизонта. После проведения эксперимента по конкурентной сорбции изучали десорбцию ТМ с помощью обработки гранулометрических фракций 1 н. HNO₃ (чтобы выяснить влияние глинистых минералов) и реактивом Тамма при облучении ультрафиолетом (чтобы оценить влияние железистых минералов). В табл. 7 приведены отношения количества металлов, десорбированных HNO₃ к количеству металлов, десорбированных реактивом Тамма.

Как было сказано выше, использование уравнения Ленгмюра для сравнения закономерностей поглощения различных элементов может привести к не вполне корректным выводам. Изучение десорбции ионов металлов позволяет подойти к изучению процессов их поглощения с другой стороны и выявить новые закономерности или скорректировать полученные ранее.

Известно, что с помощью каких-либо вытяжек невозможно произвести абсолютно селективную экстракцию ионов ТМ, связанных с определенными почвенными компонентами. Поэтому, используя в качестве десорбентов 1 н. HNO₃ и реактив Тамма, мы отдавали себе отчет в том, что можно говорить лишь о некоторой предпочтительности извлечения в раствор ТМ, связанных с глинистыми минералами в первом случае, и железистыми минералами – во втором.

Сравнение количеств металлов, десорбированных HNO₃ и реактивом Тамма, может дать дополнительную информацию о вкладе железистых и глинистых минералов в общую поглощательную способность исследуемой почвы по отношению к ионам металлов.

Для всех гранулометрических фракций, кроме мелкого песка, характерна преимущественная десорбция Cu реактивом Тамма. Причем реактив Тамма экстрагирует, в зависимости от гранулометрической фракции, от 85 до 96% Cu, поглощенной в ходе эксперимента по изучению конкурентной сорбции. Это может свидетельствовать о том, что Cu преимущественно сорбируется железистыми минералами, и только во фракции мелкого песка, где содержание этих минералов минимально (табл. 3), глинистые минералы поглощают больше Cu, чем железистые.

Данные результаты несколько противоречат выводам, сделанным выше при анализе уравнений Ленгмюра. Вероятно, это связано с тем, что HNO₃ действительно десорбирует ионы ТМ с поверхности минеральных частиц, тогда как реактив Тамма разрушает железистые минералы и высвобождает в раствор ионы ТМ, которые могли быть связаны с неразрушенными железистыми минералами сильнее, чем с глинистыми минералами. Это касается не только Cu, но и остальных элементов тоже.

В десорбции Zn и Cd есть много общего. Для всех гранулометрических фракций наблюдается преимущественная десорбция этих элементов раствором HNO₃. Особенно хорошо это заметно во фракциях мелкой пыли и ила, где отношения количества металлов, десорбированных 1 н. HNO₃ к количеству металлов, десорбированных реактивом Тамма достигают значений, существенно превышающих все остальные.

Таким образом, эксперимент по десорбции подтвердил сделанные ранее предположения о том, что преимущественный вклад в поглощение исследованной почвой Zn и Cd вносят не железистые, а глинистые минералы.

По характеру десорбции Pb занимает промежуточное положение между Cu, с одной стороны, и Zn и Cd, с другой. Во фракциях песка наблюдается преобладание Pb, десорбированного реактивом Тамма, в остальных фракциях больше Pb из-

Таблица 7. Отношение количества металлов, десорбированных 1 н. HNO₃ к количеству металлов, десорбированных реактивом Тамма*

C _{вст} , мМ	Гранулометрические фракции, мм					
	>1	1–0.25	0.25–0.05	0.05–0.005	0.005–0.001	<0.001
Медь						
0.025	0.95	0.85	2.11	0.80	0.58	0.49
0.125	0.88	0.73	1.78	0.82	0.81	0.75
0.250	0.84	0.72	1.61	0.83	0.74	0.72
1.25	0.98	0.84	1.72	0.67	0.74	0.67
Цинк						
0.025	1.83	5.25	1.60	2.50	15.80	8.29
0.125	2.00	7.40	1.67	2.40	10.56	8.40
0.250	1.15	6.58	1.30	2.00	8.29	9.87
1.25	1.06	2.05	1.11	1.23	3.00	5.86
Кадмий						
0.025	2.00	6.00	1.00	1.00	18.00	17.00
0.125	4.00	5.00	1.00	2.00	23.00	27.00
0.250	2.50	4.00	1.67	6.00	29.00	18.00
1.25	2.73	3.18	3.33	3.60	17.20	2.00
Свинец						
0.025	0.87	0.98	0.19	1.50	1.19	1.68
0.125	1.65	0.90	0.22	1.82	2.41	2.52
0.250	1.81	0.80	0.21	1.65	2.47	2.89
1.25	3.33	0.93	0.34	1.31	3.70	2.57

влекает раствор HNO₃. Это согласуется с выводом предыдущего эксперимента о том, что железистые минералы могут играть в поглощении Рb заметную роль.

ВЫВОДЫ

1. В конкреционном горизонте подзолистой почвы во фракции мелкого гравия наблюдается наибольшее содержание Fe, экстрагируемого реактивом Тамма при ультрафиолетовом облучении. Благодаря наличию количества железистых минералов, данная фракция способна поглощать ионы тяжелых металлов в количествах, характерных для илистой фракции, где основное количество реакционных центров сосредоточено на поверхности глинистых минералов.

2. Выделенные из конкреционного горизонта гранулометрические фракции можно разделить на две группы, существенно различающиеся по способности поглощать ионы ТМ. К первой группе относятся мелкий гравий, мелкая пыль и ил. Ко второй группе - крупный и мелкий песок, а также крупная и средняя пыль.

3. Одновременное присутствие в системе почва-раствор ионов нескольких элементов, относящихся к тяжелым металлам, коренным образом меняет их способность поглощаться почвой вследствие конкуренции и перераспределения между различными реакционными центрами.

4. Реакционные центры глинистых и железистых минералов обладают различным сродством к Cu, Zn, Cd, Pb.

Cu и Cd прочнее удерживаются железистыми минералами, но глинистые минералы поглощают этих элементов больше.

На поглощение Zn железистые минералы оказывают незначительное влияние, кроме фракций, где велико содержание железистых конкреций или большая часть почвенных агрегатов покрыта железистыми пленками. В этом случае железистые минералы могут препятствовать закреплению Zn на поверхности глинистых минералов.

Pb проявляет большее сродство к железистым минералам и после их удаления сорбционная емкость гранулометрических фракций по отношению к Рb уменьшается в 6–10 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водяницкий Ю.Н.* Образование оксидов железа в почве. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 1992. 276 с.
2. *Водяницкий Ю.Н., Добровольский В.В.* Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 1998. 216 с.
3. *Дмитриев Е.Л., Шоба С.Л., Романова А.Л., Уразметова Р.Л.* Распределение и свойства железисто-марганцевых новообразований почв. // Генезис и экология почв Центрально-лесного заповедника. М.: Наука, 1979. С. 130-148.
4. *Зайдельман Ф.Р., Никифорова А.С.* Генезис и диагностическое значение новообразований почв лесной и лесостепной зон. М.: Изд-во МГУ, 2001. 216 с.
5. *Зонн С.В.* Железо в почвах. М.: Наука, 1982. 208 с.
6. *Кокотов Ю.Л., Пасечник В.Л.* Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
7. *Ладонин Д.В.* Конкурентные взаимоотношения ионов при загрязнении почвы тяжелыми металлами // Почвоведение. 2000. № 10. С. 1285-1293.
8. *Ладонин Д.В.* Особенности специфической сорбции меди и цинка некоторыми почвенными минералами // Почвоведение, 1997. № 12. С. 1478-1486.
9. *Пинский Д.Л.* Ионообменные процессы в почвах. ПУЩИНО: Институт почвоведения и фотосинтеза РАН. 1997. 168 с.
10. Применение центрифугирования в почвоведении, мелиорации и сельском хозяйстве / Под ред. Я.М. Аммосовой, Л.Н. Лозановской и Е.Ф. Сыпченко. М., Новочеркасск, 1981. 64 с.
11. *Росликова В.И.* Марганцево-железистые новообразования в почвах равнинных ландшафтов гумидной зоны. Владивосток: Дальнаука, 1996. 292 с.
12. *Строганова М.Н., Урусевская И.С., Шоба С.Л., Щипихина Л.С.* Морфогенетические свойства почв Центрально-лесного заповедника, их диагностика и систематика // Генезис и экология почв Центрально-лесного заповедника. М.: Наука, 1979. С. 18-53.
13. *Челищев Н.Ф., Грибанова Н.К., Новиков Г.В.* Сорбционные свойства океанических железомарганцевых конкреций и корок. М.: Недра, 1992. 318 с.
14. *Ainsworth C.C.* Chromate adsorption on goethite: effect of aluminum substitution // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1989. V. 53. P. 411-418.
15. *Bruemmer G.W., Tiller K.G., Herms U., Clayton P.M.* Adsorption - desorption and/or precipitation - dissolution processes of zinc in soils // Geoderma. 1983. V. 31. № 4. P. 337-354.
16. *Davis J.A., Leckie J.O.* Speciation of adsorbed ions at the oxide/water interface // Chemical modelling in aqueous systems. Jenne E.A., Ed. Amer. Chem. Soc. Symp. Ser. 93. W., D.C., 1979.
17. *Eick M.J., Peak J.D., Brady P.V., Pesek J.D.* Kinetics of lead adsorption/desorption on goethite: residence time effect // Soil Science. 1999. V. 164(1). P. 28-39.
18. *De Endredy A.S.* Estimation of free iron oxides in soils and clays by photolytic method // Clay miner, bull. 1963. V. 5. № 29. P. 209-220.
19. *Gray В.Я., Hill W.R., Stewart A.J.* Effects of development time, biomass and ferromanganese oxides on nickel sorption by stream periphyton // Environmental Pollution. 1991. V. 112(1). P. 61-71.
20. *Kinniburgh D.C., Jackson M.L., Syers J.K.* Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metals by hydrous oxide gels of iron and aluminum // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1976. V. 40. P. 796-799.
21. *Latrille C., Elsass F., van Oort F., Denaix L.* Physical speciation of trace metals in Fe-Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestones (France) // Geoderma. 2001. V. 100(1-2). P. 127-146.
22. *Lehmann M., Zouboulis A.J., Matis K.A.* Modelling the sorption of metals from aqueous solutions on goethite fixed-beds // Environmental Pollution. 2001. V. 113(2). P. 121-128.
23. *McBride M.B.* Reactions controlling heavy metal solubility in soils // Adv. Soil Sci. 1989. V. 10. P. 1-47.
24. *Schwertmann U.* Differenzierung der Eisenoxide des Bodens durch photochemische Extraktion mit saurer Ammoniumoxalat-Lösung // Z. Pflanzenernähr., Düng. und Bodenkd., 1964. Bd 195. S. 194-202.

The Effect of Iron and Clay Minerals on the Adsorption of Copper, Zinc, Lead, and Cadmium in the Nodular Horizon of Podzolic Soil

D. V. Ladonin

The adsorption of Cu, Zn, Cd, and Pb ions by particle-size fractions from the nodular horizon of podzolic soil was studied. It was shown that iron and clay minerals contribute differently to this process. Cu and Co are better retained by iron minerals, but clay minerals adsorb larger amounts of these elements. Zn is better adsorbed by clay minerals. Ferruginous films on their surface hamper the adsorption of Zn by the soil. Pb exhibits higher affinity to iron minerals; when they are removed, the sorption capacity of soil for Pb decreases significantly.