

ТРАНСФОРМАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ КОБАЛЬТА В ПОЧВАХ ПРИ УВЛАЖНЕНИИ

© 1999 г. И. О. Плеханова, В. А. Савельева

Факультет почвоведения МГУ им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию 12.01.98 г.

Исследованы особенности трансформации соединений кобальта в дерново-подзолистой и серой лесной почвах при двух режимах увлажнения - 60 и 100% ППВ. Избыточное увлажнение почв приводит к значительному возрастанию доли подвижных форм соединений Со в почвах за счет фракций: растворимых в воде, обменных, связанных с органическим веществом, с аморфными соединениями железа и марганца. При влажности образцов дерново-подзолистой почвы, равной 100% ППВ, наблюдали уменьшение содержания Со во фракции, связанной с окристаллизованными оксидами железа и марганца в 6 раз, в остаточной фракции - в 3 раза. Показано, что состояние соединений Со в почвах связано с развитием восстановительных процессов и трансформацией соединений железа и марганца.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в связи с антропогенным поступлением в окружающую среду химических элементов наблюдается увеличение их содержания в почвах [7]. Одним из таких элементов является кобальт, который в микроколичествах необходим для живых организмов. В высоких концентрациях Со становится токсичным, поэтому его считают одним из опасных загрязнителей класса тяжелых металлов (ТМ) [3, 14]. Поскольку Со имеет переменную валентность, его состояние в почве зависит от окислительно-восстановительного режима, который в значительной мере определяется увлажнением. В почве Со поглощается преимущественно оксидами железа и марганца, трансформация которых, в свою очередь, также зависит от окислительно-восстановительных условий [8, 21, 26].

В связи с избыточным поступлением соединений кобальта с техногенными потоками необходимы исследования особенностей его трансформации в увлажненных почвах из-за возможности миграции в сопредельные среды и проявления токсического действия.

В настоящей работе представлены материалы по изучению трансформации соединений кобальта в увлажненных почвах при его повышенном содержании, выявлению роли окислительно-восстановительных условий и трансформации соединений железа и марганца в этом процессе с определением группового состава элементов.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исследования проводили в лабораторных условиях на дерново-подзолистой среднесуглинистой слабоокультуренной (гор. Апах, Московская обл.)

и темно-серой лесной среднесуглинистой почвах (гор. А1, Тульская обл.) при двух режимах увлажнения: 100 и 60% предельной полевой влагоемкости (ППВ) в 3-кратной повторности. Химическая характеристика почв представлена в таблице. Кобальт вносили в почву из расчета 50 мг на 1 кг воздушносухой почвы в виде водного раствора CoSO_4 . Почвы инкубировали в термостате при температуре 28°C в течение 30 сут. В ходе опыта контролировали уровень влажности, pH, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) на 1, 3, 5, 7, 10 сут инкубирования и далее - каждые 5 сут pH и ОВП определяли потенциометрически. Определение pH проводили в водной суспензии при соотношении почва: раствор, равном 1 : 2.5, с помощью иономера pH-150.

Пробы почв для определения в них группового состава соединений кобальта отбирали на 7, 15, 30 сут инкубирования и из сухих образцов. Почвенные вытяжки для определения форм соединений Со, Fe и Мп подбирали с учетом прочности связи элементов с почвенными компонентами. Химия кобальта в почвах тесно связана с превращениями оксидов железа, поэтому основой для определения группового состава элементов была схема определения Fe в почвах [5]. В опытах определяли следующие фракции соединений элементов: растворимые в воде, обменные (вытяжка 1 н. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), подвижные, (вытяжка $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с pH 4.8), связанные с органическим веществом (вытяжка $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с pH 4.8 после обработки почвы 30%-ным раствором H_2O_2 при 85°C), связанные с аморфными гидроксидами железа (вытяжка Тамма), связанные с окристаллизованными оксидами железа (вытяжка Тамма с ультрафиолетовым облучением почвенной суспензии) [18], валовое содержание Со, Fe и Мп (разложение почвы смесью

Некоторые химические и физико-химические показатели почв (гор. Апах) модельного опыта до инкубирования

№	Показатель	Почва	
		серая лесная	дерново-подзолистая
рН:			
	водной суспензии	6.9	5.9
	солевой (KCl)	6.1	5.0
	Гидролитическая кислотность, мг-экв/100 г	2.1	4.0
	Емкость катионного обмена, мг/100 г	18.0	12.0
	C _{орг} , %	2.67	0.95
	Co, ммоль/кг	0.05	0.1
	Fe, ммоль/кг:		
	силикатное	36.0	40.0
	несиликатное:		
	аморфные соединения	15.0	18.0
	окристаллизованные	18.0	20.0

концентрированных кислот: HCl, HNO₃, HF с последующим растворением осадка в 1 н. HNO₃ [10].

В вытяжках определяли содержание кобальта, железа и марганца. Анализ проб проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer 403. Для устранения неселективного поглощения при определении кобальта использовали дейтериевый корректор фона.

На 1,5, 7, 15 и 30 сут в опытных образцах почв определяли эмиссию CO₂ из инкубационных сосудов на хроматографе 3700 (длина колонок 3 м, наполнитель - полисорб, скорость истечения 25 мл/с).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате инкубирования увлажненных почв произошло снижение ОВП (рис. 1). В образцах, увлажненных до 100% ППВ, ОВП снизился на 200-300 мВ на третьи сутки и на 50-100 мВ в образцах, увлажненных до 60% ППВ. Снижение ОВП связано с развитием восстановительных процессов в почвах, причем чем больше степень увлажнения, тем более низкие значения ОВП отмечены в образцах. Многие исследователи считают, что главным фактором, вызывающим развитие восстановительных процессов, является деятельность анаэробных микроорганизмов и органическое вещество, способное быть энергетическим и питательным субстратом для них [4, 9]. С развитием почвенных микроорганизмов, по-видимому, связано повышение интенсивности эмиссии CO₂ в ходе опыта, которое совпадает по времени со снижением ОВП и идет интенсивнее в более увлажненных почвах (рис. 1). Выделение CO₂ происходит вследствие окисления органического вещества с использованием кислорода [2]. Уровень ОВП серой лесной почвы был выше, чем дерново-под-

золистой на 100 мВ (рис. 1), что, по-видимому, связано с различием в составе органического вещества и доступности его для микроорганизмов. В почвах существуют два пула органического вещества: лабильный, включающий растительные остатки и большую часть продуктов их гумификации, и стабильный, непосредственно связанный с почвообразованием. Первый из них является активной формой, а второй - пассивной [25]. В подзолистой почве больше доступного для микроорганизмов лабильного органического вещества.

Серая лесная почва обладает большей буферностью по отношению к изменению ОВП. Невысокая гумусность дерново-подзолистой почвы, преобладание фульватных форм гумуса, накопление соединений несиликатного железа, очевидно, являются причиной низкой буферности этой почвы к изменению ОВП по сравнению с серой лесной.

В ходе инкубирования наблюдали рост величины pH почв (рис. 1). Наибольшие изменения pH произошли в образцах, увлажненных до уровня, соответствующего 100% ППВ. Повышение pH происходит благодаря восстановительным реакциям в почвах, в результате которых образуются соединения с более выраженными щелочными свойствами: NO₃⁻ → N₂; Mn⁴⁺ → Mn²⁺; Fe³⁺ → Fe²⁺;

SO₄²⁻ → S²⁻. Восстановление элементов с переменной валентностью обычно сопровождается поглощением иона водорода. Для железа: Fe(OH)₃ + H⁺ + e⁻ → Fe₂(OH)₄ + H₂O [22]. При более высокой влажности создаются выраженные анаэробные условия, благодаря чему восстановительные реакции протекают более полно и соответственно увеличивается расход протонов. В ходе инкубирования почв концентрация кобальта, железа и марганца в водных вытяжках увеличи-

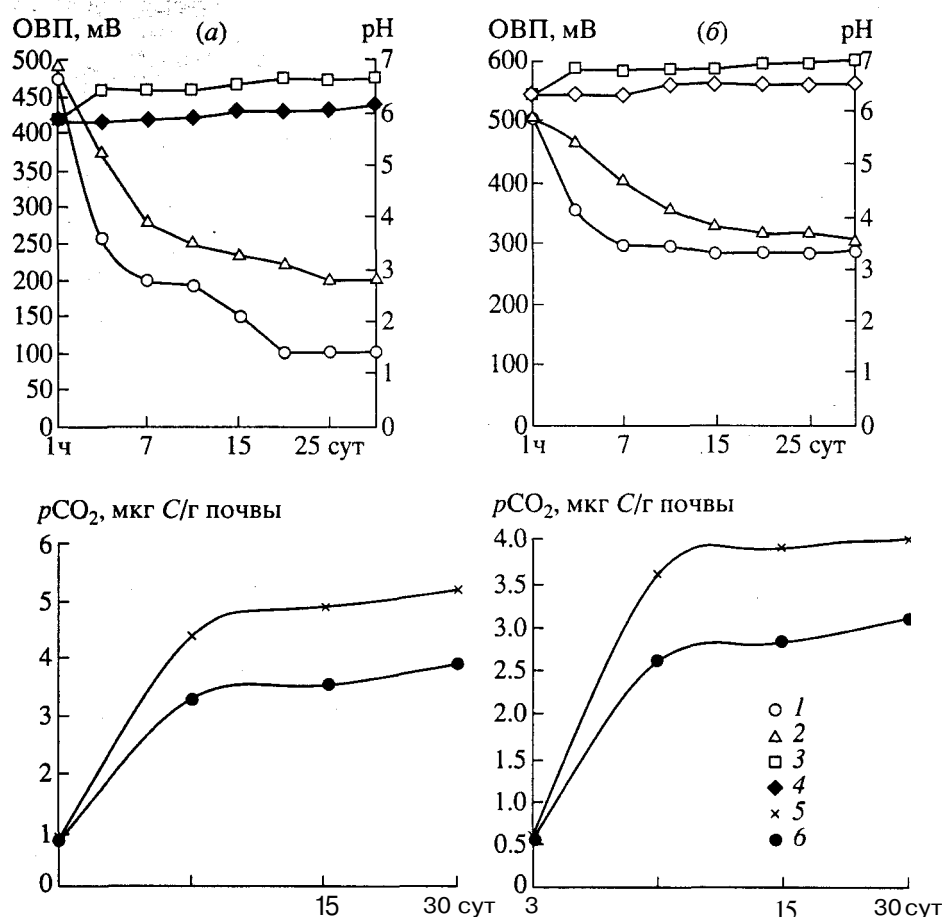


Рис. 1. Изменение величин ОВП (1,2), pH (3,4) и эмиссии СО₂ (5,6) в дерново-подзолистой (а) и серой лесной (б) почвах при различной влажности: 1,3,5 - равной 100% ППВ; 2,4,6- 60% ППВ.

валась, причем при влажности, равной 100% ППВ, больше, чем при влажности, соответствующей 60% ППВ. Содержание Со в водной вытяжке из дерново-подзолистой почвы при влажности равной, 100% ППВ, увеличилось в 3 раза, а в серой лесной - в 2 раза. Содержание элементов в водных вытяжках из дерново-подзолистой почвы было более высоким, чем в вытяжках из серой лесной почвы, что связано с более низкими значениями ОВП и pH, характерными для этой почвы. Серая лесная почва содержит больше органического вещества, в составе которого более значительна доля гуминовых кислот. Известно, что устойчивость гуматных комплексов кобальта, железа и марганца выше по сравнению с их фульватными комплексами [11], поэтому Со, Fe и Mn прочнее удерживаются нерастворимым органическим веществом в серой лесной почве, чем в дерново-подзолистой.

При снижении ОВП увеличивается содержание в почве обменных форм соединений кобальта в почве (рис. 2). Увлажнение последней сопровождается переходом окристаллизованных оксидов железа и марганца в аморфные. Ранее было пока-

зано, что значительная часть кобальта в почве связана с MnO₂ и освобождается при воздействии восстановителей [17]. Кобальт, поглощенный почвой необменно, находится в кристаллических решетках минералов, замещая марганец, с чем и связана высокая способность оксидов марганца необменно поглощать кобальт [20]. Восстановление оксидов марганца в почвах может происходить как с участием микроорганизмов так и под влиянием изменения окислительно-восстановительных условий. Микробиологическая редукция MnO₂ является примером анаэробного дыхания [4, 16]. Снижение степени окристаллизованности и увеличение дисперсности гидроксидов при их восстановлении приводит, очевидно, к значительному увеличению числа позиций, по которым может происходить обмен кобальта, поглощенного оксидами, на катионы взаимодействующего с почвой раствора.

Ионные радиусы двухвалентных кобальта и железа близки - 0.078 и 0.080 нм соответственно [12]. Поэтому в составе труднорастворимых соединений железа в кристаллической решетке также могут присутствовать ионы кобальта. Под влия-

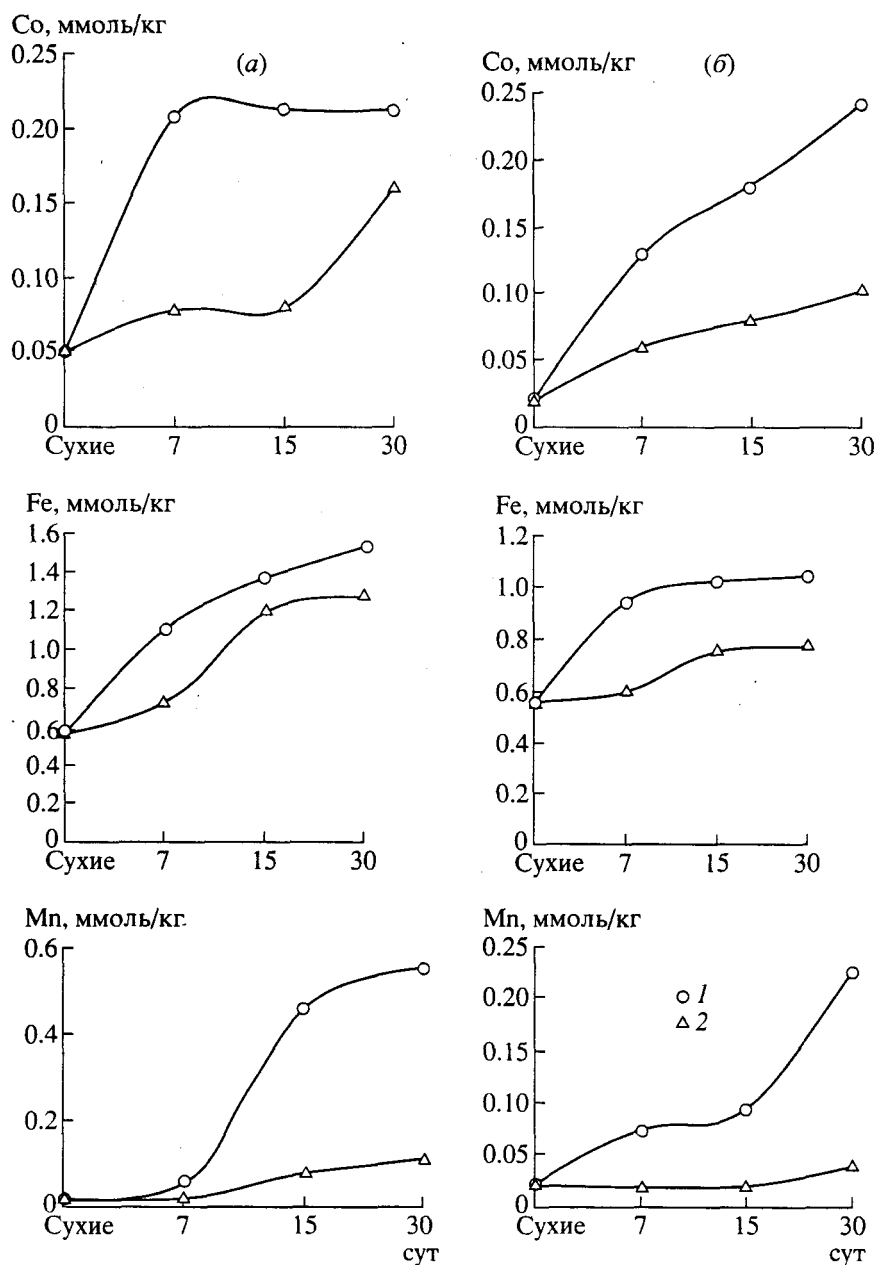


Рис. 2. Динамика содержания обменных форм соединений Co, Fe и Mn в дерново-подзолистой (а) и серой лесной (б) почвах в процессе инкубирования при различной влажности: 1 - равной 100% ППВ; 2 - 60%.

нием микробных редуктаз изменяется валентное состояние железа, которое переходит в двухвалентную форму и становится подвижным. На возможность прямого восстановления железа, входящего в состав железомарганцевых конкреций и оксидных пленок на поверхностях глинистых минералов, указывали ранее [19]. В условиях переувлажнения анаэробные микроорганизмы растворяют от 0.6 до 3.4% от массы минералов, переводя в раствор значительное количество железа [1]. Это приводит, с одной стороны, к высвобождению кобальта, входящего в кристаллические решетки оксидов железа, а с другой - к увеличению

количества кобальта, способного к обмену в результате снятия оксидных пленок, блокирующих выход ионов из межпакетных промежутков глинистых минералов.

В результате инкубирования увеличилось содержание аморфных соединений железа, марганца и связанных с ними соединений кобальта в почвах. Процесс увеличения был интенсивнее в вариантах с дерново-подзолистой почвой и с более высокой влажностью (100% ППВ) (рис. 3). По-видимому, при понижении значений ОВП происходило превращение почвенных кристаллических оксидов

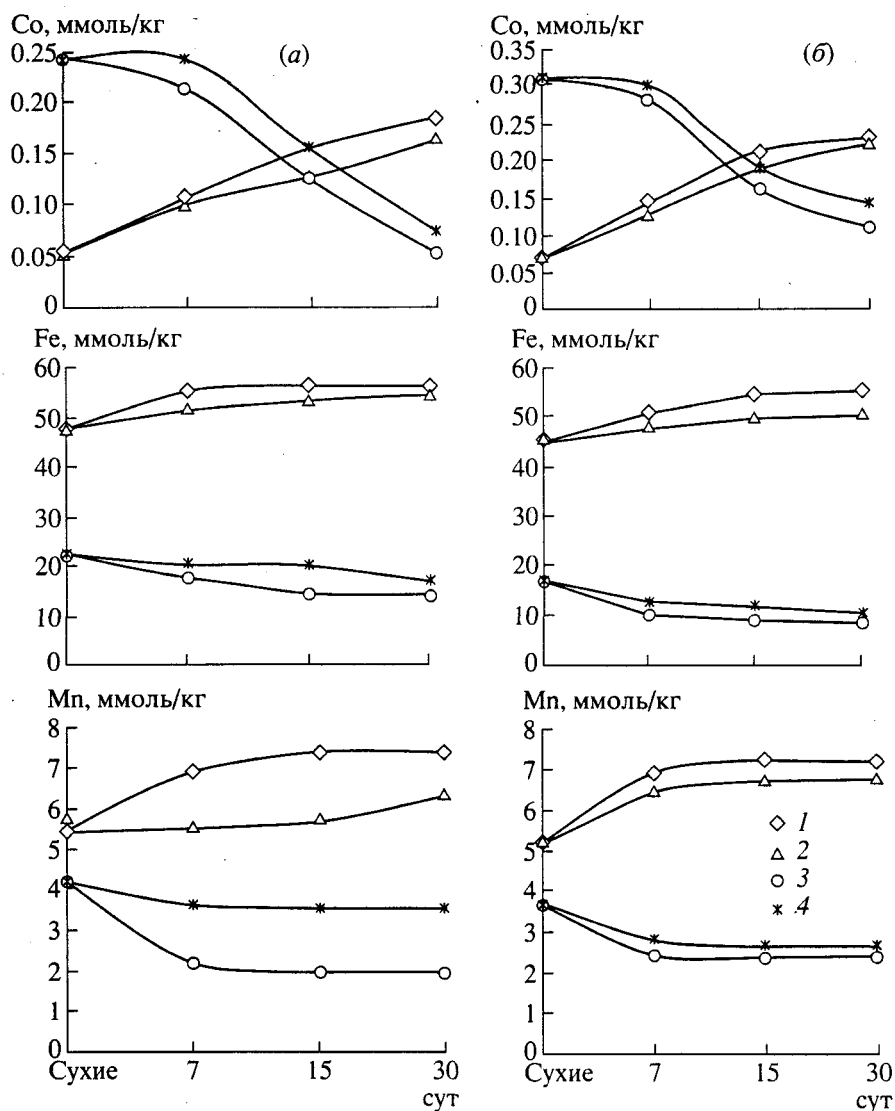


Рис. 3. Изменение содержания аморфных (1, 2) и окристаллизованных (3, 4) форм соединений оксидов железа и связанных с ними соединений Мп и Со в дерново-подзолистой (а) и серой лесной (б) почвах в процессе инкубирования при различной влажности: 1,3- равной 100% ППВ; 2,4- 60% ППВ.

железа и марганца в аморфные, сопровождавшееся высвобождением кобальта, поглощенного ими в результате окклюзии. Во всех вариантах отмечали высокую корреляцию между содержанием аморфных соединений железа, марганца в почвах и содержанием кобальта в почвенном растворе ($K = 0.7-0.8$) для 5%-ного уровня значимости. Содержание марганца в водных вытяжках увеличивалось быстрее, чем железа, вероятно, вследствие того, что восстановление железа происходит при более низких значениях ОВП, чем восстановление марганца.

На первой стадии этого процесса происходит прямое восстановление нерастворимых форм трехвалентного железа с образованием эквивалентного количества нерастворимого двухвалентного железа [19]. По мере редукции трехвалентного железа наблюдается снижение степени окристаллизованных

ности, которое приводит к увеличению числа адсорбционных позиций [13]. Поэтому с увеличением содержания в почвах аморфных соединений железа увеличилось содержание связанного с ними кобальта. Коэффициенты корреляции между уровнями содержания аморфных соединений железа и связанных с ними соединений кобальта достаточно высоки (0.7-0.8). Таким образом, результаты опытов показывают, что трансформация соединений кобальта в почвах тесно связана с трансформацией соединений железа.

Редукция диоксида марганца начинается при pH 6-7 при более высоких значениях ОВП, чем восстановление железа [23, 24], что подтверждается кривыми изменения содержания обменных и растворимых в воде форм соединений железа и марганца (рис. 2). Этот процесс, так же как и редукция

соединений железа, сопровождается снижением степени их окристаллизованности и приводит к увеличению содержания кобальта, связанного с аморфными соединениями марганца. По мере снижения степени окристаллизованности соединений марганца увеличивается его свободная поверхность. С этим связано увеличение способности оксидов и гидроксидов марганца поглощать кобальт путем специфической адсорбции [26]. Однако в наших опытах коэффициенты корреляции между содержанием соединений кобальта, связанных с аморфными соединениями марганца, оказались ниже (0.67-0.70), чем между содержанием аналогичных форм кобальта и железа.

В ходе опыта отмечено снижение содержания кобальта в остаточной фракции почв, которое было более значительным для дерново-подзолистой Тучвы при влажности 100% ППВ (рис. 4). Высвобождение кобальта происходило, вероятно, за счет разрушения почвенных минералов в восстановительных условиях, а также в результате снятия защитных пленок оксидов железа на поверхностях силикатных частиц и агрегатов. Эти процессы могут происходить под влиянием продуктов жизнедеятельности микроорганизмов: микробных слизей и органических кислот [6, 15].

На рис. 4 представлены изменения группового состава соединений Co, которые произошли в почвах при инкубировании. Количество обменных форм соединений кобальта за 30 сут возросло в 6 раз в дерново-подзолистой почве и в 5 раз в серой лесной. В процессе инкубирования в результате снижения ОВП изменялось состояние почвенного поглощающего комплекса: снижение степени окристаллизованности оксидов железа и марганца, снятие оксидных пленок с поверхности глинистых минералов, рост степени дисперсности органического вещества, что вызвало увеличение числа обменных позиций и соответственно увеличение содержания в почвах обменного кобальта. Наиболее выражены эти изменения были в дерново-подзолистой почве вследствие более интенсивного протекания в ней восстановительных процессов, чем в серой лесной.

Увеличение содержания кобальта, связанного с органическим веществом (в 2 раза в дерново-подзолистой почве и в 3 раза в серой лесной), происходило вследствие высокой способности органического вещества к поглощению кобальта. Содержание кобальта, связанного с органическим веществом, в наибольшей степени возросло в серой лесной почве как вследствие более высокого содержания в ней органического вещества, так и вследствие преобладания в его составе гуминовых кислот, которые обладают более высокой поглотительной способностью по отношению к кобальту [11].

Наблюдавшееся в ходе инкубирования увеличение содержания соединений кобальта, связан-

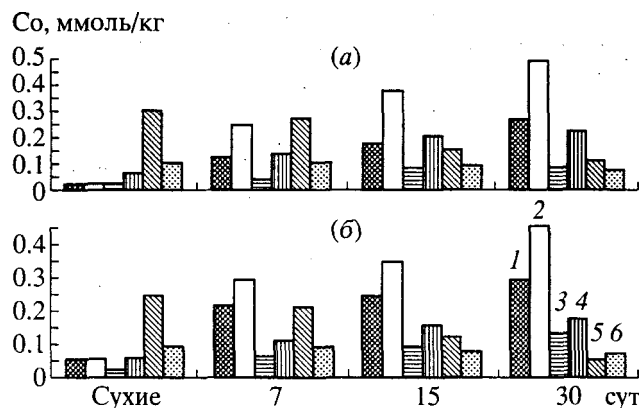


Рис. 4. Изменение группового состава соединений Co в почвах при влажности, равной 100% ППВ: а - обменные формы; 2 - подвижные; 3 - связанные с органическим веществом; 4 - связанные с аморфными соединениями оксидов железа; 5 - то же, с окристаллизованными; 6 - в остаточной фракции.

ных с аморфными соединениями железа, за счет уменьшения их количества во фракциях, связанных с окристаллизованными соединениями железа, было более интенсивным в дерново-подзолистой почве.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увлажнение почв вызывает развитие восстановительных процессов, приводящих к снижению ОВП до 100-200 мВ при влажности, равной 100% ППВ, и до 200-300 мВ при влажности, равной 60% ППВ. Восстановительные процессы протекают более интенсивно в первом случае, что обуславливает более низкие значения ОВП и более высокую подвижность соединений кобальта. При переувлажнении увеличивается содержание обменных форм соединений кобальта, железа и марганца, а также кобальта, связанного с аморфными соединениями оксидов железа за счет уменьшения его количества во фракции, связанной с окристаллизованными соединениями железа. Коэффициенты корреляции между содержанием аморфных соединений железа и кобальта выше, чем между содержанием марганца и кобальта в этой фракции. Разрушение почвенных минералов, освобождение Co, Fe и Mn под влиянием функционирования микроорганизмов и развития окислительно-восстановительных процессов в почвах приводят к снижению содержания кобальта в остаточной фракции. Изменение группового состава соединений кобальта тесно связано с развитием восстановительных условий в увлажненных почвах. Таким образом, в почвах с повышенным содержанием кобальта в результате избыточного увлажнения значительно возрастает доля подвижных форм соединений, в связи с чем растет его миграционная способность. Это увеличивает вероятность миграции соединений кобальта в сопредельные

среды и накопление его в количествах, достаточных для появления токсических эффектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аристовская Т.В. Микробиология процессов почвообразования. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1980. 187 с.
2. Готтшлак Г. Метаболизм бактерий. М.: Мир, 1982. 310 с.
3. Доминго ХЛ. Кобальт в окружающей среде и его токсикологические характеристики // Проблемы загрязнения окружающей среды и токсикологии. М., 1993. С. 118-136.
4. Дуда В.И., Обухов А.И., Чернова Н.И. и др. Роль анаэробных микроорганизмов в мобилизации и редукции железа, марганца и серы, а также других почвенных восстановительных процессах при культуре риса // Химия почв рисовых полей. М.: Наука, 1976. С. 44-75.
5. Зонн СВ. Железо в почвах. М., 1982. 207 с.
6. Илялетдинов А.Н. Биологическая мобилизация минеральных соединений. Алма-Ата.: Наука, 1966. 331 с.
7. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 243 с.
8. Кауричев И.С., Орлов Д.С. Окислительно-восстановительные процессы и их роль в генезисе и плодородии почв. М.: Колос, 1982. 248 с.
9. Костенков Н.М., Стрельченко Н.Е. Окислительно-восстановительное состояние переувлажненных почв и трансформация некоторых элементов. Владивосток: Дальнаука, 1992. 94 с.
10. Обухов А.И., Плеханова И.О. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1991. 184 с.
11. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1992. 234 с.
12. Перельман А.И. Геохимия. М.: Высш. шк., 1989. 528 с.
13. Швертман, Фишер В.Г., Тейлор Р.М. Новые аспекты образования гидроокиси железа в почвах // Тр. 10-го Междунар. конгр. почвоведов. М., 1974. 6(1). С. 237.
14. Adriano D.C. Trace elements in the terrestrial environment. N.Y.: Springer-Verlag, 1986. 533 p.
15. Duff R.H., Webley D.M., Scott R.O. Solubilization of minerals by 2-ketogluconic acid-producing bacteria // Soil Sci. 1963. V. 95. № 2. P. 135-141.
16. Ehrlich H.L. The role of microbes in manganese nodule genesis and degradation / Ferromanganese deposits on the ocean floor. Washington, 1972. P. 116-129.
17. Jarvis S.C. The association of cobalt with easily reducible manganese in some acidic permanent grassland soils // Soil Sci. 1984. № 35. P. 431-438.
18. Le Riche H.H., Weir A.M. A method of studying trace elements in soil fractions // J. Soil Sci. 1981. V. 114. P. 225-235.
19. Manual L.N. Transformation of iron and manganese in water-logged rice soils // Soil Sci. 1961. V. 91. № 2. P. 141-155.
20. McKenzie R.M. The reaction of cobalt with manganese dioxide miner // Austr. J. of Soil Res. 1970. № 7. P. 97-106.
21. Me. Laren R.G., Lawson D.M., Swift R.S. Sorption and desorption of Cobalt by soils and soil components // J. Soil Sci. 1986. V. 37. № 3. P. 413-425.
22. Ponnamperuma F.N. The chemistry of Submerged soils // Adv. Agron. 1972. V. 24. P. 29-96.
23. Ponnamperuma F.N., Tianco E.M., Loi T.A. Redox equilibria in flooded soils. 1. The iron hydroxide systems // Soil Sci. 1967. V. 103. № 6. P. 374-382.
24. Ponnamperuma F.N., Tianco E.M., Loi T.A. Redox equilibria in flooded soils. 2. The manganese oxide systems // Soil Sci. 1969. V. 108. № 1. P. 48-57.
25. Sauerbeck D.R., Gonsale M.A. Field decomposition of carbon-14-labeled plant residues in various soils of the FRG and Costa-Rica // Soil Organics Matter Studies Proc. Sympos, 1977. P. 116-119.
26. Trina S.J., Doner H.E. Co, Cu, Ni, and Co sorption by mixed suspension of smectite and hydrous manganese oxide // days and Clay mines. 1985. V. 35. № 2. P. 118-122.

The Transformation of Cobalt Compounds in Soils upon Moistening

I. O. Plekhanova and V. A. Savel'eva

The peculiarities of transformation of cobalt compounds in soddy-podzolic and gray forest soils were studied under two regimes of moistening: 60 and 100% of the field water capacity (FWC). The excessive soil moistening resulted in a significant increase in the share of mobile cobalt compounds (water-soluble, exchangeable, and bound with organic matter and amorphous iron and manganese compounds) in soils. The sixfold decrease in the amount of Co bound with crystallized iron and manganese oxides and the threefold decrease in the amount of Co in the residual fraction were observed in samples of soddy-podzolic soil at 100% FWC. The state of Co compounds in soil was shown to be connected with the development of reduction processes and transformation of iron and manganese oxides.