

ХИМИЯ

ПОЧВ

УДК 631

ОСОБЕННОСТИ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОРБЦИИ МЕДИ И ЦИНКА НЕКОТОРЫМИ ПОЧВЕННЫМИ МИНЕРАЛАМИ

©1997 г. Д. В. Ладонин

Факультет почвоведения МГУ им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию 26.02.96 г.*

Исследована специфическая сорбция меди и цинка некоторыми минеральными почвенными компонентами. Определены параметры уравнений сорбции Ленгмюра. Установлено, что наибольшим сродством к меди и цинку обладают триоктаэдрические монтмориллонит, вермикулит, хлорит и биотит. Диоктаэдрические минералы, такие как каолинит и мусковит, отличаются значительно меньшими величинами сорбционной емкости и прочностью связи с сорбируемыми ионами. Эксперименты по сорбции минералами меди и цинка при их совместном присутствии показали, что на поверхности минеральных частиц существуют реакционные центры с разной селективностью по отношению к меди и цинку.

Состав минеральных почвенных компонентов определяет многие свойства почв. В условиях техногенного воздействия на почву, когда вследствие угнетения растительности и развития эрозии верхний гумусовый горизонт может быть частично или полностью смыт, необходимо знать поглотительную способность минеральных почвенных компонентов по отношению к загрязняющим веществам, в том числе тяжелым металлам (ТМ). Подобная информация может быть также полезной при оценке миграции загрязняющих веществ по почвенному профилю.

Несмотря на большое внимание, которое в почвоведении традиционно уделяется изучению строения и свойств глинистых минералов, закономерности поглощения этими почвенными компонентами тяжелых металлов изучены недостаточно. В настоящее время в литературе имеется много сведений, касающихся общих закономерностей поглощения катионов металлов почвенными компонентами. Для многих из них определена емкость катионного обмена (ЕКО) (табл. 1). Однако наличие в почвенном растворе большого количества катионов щелочных и/или щелочноземельных металлов приводит к блокировке обменных позиций на поверхности минеральных частиц. Поэтому приводимые величины ЕКО почвенных минералов часто не отражают истинного характера взаимодействия катионов ТМ с ними. Необходимы дополнительные исследования, направленные на изучение специфической сорбции ТМ различными почвенными компонентами.

Нами были исследованы некоторые закономерности специфического поглощения (специфической сорбции) меди и цинка чистыми минералами, взятыми из природных месторождений - монтмо-

риллонитом, каолинитом, вермикулитом, хлоритом, биотитом и мусковитом.

Глинистые минералы преобладают в частицах почвы диаметром <0.002 мм. Они состоят из слоистых кристаллических, а также из аморфных алюмосиликатов. Вследствие своей слоистой структуры глинистые минералы образуют основную площадь почвенной поверхности (табл. 1).

Глинистые минералы могут содержать незначительное количество ТМ в качестве структурных компонентов, однако наибольшая роль в процессах, затрагивающих поведение ТМ в почвах, принадлежит сильной сорбционной способности этих минералов. Частицы глинистых минералов способны удерживать на поверхности катионы благодаря наличию отрицательного заряда, частично распределенного по всей кристаллической решетке, но в основном локализованного на поверхности. Заряд частиц глинистых минералов может быть как постоянным, так и зависящим от pH. Значительная часть заряда кристаллических решеток является постоянной (не зависящей от pH) и определяется изоморфным замещением атомов Si и Al, находящихся в центрах тетраэдров или октаэдров, катионами с более низкой валентностью.

Отрицательный заряд, не скомпенсированный в структуре минерала замещающим катионом, уравнивается катионами, притягиваемыми из почвенного раствора на поверхность глинистых частиц силами электростатического взаимодействия. Так как заряды, образующиеся в сетках алюмогидроксильных октаэдров, находятся на большем расстоянии от уравнивающего катиона, чем заряды, образующиеся при изоморфных замещениях в сетках кремнекислородных тетраэдров, то следует ожидать наличия на

* После доработки 02.04.97 г.

Таблица 1. Характеристика некоторых глинистых минералов

Минерал	Структура	Преобладающее изоморфное замещение	Дополнительное замещение	Емкость катионного обмена, мг-экв/100 г	Удельная поверхность, м ² /г
Каолинит	1 : 1	Отсутствует	Отсутствует	1–15	7–30
Галлуазит	1 : 1	»	»	1–15	30
Пирофиллит	1 : 1	»	»	1–15	Не опр.
Монтмориллонит	2 : 1	Al на Mg	Si на Al Al на Fe	80–150	700–800
Бейделлит	2 : 1	Si на Mg	Отсутствует	70–100	Не опр.
Сапонит	2 : 1	2Al на 3Mg	Si на Al	70–100	»
Вермикулит	2 : 1	Si на Al	Гидратация Mg между сетками	140–200	700–800
Иллит	2 : 1	Si на Al	Al на Mg	40–70	65–100
Хлорит	2 : 1	Si на Al	Гидратация Mg между сетками	30–40	35–40

поверхности глинистых частиц катионов, связанных с ними с разной силой [1-4,8]. Очевидно, величина заряда частиц глинистых минералов тем больше, чем большее число ионов кремния и алюминия подверглось изоморфному замещению. Для минералов, у которых изоморфное замещение отсутствует или выражено незначительно (в частности, у минералов группы каолинита), характерна незначительная величина заряда и, соответственно, пониженная способность закреплять на своей поверхности катионы металлов. У таких минералов происхождение заряда, являющегося в данном случае зависящим от pH, вызвано другими причинами.

Электрический заряд частиц глинистых минералов, зависящий от pH, а следовательно, от конкретных почвенных условий, обусловлен диссоциацией функциональных групп =SiOH и =AlOH по кислотному типу, а также поверхностными дефектами и изломами решетки кристаллов. Соотношение постоянного и зависящего от pH зарядов почвенных частиц может меняться в широких пределах в зависимости от свойств почвы.

Минералы группы монтмориллонита и, в меньшей степени, вермикулит, способны разбухать и сжиматься, меняя тем самым расстояние между соседними слоями. Поэтому в зависимости от конкретных почвенных условий, в частности от влажности почвы и состава почвенного раствора (размера присутствующих в нем катионов) еорбционная емкость таких минералов может быть различной.

Приведенные выше рассуждения касаются процессов, являющихся обратимыми и составляющими основы теории ионного обмена на поверхности почвенных коллоидных частиц. Исходя из них можно ожидать, что в реальных условиях, когда концентрация в почвенном растворе

таких катионов, как Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ может превышать концентрацию ионов ТМ на несколько порядков, поглощение последних будет ничтожно малым, если допустить, что фиксация катионов как макро-, так и микроэлементов происходит на одних и тех же реакционных центрах глинистых минералов.

Между тем, исследования показывают, что ТМ способны поглощаться почвенными компонентами в больших количествах, даже в присутствии в почвенном растворе высоких концентраций ионов кальция и других катионов, которые могут практически полностью занимать обменные позиции. Это явление получило название специфической сорбции [5, 6, 9, 12]. Несмотря на то, что поглощение ТМ в данном случае является необменным, все равно наблюдается хорошая корреляция между емкостью катионного обмена отдельных глинистых минералов и их способностью специфически сорбировать ионы ТМ из почвенного раствора. McLaren и Crawford [9] в частности отмечали, что в почве существует динамическое обратимое равновесие между ионами меди, находящимися в почвенном растворе, обменно поглощенными ППК и специфически сорбированными неорганическими почвенными компонентами.

Относительно механизмов специфического поглощения ионов ТМ глинистыми минералами нет единого мнения. Установлено, что как еорбционная емкость, так и энергия образующихся связей определяются природой сорбируемого иона, свойствами глинистых минералов, а также условиями эксперимента. Обращает на себя внимание тот факт, что эксперименты по изучению сорбционных свойств глинистых минералов, как и других отдельно взятых почвенных компонентов, обычно проводятся с использованием чистых веществ,

часто не принимается во внимание несоответствие свойств минералов, действительно присутствующих в почве, и их аналогов, взятых для эксперимента. Кроме того, частицы глинистых минералов в почве часто бывают покрыты пленками гидроксидов железа, гумуса или аморфных алюмосиликатов, которые сами по себе обладают поглощательной способностью в отношении ТМ [7].

Имеющиеся данные свидетельствуют, что минералы с кристаллической решеткой типа 2 : 1 сорбируют значительно больше ионов ТМ, чем минералы с решеткой типа 1:1. По-видимому, изоморфное замещение, отсутствующее в минералах, подобных каолиниту, оказывает влияние не только на емкость катионного обмена, но и на способность минерала к специфической сорбции.

Как показал McKenzie [10], к специфической сорбции в значительной степени способны катионы с радиусом < 0.085 нм. К их числу принадлежат Si^{2+} и Zn^{2+} . Сорбцию таких ионов можно объяснить их миграцией внутрь кристаллической решетки минерала к местам расположения октаэдрических и тетраэдрических зарядов.

Другая гипотеза объясняет механизм специфической сорбции наличием на поверхности кристаллической решетки глинистых минералов полостей, образованных атомами кислорода кремнекислородных тетраэдров (гексагональных пустот), которые могут быть заполнены катионами, близкими к ним по размерам, притягиваемыми отрицательным зарядом решетки [11]. В такие полости могут свободно проникать все дегидратированные катионы, радиус которых меньше 0.12 нм.

Wear и White [13] с помощью приближенных расчетов показали кристаллохимическую устойчивость структуры, образованной двумя противостоящими друг другу гексагональными кольцами кислородных атомов, принадлежащих соседним слоям глинистого минерала, при условии вхождения внутрь ее некоторых катионов, в том числе меди и цинка. В этом случае катион окружен 12 кислородными атомами и двумя гидроксильными группами и, следовательно, его координационное число равно 14 (некоторые авторы принимают его равным 12). Также отмечалось, что энергия взаимодействия катиона, помещенного в гексагональную полость с отрицательными зарядами решетки, зависит от местонахождения зарядов. Заряды тетраэдрического слоя, находящиеся минимум в 2 раза ближе к катиону в гексагональной плоскости, чем заряды октаэдрического слоя, взаимодействуют с катионом по крайней мере в 4 раза сильнее. В соответствии с этим наибольшая сорбция ТМ должна наблюдаться у вермикулитов, имеющих наибольшую степень замещения в тетраэдрическом слое. Менее интенсивная сорбция должна быть свойственна монтморилло-

нитам, у которых изоморфное замещение в большей степени происходит в октаэдрическом слое.

Оценка влияния отдельных почвенных компонентов (в частности, индивидуальных минералов) на способность почвы изменять подвижность ТМ при анализе реальных почвенных проб представляется весьма методически трудноосуществимым мероприятием. Определенные выводы можно сделать, исследуя взаимодействие ТМ с обособленными чистыми (природными или синтезированными) почвенными компонентами.

В наших исследованиях были использованы пробы минералов, отобранных из различных природных месторождений. Проведенный рентгенофрактометрический анализ подтвердил правильность их идентификации.

Для того, чтобы обеспечить сопоставимые условия взаимодействия ионов ТМ с минералами, а также для того, чтобы снизить до минимума влияние реакций ионного обмена на специфическую сорбцию, предварительно было проведено насыщение измельченных до размера частиц < 0.1 мм минералов кальцием из водного раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (0.1 М). После этого минералы высушивали, брали навески по 2 г, помещали их в центрифужные стаканы и добавляли по 20 мл растворов, содержащих медь и цинк в количествах 0.05, 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 и 10.0 мМ. Растворы готовили на фоне 0.5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. После кратковременного встряхивания и взаимодействия твердой фазы с раствором в течение суток пробы центрифугировали в течение 20 мин при 5000 об./мин. В надосадочной жидкости методом атомно-абсорбционной спектроскопии определяли равновесные концентрации меди и цинка. Количество поглощенных элементов находили по разности между исходными и равновесными концентрациями. Все эксперименты проводили в трех повторностях, приведенные ниже данные являются средними значениями.

Зависимости количества поглощенных меди и цинка от равновесной концентрации этих элементов в растворе приведены на рис. 1. По характеру кривых можно сделать вывод о том, что триоктаэдрические минералы - вермикулит, хлорит, и в несколько меньшей степени монтмориллонит и биотит - обладают сильной способностью к поглощению меди и цинка из растворов. Начальные участки кривых сорбции у этих минералов расположены почти под прямым углом к оси абсцисс, что свидетельствует об интенсивной сорбции меди. Действительно, при концентрациях меди в исходном растворе до 0.25 мМ включительно, вермикулит, хлорит и биотит поглощают ее практически полностью, а монтмориллонит — лишь немногим меньше.

В отличие от этих минералов на кривых сорбции меди диоктаэдрическими минералами - каолинитом и мусковитом - не наблюдается участка

с интенсивным поглощением. Эти минералы, по всей видимости, обладают слабой способностью к специфической сорбции меди. Об этом же свидетельствует и тот факт, что величины равновесных концентраций меди в экспериментах с этими минералами на порядок выше, чем у монтмориллонита, вермикулита, хлорита и биотита при одинаковых концентрациях меди в исходном растворе.

Наибольшая сорбция цинка наблюдается у монтмориллонита, вермикулита, хлорита и биотита, как и в случае меди. Каолинит поглощает цинк в наименьшей степени, мусковит занимает промежуточное положение.

Характер поглощения цинка минералами отличается от поглощения меди. На кривых сорбции цинка монтмориллонитом, вермикулитом, хлоритом и биотитом не наблюдается участка, расположенного под большим углом к оси абсцисс, зато такой прослеживается у мусковита. Это может свидетельствовать либо о различном сродстве меди и цинка к сорбционным центрам исследуемых минералов, либо о том, что изучаемые нами элементы взаимодействуют с разными по свойствам сорбционными центрами на поверхности минералов.

Для получения дополнительной информации из экспериментальных данных нами была предпринята попытка нахождения параметров уравнения сорбции Ленгмюра

$$\frac{C}{Q} = \frac{1}{Q_{\max}K} + \frac{1}{Q_{\max}}C,$$

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

На рис. 1 приведены также зависимости C/Q от C . Данные кривые могут быть графическим выражением уравнения (1), если зависимость C/Q от C является монотонно возрастающей. Видно, что начальные участки кривых поглощения меди монтмориллонитом, вермикулитом, хлоритом и биотитом не подчиняются уравнению сорбции Ленгмюра, так как имеет место убывание отношения C/Q при увеличении C .

Проведем математический анализ зависимости C/Q от C . Убывание функции может говорить о том, что при каком-либо значении равновесной концентрации элемента в растворе поглощается больше элемента, чем это происходило бы в случае соответствия поглощения элемента обычным представлениям о сорбции вещества на энергетически неоднородной поверхности. Согласно этим представлениям, сначала происходит взаимодействие сорбируемого вещества с наиболее реакционноспособными сорбционными центрами с образованием наиболее прочных связей. По мере

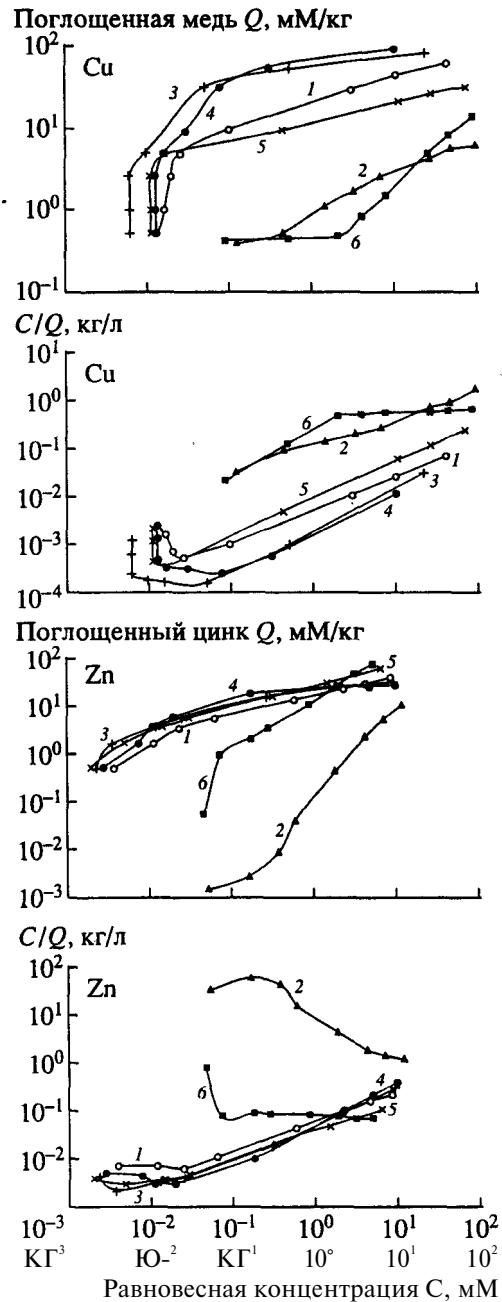


Рис. 1. Специфическая сорбция меди и цинка минералами. Минерал: 1 - монтмориллонит; 2 - каолинит; 3 - вермикулит; 4 - хлорит; 5 - биотит; 6 - мусковит.

заполнения таких сорбционных центров, в процесс сорбции включаются все более слабые центры, что должно находить отражение в выполаживании кривых, построенных в координатах $C-Q$ и соответственно к возрастанию функции в координатах $C/Q-C$. Отсюда можно сделать вывод о том, что 1) медь имеет очень большое сродство ко всем реакционным центрам на поверхности минеральных частиц; 2) сорбционных центров, способных поглощать медь, очень много, и при невысоких, концентрациях меди в исходных рас-

Таблица 2. Параметры уравнения Ленгмюра для специфической сорбции меди и цинка почвенными минералами

Минерал	Медь		Цинк	
	Q_{\max} , мМ/кг	K	Q_{\max} , мМ/кг	K
Монтмориллонит	42.50	4.65	41.67	1.33
Каолинит	6.25	0.13	Условия уравнения не выполняются	
Вермикулит	83.33	10.17	34.48	1.16
Хлорит	90.91	53.92	28.57	1.75
Биотит	31.25	3.20	66.67	0.88
Мусковит	66.67	0.03	Условия уравнения не выполняются	

творах она интенсивно поглощается всеми их типами, вне зависимости от прочности образующейся при этом связи. Лишь при дальнейшем увеличении концентрации меди в исходных растворах происходит относительное насыщение поверхности сорбента медью и дальнейшая сорбция происходит в соответствии с уравнением (1), что видно на рис. 1 по монотонному возрастанию конечных частей кривых.

Линии зависимостей C/Q от C для каолинита и мусковита лежат выше линий минералов, рассмотренных выше. Это говорит о том, что при одинаковых равновесных концентрациях меди каолинит и мусковит поглощают этот элемент в меньших количествах, чем другие исследованные нами минералы. Отсутствие убывающего участка свидетельствует о невысокой интенсивности поглощения меди этими минералами даже при низких концентрациях меди в исходных растворах.

Зависимости C/Q от C для цинка значительно отличаются от зависимостей C/Q от C для меди. Хотя линии монтмориллонита, вермикулита, хлорита и биотита по-прежнему расположены близко друг от друга, убывающий участок в их начале выражен очень слабо. Следовательно, специфическая сорбция цинка этими минералами идет менее интенсивно, чем специфическая сорбция меди.

Поглощение цинка каолинитом и мусковитом не подчиняются уравнению Ленгмюра при всех использованных уровнях концентрации цинка в исходных растворах, что видно по убыванию кривых на всем их протяжении. Хотя количество поглощенного этими минералами цинка, как и меди, невелико, можно сказать, что цинк поглощается каолинитом и мусковитом весьма интенсивно.

Для конечных участков кривых поглощения меди и цинка минералами были рассчитаны пара-

метры уравнения (1), которые приведены в табл. 2. Видно, что наибольшей сорбционной емкостью по отношению к меди и наибольшей силой удерживания обладают хлорит, вермикулит и в несколько меньшей степени монтмориллонит и биотит. Мусковит способен к сорбции большого количества меди, но прочность образующихся при этом связей мала. Каолинит удерживает наименьшее количество меди и прочность ее связи с данным минералом также мала. Цинк в наибольших количествах поглощается биотитом, монтмориллонитом, вермикулитом и хлоритом. Прочность образующихся связей цинка с исследованными минералами меньше, чем в случае меди.

Данные, приведенные в табл. 2, говорят о том, что строение исследованных минералов определяет их способность к специфической сорбции меди и цинка. Для сорбции меди наибольшее значение имеет, вероятно, изоморфное замещение Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрических слоях кристаллической решетки, расположенных близко к поверхности частиц минералов. Данный тип изоморфного замещения приводит к возникновению значительного отрицательного заряда на поверхности и в наибольшей степени характерен для вермикулитов, хлоритов, которые, по данным наших экспериментов, отличаются наибольшим сродством к меди.

Монтмориллониты и биотит характеризуются смешанным типом изоморфного замещения, кроме рассмотренного выше, в данных минералах часть ионов Al^{3+} в слоях алюмогидроксильных тетраэдров замещена ионами Mg^{2+} или Fe^{2+} . Электростатический заряд, возникающий при данном типе замещения, находится сравнительно глубоко от поверхности минеральных частиц, что приводит к тому, что значения максимальной сорбционной емкости и прочности связи меди с биотитом и мусковитом несколько меньше, чем с остальными исследованными минералами.

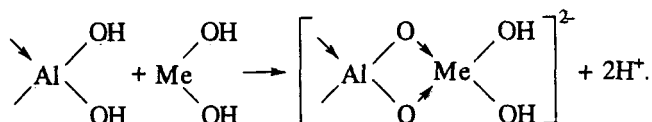
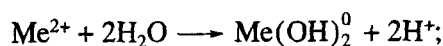
Помимо электростатического притяжения необходимо принимать во внимание и другие механизмы, приводящие к закреплению на поверхности минеральных частиц меди и цинка. Для триоктаэдрических минералов возможно замещение ионов Mg^{2+} или Fe^{2+} , расположенных на сколах, на ионы ТМ. Сравнение ионных радиусов меди, цинка, магния и железа позволяет допустить возможность таких реакций. Альтернативным механизмом может быть дотраивание октаэдрического слоя минералов за счет поглощения гидратированных ионов ТМ.

Для проверки этой гипотезы был проведен следующий эксперимент. Навески минералов массой 1 г обрабатывали 10 мл растворов, содержащих 5 мМ Си ИЛИ Zn на фоне 0.5 М $Ca(NO_3)_2$. После взбалтывания в течение 2-х ч суспензии

фильтровали. В фильтрах определяли значения рН, которые приведены в табл. 3. Также определяли рН исходных растворов.

По разности значений рН исходных и равновесных растворов видно, что взаимодействие меди и цинка с каолинитом, хлоритом и мусковитом происходит с уменьшением значений рН.

Можно предположить следующий механизм реакций. Ион ТМ образует растворимый гидроксокомплекс, который затем присоединяется к минеральной частице, достраивая октаэдрический слой. При этом в раствор выделяются ионы водорода, что и приводит к уменьшению величины рН



Каолинит, для которого изоморфные замещения не характерны, поглощает наименьшее количество меди из исследованных нами минералов. Поглощение цинка несколько отличается по своему характеру от поглощения меди. Обращает на себя внимание тот факт, что специфическая сорбция цинка каолинитом и мусковитом происходит очень интенсивно и не может быть описана уравнением Ленгмюра (1). Вероятно, цинк, в отличие от меди, обладает большим сродством к реакционным центрам диоктаэдрических минералов, расположенных на краях минеральных частиц по местам разрыва связей и не связанным с изоморфным замещением ионов в узлах кристаллических решеток. Таких центров немного, что приводит к высоким (по сравнению с экспериментами с остальными минералами) значениям равновесной концентрации цинка в растворах (см. рис. 1).

При исследовании сорбции ТМ отдельными почвенными компонентами большой интерес представляет изучение влияния присутствия одного элемента в растворе на поглощение твердой фазой другого элемента из этого же раствора. Состав почвенного раствора в реальных условиях очень сложный, и рассмотренные выше закономерности поглощения ТМ минеральными почвенными компонентами, без учета возможных конкурентных взаимоотношений между ионами ТМ за сорбционные места могут нарушаться (в том числе и при одновременном поступлении в почву в результате техногенного загрязнения нескольких элементов).

Для того, чтобы выяснить, какое влияние на специфическую сорбцию друг друга оказывают медь и цинк при их совместном присутствии в рас-

Таблица 3. Значения рН равновесных растворов при взаимодействии минералов с $\text{Si}(\text{Ж})_3\text{Zn}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Минерал	Обработка медью		Обработка цинком	
	рН	$\Delta\text{pH} = \text{pH} - \text{pH}_0$	рН	$\Delta\text{pH} = \text{pH} - \text{pH}_0$
Монтмориллонит	5.63	0.52	6.20	0.69
Каолинит	4.83	-0.28	5.39	-0.12
Вермикулит	5.14	0.03	5.95	0.44
Хлорит	5.02	-0.09	5.29	-0.22
Биотит	5.25	0.14	5.80	0.29
Мусковит	4.80	-0.31	4.58	-0.93
	<i>Исходный раствор (рН₀)</i>			
	5.11	-	5.51	

творе, были проведены эксперименты по сорбции меди и цинка из растворов, содержащих оба элемента в эквивалентных количествах в тех же концентрациях, что и в предыдущих экспериментах (от 0.05 до 10 мМ на фоне 0.5 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Дальнейшие действия по определению количества сорбированных в этих условиях меди и цинка проводили по описанной выше методике.

Зависимости поглощенных минералами меди и цинка от их концентрации в равновесном растворе приведены на рис. 2. Видно, что присутствие другого элемента вносит изменения в характер специфической сорбции минеральными почвенными компонентами как меди, так и цинка. Влияние одного элемента на поглощение другого проявляется прежде всего в снижении угла наклона начальных участков кривых сорбции почти всех минералов по сравнению с рис. 1. В условиях, когда количество свободных сорбционных центров велико по сравнению с количеством ионов меди и цинка, находящихся в растворе, сорбироваться будет тот ион, который находится ближе к реакционному центру. В нашем случае, медь и цинк стремятся занять одни и те же реакционные центры минералов, что снижает поглощение обоих элементов.

При более высоких концентрациях элементов в исходных растворах, превышающих количество доступных реакционных центров, механизм конкуренции другой. Преимущественно будут поглощаться ионы того элемента, который обладает большим сродством к поверхности сорбента. Поглощение другого элемента будет происходить в меньших количествах.

Очевидно, что достаточно сложное строение частиц исследованных нами минералов может приводить к существованию на их поверхности

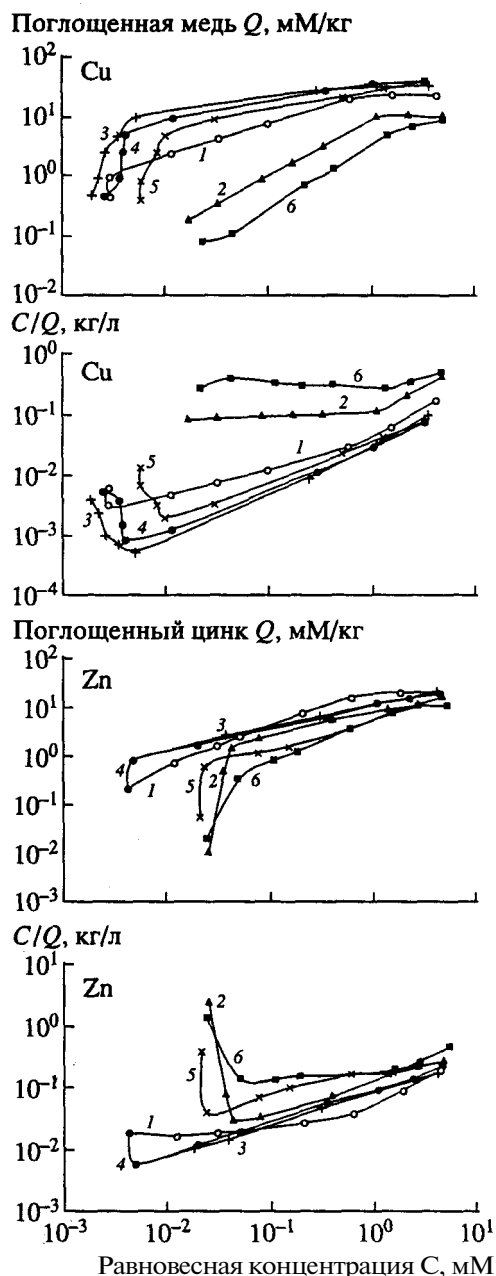


Рис 2. Специфическая сорбция минералами меди и цинка при их совместном присутствии в эквивалентных количествах. Минерал: 1 - монтмориллонит; 2 - каолинит; 3 - вермикулит; 4 - хлорит; 5 - биотит; 6 - мусковит.

центров не только с различной силой удерживающих сорбируемые ионы, но и обладающие различной селективностью по отношению к ионам разных элементов.

Оценить степень селективности можно по параметрам уравнения Ленгмюра, рассчитанным для конечных (линейных) участков кривых сорбции (рис. 2). В табл. 4 приведены величины b^* и K , соответствующие специфической сорбции ме-

ди и цинка в присутствии друг друга. Сравнивая эти данные с данными табл. 2, видим, что добавление цинка к меди увеличивает прочность связи ионов Cu^{2+} со всеми минералами, кроме хлорита. Сорбционная емкость по отношению к меди уменьшилась у всех минералов, кроме каолинита и биотита.

Влияние меди на сорбцию цинка проявляется в снижении прочности связи цинка с монтмориллонитом и, возможно, с каолинитом и мусковитом. Сорбционная емкость по отношению к цинку уменьшилась у всех минералов.

Если сгруппировать минералы по характеру изменения сорбционных параметров, то возможны три случая:

1. Увеличение прочности связи меди, уменьшение сорбционной емкости по отношению к меди; снижение прочности связи цинка, уменьшение сорбционной емкости по отношению к цинку - на поверхности минеральных частиц имеются реакционные центры двух видов: а) селективные преимущественно к меди и б) одинаково селективные по отношению к меди и к цинку (характерно для монтмориллонита).

2. Увеличение прочности связи меди, уменьшение сорбционной емкости по отношению к меди; увеличение прочности связи цинка, снижение сорбционной емкости по отношению к цинку - на поверхности минеральных частиц имеются реакционные центры трех видов: а) селективные преимущественно к меди, б) селективные преимущественно к цинку, в) одинаково селективные по отношению и к меди, и к цинку (характерно для вермикулита и биотита).

3. Снижение прочности связи меди, снижение сорбционной емкости по отношению к меди; увеличение прочности связи цинка, снижение сорбционной емкости по отношению к цинку - на поверхности минеральных частиц имеются реакционные центры двух видов: а) селективные преимущественно к цинку и б) одинаково селективные по отношению к меди и к цинку (характерно для хлорита).

Количественно оценить изменения в сорбции цинка в присутствии меди каолинитом и мусковитом трудно, так как специфическая сорбция цинка (в отсутствие меди) не подчиняется уравнению Ленгмюра. Тем не менее, сравнивая рис. 1 и 2, видим, что интенсивность поглощения цинка в присутствии меди ниже, чем без нее (соответственно меньше углы наклона кривых к оси абсцисс). Следовательно, можно предположить, что каолинит и мусковит, как и монтмориллонит, обладают двумя видами реакционных центров: а) селективными преимущественно к меди и б) одинаково селективными по отношению к меди и цинку.

Данная группировка минералов по видам реакционных центров весьма условна, так как учитывает только различия в характере поглощения

Таблица 4. Параметры уравнения Ленгмюра для специфической сорбции меди и цинка (при их совместном присутствии в эквивалентных количествах) почвенными минералами

Минерал	Медь		Цинк	
	Q_{\max} , мМ/кг	K	Q_{\max} , мМ/кг	K
Монтмориллонит	29.39	8.33	25.64	1.08
Каолинит	13.89	0.95	18.18	1.12
Вермикулит	34.48	21.32	22.73	2.00
Хлорит	41.67	9.45	20.00	2.27
Биотит	41.67	3.66	12.82	1.07
Мусковит	14.49	0.36	15.87	0.48

меди и цинка в отдельности и в присутствии друг друга. Тем не менее учет влияния одного ТМ на сорбцию почвой другого ТМ необходимо принимать во внимание, особенно при исследовании техногенного загрязнения почв и его токсического воздействия на растения и микроорганизмы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антипов-Каратаев И.Н., Кадер Г.М. О природе поглощения ионов почвами и глинами // Коллоид, журн. 1947. Т. 9. Вып. 3. С. 81.
2. Антипов-Каратаев И.Н., Кадер Г.М., Филиппова В.Н. О природе поглощения ионов почвами и глинами // Коллоид, журн. 1947. Т. 9. Вып. 5. С. 375.
3. Антипов-Каратаев И.Н., Кадер Г.М., Филиппова В.Н. О природе поглощения ионов почвами и глинами // Коллоид, журн. 1948. Т. 10. Вып. 2. С. 73.
4. Кокотов Ю.А. Некоторые вопросы теории изотермы ионного обмена // Радиоактивные изотопы в почвах и растениях. Л.: Колос. Ленингр. отд-ние, 1969. С. 5-14.
5. Birnham F.T., Page A.L., Sims L.R. Retention of Cu and Zn by H-montmorillonite // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1964. V. 28. P. 351-354.
6. Hodgson J.F. Cobalt reactions with montmorillonite // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1960. V. 24. P. 165-168.
7. Jenne E.A. Trace element sorption by sediments and soil-sites and processes // Molybdenum in the environment / Eds. Chappell W.R., Petersen K.K. N.Y.: Marcel Dekker, 1977. V. 2. 555 p.
8. Krishnamoorthy C., Overstreet R. An experimental evaluation of ion exchange relationships // Soil Sci. 1950. V. 69. № 1. P. 41.
9. McLaren R.G., Crawford D.W. Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper in soils // J. Soil Sci. 1973. V. 24. P. 443-452.
10. McKenzie R.M. Retention exchange ions by montmorillonite // Int. Clay Conf. Stockholm, 1963.
11. Page Y.B., Baver L.D. Ionic size in relation to fixations by colloidal clay // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1940. V. 4. № 2. P. 150.
12. Tiller K.G. The interactions of some heavy metal cations and silicic acid at low concentrations in the presence of clays // Trans. 9th Int. Soil. Sci. Congr. Part 2. Adelaide, 1968. P. 567.
13. Wear J.I., White J.L. Potassium fixation in clay minerals as related to crystal structure // Soil Sci. 1951. V. 71. № 1. P. 1.

Specific Adsorption of Copper and Zinc by Some Soil Minerals

D. V. Ladonin

Specific adsorption of copper and zinc by some mineral soil constituents has been studied. The parameters of the Langmuir adsorption equations were determined. Trioctahedral montmorillonite, vermiculite, chlorite, and biotite exhibited the highest affinity for copper and zinc. Dioctahedral minerals (kaolinite and muscovite) are characterized by a significantly lower adsorbing capacity and by strong bonding to sorbed ions. Experiments on the adsorption of copper and zinc by minerals revealed the reaction sites of different selectivities for copper and zinc at the surface of mineral particles.