

ХИМИЯ

ПОЧВ

УДК 631.416.848

КОЭФФИЦИЕНТЫ АССОЦИИИ И АКТИВНОСТЬ ИОНОВ КАДМИЯ И СВИНЦА В ПОЧВЕННЫХ РАСТВОРАХ

© 2009 г. А. П. Ендовицкий, В. П. Калиниченко, В. Б. Ильин, А. А. Иваненко

*Донской государственный аграрный университет,
346493, п. Персиановский Октябрьского р-на Ростовской обл.*

e-mail: instit03@mail.ru

Поступила в редакцию 05.10.2007 г.

Приведены термодинамические расчеты содержания соединений Pb и Cd в почвенных растворах и водных вытяжках из образцов лугово-степного и лугового солонцов Ростовской обл., исходя из заданных аналитических концентраций 3 и 5 мкг/л для Pb и Cd соответственно. Исследованные солонцы характеризуются высоким содержанием карбонатов и высокой щелочностью. Показано, что в результате ассоциации Pb и Cd с карбонатными и другими анионами и образования гидроксокомплексов $CdOH^+$ и $PbOH^+$ активность Pb^{2+} и Cd^{2+} во много раз ниже общей концентрации этих металлов в растворе, что является одной из причин низкого поступления этих ионов в растения на карбонатных почвах.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводятся многочисленные эксперименты по изучению воздействия загрязняющих веществ на почву и растительность [2,9,23,29]. Исследуется реакция культурных и природных растений на различные дозы и формы тяжелых металлов (ТМ), а также на мелиоративные и агротехнические мероприятия.

Количественная оценка и прогнозирование поглощения ТМ растениями возможны путем математического моделирования системы почвенный раствор - растение с использованием физико-химических и термодинамических закономерностей [6,24].

К числу наиболее токсичных загрязнителей относятся кадмий и свинец. В загрязненных районах концентрация Cd^{2+} в водах может достигать десятков микрограмм на 1л [15,21], в то время как в незагрязненных его содержание менее 1 мкг/л. В водах Cd присутствует в растворенном виде (сульфат, хлорид, нитрат) и во взвешенном состоянии в составе органо-минеральных комплексов.

Содержание Pb в незагрязненных водах колеблется от десятых до нескольких микрограммов в 1 л [22]. В случае достаточного количества растворенного CO_2 и значения pH около 8.0 концентрация растворенного свинца, как правило, не превышает 10 мкг/л [30].

Известкование и повышение pH значительно снижают содержание ТМ в растениях [18]. Так, при увеличении pH от 4 до 7 поступление Cd в растения снижается в пять раз [15]. Причина может заключаться либо в образовании осадка $CdCO_3$, либо в накоплении в растворе гидроксокомплексов $CdOH^+$ и $Cd(OH)_2$, либо в уменьшении активности свободных

ионов Cd^{2+} за счет частичного их связывания в ионные пары.

Аналогичные предположения можно сделать и в отношении ионов Pb^{2+} . Различными авторами установлено низкое поступление свинца в растения на карбонатных почвах [14,30], несмотря на повышенное содержание его в почвенном растворе.

Цель работы заключалась в определении термодинамического состояния ионов кадмия и свинца в щелочных почвенных растворах и водных вытяжках, характеризующихся высокой карбонатностью, активности их свободных форм и влияния некоторых факторов на величину этой активности.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Исходные данные для исследования взяты из опубликованной ранее работы [16]. Лугово-степной (разр. 54) и луговой (разр. 81) солонцы расположены в зоне каштановых почв юго-востока Ростовской обл. и занимают 15-25% площади опытного участка. Почвообразующими породами солонцов являются карбонатно-сульфатные полиминеральные буровато-палевые и желтоватые лёссовидные суглинки и глины. Лёссовидная фракция составляет 35%, породы засолены с глубины 1-2 м. Поглощающий комплекс этих солонцов содержит 45% обменного кальция, 35% обменного магния и 15% обменного натрия от суммы поглощенных катионов. Содержание гумуса: в гор. А - 2.16, в гор. В1 - 1.88, в гор. В2 - 1.35%. Солонцы характеризуются содо-хлоридно-сульфатным типом засоления.

Выбор этих образцов объясняется довольно значительным содержанием в них карбонатных ионов и щелочной реакцией среды (pH 8.84-9.20). Иссле-

довались естественные почвенные растворы (ПР), полученные вытеснением этиловым спиртом по методике Комаровой [11], а также водные вытяжки (ВВ) из этих же образцов, полученные по общепринятой методике при соотношении почва: вода 1 : 5 [3]. Прозрачные фильтраты сразу же подвергались химическому анализу на содержание главных ионов [3, 22] при пятикратной повторности определений.

Равновесный состав форм нахождения главных ионов в растворах рассчитывался для температуры 25°C по программе "ION", являющейся составной частью более общей программы Ендовицкого, Гаврилова, Минкина "PROTON", принятой в ОФАП Госкомгидромета СССР [5]. В основу расчетов с применением метода ионных пар (МИП) положены закон сохранения начальной концентрации и закон действующих масс в равновесных системах [25]. Расчет равновесных концентраций главных ионов выполнялся по уравнениям материального баланса:

$$Ca^{2+} = [Ca^{2+}] \{ 1 + [CO_3^{2-}](K_{CaCO_3})^{-1} + [HCO_3^-](K_{CaHCO_3})^{-1} + [SO_4^{2-}](K_{CaSO_4})^{-1} \}; \quad (1)$$

$$Mg^{2+} = [Mg^{2+}] \{ 1 + [CO_3^{2-}](K_{MgCO_3})^{-1} + [HCO_3^-](K_{MgHCO_3})^{-1} + [SO_4^{2-}](K_{MgSO_4})^{-1} \}; \quad (2)$$

$$Na^+ = [Na^+] \{ 1 + [CO_3^{2-}](K_{NaCO_3})^{-1} + [SO_4^{2-}](K_{NaSO_4})^{-1} \}; \quad (3)$$

$$CO_3^{2-} = [CO_3^{2-}] \{ 1 + [Ca^{2+}](K_{CaCO_3})^{-1} + [Mg^{2+}](K_{MgCO_3})^{-1} + [Na^+](K_{NaCO_3})^{-1} \}; \quad (4)$$

$$HCO_3^- = [HCO_3^-] \{ 1 + [Ca^{2+}](K_{CaCO_3})^{-1} + [Mg^{2+}](K_{MgHCO_3})^{-1} \}; \quad (5)$$

$$SO_4^{2-} = [SO_4^{2-}] \{ 1 + [Ca^{2+}](K_{CaCO_3})^{-1} + [Mg^{2+}](K_{MgSO_4})^{-1} + [Na^+](K_{NaSO_4})^{-1} \}. \quad (6)$$

Концентрационные константы нестойкости ассоциатов K определяли путем пересчета термодинамических значений K^0 по уравнению Девиса для констант [4]:

$$pK = pK^0 - \Delta Z^2 A \left(\frac{\sqrt{\mu^*}}{1 + \sqrt{\mu^*}} - 0.2\mu^* \right). \quad (7)$$

Значения pK^0 брали по Бьерраму [27]:

$$pK_{CaCO_3}^0 = 3.2; pK_{CaHCO_3}^0 = 1.26; pK_{CaSO_4}^0 = 2.31;$$

$$pK_{MgCO_3}^0 = 3.4; pK_{MgHCO_3}^0 = 1.16; pK_{MgSO_4}^0 = 2.36;$$

$$pK_{NaCO_3}^0 = 1.27; pK_{NaSO_4}^0 = 0.72.$$

Эффективная ионная сила раствора μ^* рассчитывалась по равновесным концентрациям форм существования ионов. Система уравнений (1)–(6) решалась методом итераций.

С учетом равновесных концентраций свободных анионов $[CO_3^{2-}]$, $[HCO_3^-]$, $[SO_4^{2-}]$, $[Cl^-]$ и $[OH^-]$ рассчитывалось содержание форм существования растворенного кадмия в почвенных растворах и водных вытяжках по уравнению материального баланса:

$$Cd^{2+} = [Cd^{2+}] \{ 1 + [CO_3^{2-}](K_{CdCO_3})^{-1} + [HCO_3^-](K_{CdHCO_3})^{-1} + [SO_4^{2-}](K_{CdSO_4})^{-1} + [Cl^-](K_{CdCl})^{-1} + [OH^-](K_{CdOH})^{-1} \}. \quad (8)$$

Для хлор-иона в качестве равновесной применяли аналитическую концентрацию, ввиду очень малой устойчивости его ассоциатов с главными компонентами.

Термодинамические величины констант $pK_{CdSO_4}^0 = 2.11$; $pK_{CdCl}^0 = 2.05$; $pK_{CdOH}^0 = 6.08$ даны в справочнике [13], а $pK_{CdCO_3}^0 = 4.23$; $pK_{CdHCO_3}^0 = 2.261$, определенны нами по данным монографии Спозитто [24].

В результате, после соответствующих преобразований получены расчетные уравнения. Для естественных почвенных растворов:

Образец ПР-54 (5–14 см)

$$Cd^{2+} = [Cd^{2+}] \{ 1 + [CO_3^{2-}]/(57.178 \times 10^{-5}) + [HCO_3^-]/(17.141 \times 10^{-3}) + [SO_4^{2-}]/(75.801 \times 10^{-3}) + [Cl^-]/(27.853 \times 10^{-3}) + [OH^-]/(25.994 \times 10^{-7}) \}, \quad (9)$$

образец ПР-81 (0–19 см)

$$Cd^{2+} = [Cd^{2+}] \{ 1 + [CO_3^{2-}]/(31.519 \times 10^{-5}) + [HCO_3^-]/(12.726 \times 10^{-3}) + [SO_4^{2-}]/(41.785 \times 10^{-3}) + [Cl^-]/(20.680 \times 10^{-3}) + [OH^-]/(19.299 \times 10^{-7}) \}, \quad (10)$$

образец ПР-81 (40–50 см)

$$Cd^{2+} = [Cd^{2+}] \{ 1 + [CO_3^{2-}]/(54.092 \times 10^{-5}) + [HCO_3^-]/(16.672 \times 10^{-3}) + [SO_4^{2-}]/(71.710 \times 10^{-3}) + [Cl^-]/(27.091 \times 10^{-3}) + [OH^-]/(25.283 \times 10^{-7}) \}. \quad (11)$$

Для водных вытяжек:

образец ВВ-81 (0–19 см)

$$\begin{aligned} \text{Cd}^{2+} = [\text{Cd}^{2+}] \{ & 1 + [\text{CO}_3^{2-}]/(10.829 \times 10^{-5}) + \\ & + [\text{HCO}_3^-]/(7.459 \times 10^{-3}) + [\text{SO}_4^{2-}] / \\ & / (14.356 \times 10^{-3}) + [\text{Cl}^-]/(12.122 \times 10^{-3}) + \\ & + [\text{OH}^-]/(11.312 \times 10^{-7}) \}, \end{aligned} \quad (12)$$

образец ВВ-81 (40–50 см)

$$\begin{aligned} \text{Cd}^{2+} = [\text{Cd}^{2+}] \{ & 1 + [\text{CO}_3^{2-}]/(12.862 \times 10^{-5}) + \\ & + [\text{HCO}_3^-]/(8.129 \times 10^{-3}) + [\text{SO}_4^{2-}] / \\ & / (17.051 \times 10^{-3}) + [\text{Cl}^-]/(13.210 \times 10^{-3}) + \\ & + [\text{OH}^-]/(12.328 \times 10^{-7}) \}. \end{aligned} \quad (13)$$

Поскольку величины мольных долей форм нахождения ТМ в почвенном растворе не зависят от его аналитической (суммарной) концентрации, для кадмия приняли аналитическую концентрацию равной 3 мкг/л (2.669×10^{-8} моль/л). Мольные доли форм нахождения ТМ в растворе являются универсальной характеристикой его термодинамического состояния, так как по их величинам легко вычислить равновесные концентрации этих форм для любого аналитического содержания этого металла в данном почвенном растворе.

Максимально возможное содержание Cd^{2+} в насыщенных им почвенных растворах рассчитывалось по константам равновесия “кристаллизация–растворение” для $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ($\text{PK}_{\text{Cd}(\text{OH})_2}^0 = 2.188 \times 10^{-14}$ [28]) и CdCO_3 ($\text{PK}_{\text{CdCO}_3}^0 = 1.0 \times 10^{-12}$ [13]). Выбор этих веществ обусловлен тем, что на карбонатных почвах с щелочной реакцией почвенного раствора наблюдается низкое поступление ТМ в растения [15, 18, 30].

Расчет состояния свинца в растворах выполнялся по уравнению материального баланса для растворенного свинца:

$$\begin{aligned} \text{Pb}^{2+} = [\text{Pb}^{2+}] \{ & 1 + [\text{CO}_3^{2-}](\text{K}_{\text{PbCO}_3})^{-1} + \\ & + [\text{CO}_3^{2-}]^2(\text{K}_{\text{Pb}(\text{CO}_3)_2})^{-1} + [\text{HCO}_3^-](\text{K}_{\text{PbHCO}_3})^{-1} + \\ & + [\text{SO}_4^{2-}](\text{K}_{\text{PbSO}_4})^{-1} + [\text{Cl}^-]^2(\text{K}_{\text{PbCl}_2})^{-1} + \\ & + [\text{OH}^-](\text{K}_{\text{PbOH}})^{-1} + [\text{OH}^-]^2(\text{K}_{\text{Pb}(\text{OH})_2})^{-1} \}. \end{aligned} \quad (14)$$

Термодинамические константы нестойкости PbCO_3^0 , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, и PbHCO_3^+ рассчитаны по данным монографии Спозито [24]: $\text{PK}_{\text{PbCO}_3}^0 = 6.49$; $\text{PK}_{\text{Pb}(\text{CO}_3)_2}^0 = 9.30$; $\text{PK}_{\text{PbHCO}_3}^0 = 3.22$. Эти величины хорошо согласуются с данными других авторов [26].

Значения остальных констант нестойкости взяты из справочника [13]: $\text{PK}_{\text{PbSO}_4}^0 = 2.62$; $\text{PK}_{\text{PbCl}}^0 = 1.62$; $\text{PK}_{\text{PbCl}_2}^0 = 2.44$; $\text{PK}_{\text{PbOH}}^0 = 7.52$ и $\text{PK}_{\text{Pb}(\text{OH})_2}^0 = 10.54$.

Определив величины концентрационных констант нестойкости ассоциатов Pb^{2+} , получили расчетные уравнения для естественных почвенных растворов:

образец ПР-54 (5–14 см)

$$\begin{aligned} \text{Pb}^{2+} = [\text{Pb}^{2+}] \{ & 1 + [\text{CO}_3^{2-}]/(26.568 \times 10^{-7}) + \\ & + [\text{CO}_3^{2-}]^2/(41.149 \times 10^{-10}) + [\text{HCO}_3^-]/ \\ & / (17.266 \times 10^{-4}) + [\text{SO}_4^{2-}]/(19.704 \times 10^{-3}) + \\ & + [\text{Cl}^-]/(6.877 \times 10^{-2}) + [\text{Cl}^-]^2/(17.639 \times 10^{-3}) + \\ & + [\text{OH}^-]/(8.653 \times 10^{-8}) + \\ & + [\text{OH}^-]^2/(14.010 \times 10^{-11}) \}, \end{aligned} \quad (15)$$

образец ПР-81 (0–19 см)

$$\begin{aligned} \text{Pb}^{2+} = [\text{Pb}^{2+}] \{ & 1 + [\text{CO}_3^{2-}]/(12.96 \times 10^{-7}) + \\ & + [\text{CO}_3^{2-}]^2/(20.05 \times 10^{-10}) + [\text{HCO}_3^-]/ \\ & / (12.06 \times 10^{-4}) + [\text{SO}_4^{2-}]/(9.60 \times 10^{-3}) + \\ & + [\text{Cl}^-]/(4.80 \times 10^{-2}) + [\text{Cl}^-]^2/(10.26 \times 10^{-3}) + \\ & + [\text{OH}^-]/(6.04 \times 10^{-8}) + \\ & + [\text{OH}^-]^2/(2.884 \times 10^{-11}) \}, \end{aligned} \quad (16)$$

образец ПР-81 (40–50 см)

$$\begin{aligned} \text{Pb}^{2+} = [\text{Pb}^{2+}] \{ & 1 + [\text{CO}_3^{2-}]/(25.00 \times 10^{-7}) + \\ & + [\text{CO}_3^{2-}]^2/(38.67 \times 10^{-10}) + [\text{HCO}_3^-]/ \\ & / (16.75 \times 10^{-4}) + [\text{SO}_4^{2-}]/(18.52 \times 10^{-3}) + \\ & + [\text{Cl}^-]/(6.67 \times 10^{-2}) + [\text{Cl}^-]^2/(16.79 \times 10^{-3}) + \\ & + [\text{OH}^-]/(8.39 \times 10^{-8}) + \\ & + [\text{OH}^-]^2/(13.34 \times 10^{-11}) \}. \end{aligned} \quad (17)$$

Для водных вытяжек:
образец ВВ-81 (0–19 см)

$$\begin{aligned} \text{Pb}^{2+} = [\text{Pb}^{2+}] \{ & 1 + [\text{CO}_3^{2-}]/(5.89 \times 10^{-7}) + \\ & + [\text{CO}_3^{2-}]^2/(9.12 \times 10^{-10}) + [\text{HCO}_3^-]/ \\ & / (8.13 \times 10^{-4}) + [\text{SO}_4^{2-}]/(4.36 \times 10^{-3}) + \\ & + [\text{Cl}^-]/(3.24 \times 10^{-2}) + [\text{Cl}^-]^2/(5.68 \times 10^{-3}) + \\ & + [\text{OH}^-]/(4.07 \times 10^{-8}) + [\text{OH}^-]^2/(4.52 \times 10^{-11}) \}, \end{aligned} \quad (18)$$

Таблица 1. Аналитический состав естественных почвенных растворов (ПР) и водных вытяжек (ВВ) солонцовых почв [16], $\times 10^{-3}$ моль/л

№ образца	Глубина, см	pH	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
ПР-54	5–14	9.02 ± 0.01	6.165 ± 0.005	14.360 ± 0.005	60.210 ± 0.035	0.98 ± 0.02	8.64 ± 0.01	29.720 ± 0.005	31.22 ± 0.01
ПР-81	0–19	9.20 ± 0.01	2.525 ± 0.005	5.280 ± 0.005	34.22 ± 0.03	1.300 ± 0.015	9.450 ± 0.005	5.150 ± 0.005	27.480 ± 0.015
ПР-81	40–50	9.10 ± 0.01	6.240 ± 0.003	10.1 ± 0.01	83.39 ± 0.03	1.94 ± 0.01	15.74 ± 0.01	10.170 ± 0.015	76.27 ± 0.02
ВВ-81	0–19	8.84 ± 0.02	0.320 ± 0.005	0.140 ± 0.003	3.30 ± 0.02	0.100 ± 0.006	2.44 ± 0.01	0.54 ± 0.02	0.50 ± 0.01
ВВ-81	40–50	9.17 ± 0.01	0.64 ± 0.01	0.20 ± 0.01	5.88 ± 0.01	0.280 ± 0.005	3.880 ± 0.005	0.75 ± 0.01	1.62 ± 0.02

образец ВВ-81 (40–50 см)

$$\begin{aligned}
 \text{Pb}^{2+} = & [\text{Pb}^{2+}] \{ 1 + [\text{CO}_3^{2-}] / (6.93 \times 10^{-7}) + \\
 & + [\text{CO}_3^{2-}]^2 / (10.72 \times 10^{-10}) + [\text{HCO}_3^-] / \\
 & / (8.82 \times 10^{-4}) + [\text{SO}_4^{2-}] / (5.13 \times 10^{-3}) + \\
 & + [\text{Cl}^-] / (3.51 \times 10^{-2}) + [\text{Cl}^-]^2 / (6.42 \times 10^{-3}) + \\
 & + [\text{OH}^-] / (4.42 \times 10^{-8}) + \\
 & + [\text{OH}^-]^2 / (5.10 \times 10^{-11}) \}.
 \end{aligned}
 \quad (19)$$

Мольные доли форм нахождения растворенного свинца от его аналитической концентрации определяются с применением уравнений (15)–(19). В качестве аналитической принята концентрация для Pb²⁺ 5 мкг/л (2.413×10^{-8} моль/л), наблюдаемая в слабозагрязненных водах [22].

Для определения максимально возможного содержания свинца в исследуемых почвенных растворах взяты его соединения с главными анионами, имеющие наименьшие термодинамические величины произведений растворимости и, следовательно, переходящие в твердую фазу в первую очередь. К таким соединениям относятся: Pb(OH)₂ (рПР⁰ = 15.3 [30]), PbCO₃ (рПР⁰ = 13.13 [31]) и PbОНСl (рПР⁰ = 13.34 [12]).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные анализа проб естественных почвенных растворов различных подтипов солонцов и водных вытяжек из них (табл. 1) показывают, что все они имеют щелочную реакцию (рН 8.84–9.20) и аналитически определяемые концентрации карбонатных ионов. По этим показателям они схожи с карбонатными почвами, обладающими значительной буферностью по отношению к переходу избыточных доз ТМ из почвы в растения [8, 18, 19].

Естественные растворы верхних слоев почвы имеют относительно низкую концентрацию солей (сумма ионов от 3.14 до 7.14 г/кг), что позволяет отнести их к классу солоноватых. В водных вытяжках концентрация солей значительно ниже (0.32–

0.55 г/кг). По уровню минерализации они относятся к классу пресных. Соотношение между концентрациями сульфат- и хлорид-ионов (моль экв/л) в растворе лугово-степного солонца больше единицы (класс сульфатных вод), напротив, в растворах лугового солонца – меньше единицы (класс хлоридных вод).

Отношение эквивалентных концентраций катионов натрия, кальция и магния показывает, что для естественных растворов характерен порядок $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ (натриевая группа вод), а для водных вод вытяжек – $\text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. При этом отношение $\text{Na}^+ / (\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+})$ в естественных растворах находится в пределах 1.47–2.53, а $\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$ от 1.63 до 2.33. Значения последнего соотношения не относятся к разряду редких. В работе Панина [20] отмечается, что в солонцах отношение $\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$ часто больше единицы. В водных вытяжках отношение $\text{Mg}^{2+} / \text{Ca}^{2+}$ меньше единицы (0.31–0.44).

Все три пробы естественных растворов характеризуются соотношением $\text{HCO}_3^- < (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}) < (\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-})$, согласно которому они относятся ко II типу вод.

Таким образом, растворы образцов ПР-54 (5–14 см) и ПР-81 (0–19 см) относятся к сульфатно-натриевым, а ПР-81 (40–50 см) – к хлоридно-натриевым водам и, согласно классификации Алекина [30], имеют индексы S_{II}^{Na} и Cl_{II}^{Na} соответственно. Водные же вытяжки ВВ-81 (0–19 см) и ВВ-81 (40–50 см) относятся к гидрокарбонатно-натриевым водам и имеют индекс C_I^{Na} .

Термодинамические свойства почвенных растворов определяются, прежде всего, ассоциацией их главных ионов. Ассоциация ионов значительно уменьшает концентрацию их свободных форм [17]. Равновесные концентрации форм существования главных ионов в растворах, полученные при решении системы уравнений (1)–(6), даны в табл. 2.

В зависимости от концентраций и ионной силы почвенного раствора в ассоциаты связано (%): 24.6–36.9 Ca²⁺; 27.1–39.6 Mg²⁺; 1.1–3.7 Na⁺; 6.0–6.3 HCO₃⁻;

Таблица 2. Равновесные концентрации форм свободных ионов в почвенных растворах, $\times 10^{-3}$ моль/л

№ образца	Глубина, см	Эффективная ионная сила, μ^*	[Ca ²⁺]	[Mg ²⁺]	[Na ⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[SO ₄ ²⁻]	[Cl ⁻]	[OH ⁻]
ПР-54	5-14	0.1172	3.892	8.668	57.971	0.211	8.098	20.827	31.22	1.403
ПР-81	0-19	0.0555	1.898	3.780	33.839	0.359	9.098	3.924	27.48	1.972
ПР-81	40-50	0.1270	4.705	7.421	82.142	0.442	14.792	7.078	76.27	1.676
ВВ-81	0-19	0.0051	0.278	0.118	3.290	0.069	2.428	0.510	0.50	0.753
ВВ-81	40-50	0.0088	0.517	0.153	5.853	0.172	3.850	0.691	1.62	1.645

Таблица 3. Коэффициенты ассоциации и равновесные концентрации форм существования Cd²⁺ в почвенных растворах для Cd_{ан.}²⁺ = 2.669 $\times 10^{-8}$ моль/л (3 мкг/л)

№ образца	Глубина, см	Коэффициент ассоциации, k _{ас} (Cd)	Равновесные концентрации форм существования Cd ²⁺ , $\times 10^{-8}$ моль/л						Мольная доля свободного Cd ²⁺ , %
			[Cd ²⁺]	[CdCO ₃ ⁰]	[CdHCO ₃ ⁺]	[CdSO ₄ ⁰]	[CdCl ⁺]	[CdOH ⁺]	
ПР-54	5-14	7.634	0.3091	0.1141	0.1460	0.0849	0.3464	1.6683	11.58
ПР-81	0-19	10.178	0.2388	0.2719	0.1707	0.0224	0.3173	1.6479	8.95
ПР-81	40-50	9.091	0.2645	0.2161	0.2347	0.0261	0.7447	1.1828	9.91
ВВ-81	0-19	5.532	0.4086	0.2603	0.1330	0.0145	0.0169	1.8356	15.31
ВВ-81	40-50	10.974	0.2229	0.2980	0.1055	0.0090	0.0273	2.0062	8.35

23.8–30.4 SO₄²⁻. Особенно сильно связываются в ионные пары ионы CO₃²⁻, у которых мольная доля ассоциированной формы ν составляет 72.4–78.5%.

В водных вытяжках, характеризующихся гораздо меньшей минерализацией, мольные доли связанной формы ионов существенно ниже (%): 13.1–19.2 Ca²⁺; 15.7–23.5 Mg²⁺; 0.30–0.46 Na⁺; 31.0–38.6 CO₃²⁻; 0.49–0.77 HCO₃⁻; 5.6–7.9 SO₄²⁻.

В общем, мольные доли ассоциированных форм главных ионов в почвенных растворах уменьшаются в следующем порядке:

$$\nu_{\text{CO}_3} \gg \begin{cases} \nu_{\text{Mg}} > \nu_{\text{Ca}} > \nu_{\text{SO}_4} \\ \nu_{\text{SO}_4} > \nu_{\text{Mg}} > \nu_{\text{Ca}} \end{cases} \gg \nu_{\text{HCO}_3} > \nu_{\text{Na}}, \quad (20)$$

а в водных вытяжках –

$$\nu_{\text{CO}_3} \gg \nu_{\text{Mg}} > \nu_{\text{Ca}} > \nu_{\text{SO}_4} \gg \nu_{\text{HCO}_3} > \nu_{\text{Na}}. \quad (21)$$

В природных водах со значительной минерализацией большая часть тяжелых металлов связывается в ассоциаты и гидроксокомплексы [24]. Степень связывания зависит от величин констант нестойкости соединения и от концентраций главных анионов (8), (14). Она может характеризоваться ко-

эффициентом ассоциации тяжелого металла, величина которого определяется формулой

$$k_{as(TM)} = \sum_{i=1}^n [An_i] (K_{TMAn_i})^{-1}. \quad (22)$$

В нашем исследовании коэффициенты ассоциации кадмия и свинца рассчитывались по уравнениям:

$$k_{as(Cd)} = [\text{CO}_3^{2-}] (K_{\text{CdCO}_3})^{-1} + [\text{HCO}_3^-] (K_{\text{CdHCO}_3})^{-1} + [\text{SO}_4^{2-}] (K_{\text{CdSO}_4})^{-1} + [\text{Cl}^-] (K_{\text{CdCl}})^{-1} + [\text{OH}^-] (K_{\text{CdOH}})^{-1}; \quad (23)$$

$$k_{as(Pb)} = [\text{CO}_3^{2-}] (K_{\text{PbCO}_3})^{-1} + [\text{CO}_3^{2-}]^2 (K_{\text{Pb}(\text{CO}_3)_2})^{-1} + [\text{HCO}_3^-] (K_{\text{PbHCO}_3})^{-1} + [\text{SO}_4^{2-}] (K_{\text{PbSO}_4})^{-1} + [\text{Cl}^-] (K_{\text{PbCl}})^{-1} + [\text{Cl}^-]^2 (K_{\text{PbCl}_2})^{-1} + [\text{OH}^-] (K_{\text{PbOH}})^{-1} + [\text{OH}^-]^2 (K_{\text{Pb}(\text{OH})_2})^{-1}. \quad (24)$$

С помощью коэффициентов ассоциации определены мольные доли и равновесные концентрации

Таблица 4. Коэффициенты ассоциации и равновесные концентрации форм существования Pb^{2+} в почвенных растворах для $Pb_{ан.}^{2+} = 2.413 \times 10^{-8}$ моль/л (5 мкг/л)

№ образца	Глубина, см	Коэффициент ассоциации, $k_{ас}(Pb)$	Равновесные концентрации форм существования Pb^{2+} , $\times 10^{-8}$ моль/л								Мольная доля свободного Pb^{2+} , %
			$[Pb^{2+}]$	$[PbCO_3^0]$	$[Pb(CO_3)_2^2]$	$[PbHCO_3^+]$	$[PbSO_4^0]$	$[PbCl^+]$	$[PbOH^+]$	$[Pb(OH)_2^0]$	
ПР-54	5-14	260.437	0.00923	0.7366	0.0999	0.0434	0.0098	0.0042	1.4965	0.0130	0.38
ПР-81	0-19	669.278	0.0036	1.0020	0.2325	0.0273	0.0015	0.0021	1.1283	0.0157	0.15
ПР-81	40-50	429.893	0.0056	0.9816	0.2805	0.0490	0.0021	0.0063	1.0751	0.0110	0.23
ВВ-81	0-19	308.359	0.0078	0.9093	0.0406	0.0232	0.0009	0.0001	1.4218	0.0096	0.32
ВВ-81	40-50	651.162	0.0037	0.9146	0.1017	0.0161	0.0005	0.0002	1.3573	0.0191	0.15

свободных и ассоциированных форм кадмия и свинца в растворах (табл. 3 и 4):

$$v_{Cd} = 100 / (1 + k_{ас}(Cd)), \%; v_{Cd(ас)} = 100 - v_{Cd}, \%; \quad (25)$$

$$v_{Pb} = 100 / (1 + k_{ас}(Pb)), \%; v_{Pb(ас)} = 100 - v_{Pb}, \%. \quad (26)$$

Из полученных данных следует, что за счет высокой карбонатности и щелочности в почвенных растворах 99.6–99.85% ионов свинца связано в ассоциаты и гидроксокомплексы. В водных вытяжках мольная доля ассоциированных форм Pb^{2+} практически такая же (99.68–99.85%). Из них в почвенных растворах на долю карбонатных ассоциатов приходится 34.7–52.3%, а доля гидроксокомплексов составляет 45.0–62.6% от заданной аналитической концентрации. Следовательно, поступление свинца

в растения на таких почвах должно быть незначительным.

Несколько меньше связываются ионы кадмия. В почвенных растворах доля ассоциатов составляет 88.42–91.05, в водных вытяжках – 84.7–91.65%. Здесь определяющим фактором является щелочность раствора, так как именно за счет высокой щелочности в гидроксокомплексы связано в почвенных растворах от 44.3 до 62.5 ионов кадмия и от 68.77 до 75.17% – в водных вытяжках.

Значения мольных долей отдельных ассоциатов Pb^{2+} и Cd^{2+} в почвенных растворах исследуемых горизонтов убывают в следующем порядке:

ПР-54 (5–14 см)

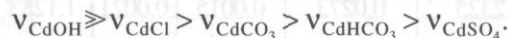
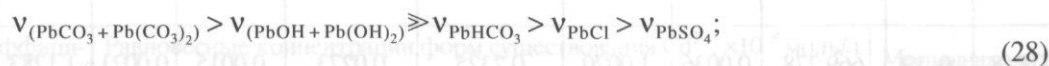
$$v_{(PbOH + Pb(OH)_2)} > v_{(PbCO_3 + Pb(CO_3)_2)} \gg v_{PbHCO_3} > v_{PbSO_4} > v_{PbCl}; \quad (27)$$

$$v_{CdOH} \gg v_{CdCl} > v_{CdHCO_3} > v_{CdCO_3} > v_{CdSO_4}$$

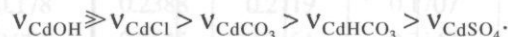
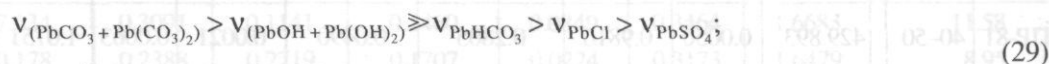
Таблица 5. Активные концентрации свободной формы ионов Cd^{2+} и Pb^{2+}

№ образца	Глубина, см	Коэффициенты активности		Активные концентрации, моль/л		Мольные доли активных концентраций, %	
		однозарядных ионов, y'	двухзарядных ионов, y''	$a_{\text{Cd}} \times 10^{-8}$	$a_{\text{Pb}} \times 10^{-10}$	$V_{\text{a(Cd)}}$	$V_{\text{a(Pb)}}$
ПР-54	5–14	0.768	0.349	0.1079	0.3221	4.04	0.133
ПР-81	0–19	0.809	0.427	0.1020	0.1537	3.82	0.064
ПР-81	40–50	0.760	0.334	0.0883	0.1870	3.31	0.077
ВВ-81	0–19	0.926	0.734	0.2999	0.5725	11.24	0.237
ВВ-81	40–50	0.906	0.672	0.1498	0.2486	5.61	0.103

ПР-81 (0–19 см)

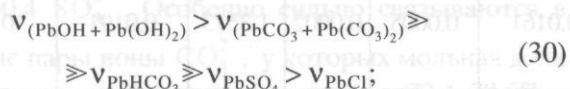


ПР-81 (40–50 см)



В водных вытяжках порядок убывания величин мольных долей ассоциатов Pb^{2+} и Cd^{2+} одинаков:

ВВ-81(0–19 см), ВВ-81(40–50 см)



Последовательности (27)–(30) подтверждают, что мольная доля ассоциата ТМ зависит не только от его термодинамической устойчивости, но и от величины равновесной концентрации присоединяемого аниона.

Увеличение ионной силы раствора, воздействуя на подвижность заряженных частиц, уменьшает их эффективную концентрацию (активность). Активности свободных ионов кадмия и свинца, полученные умножением равновесной концентрации на мольный коэффициент активности y'' , приведены в табл. 5. Молярный коэффициент активности при отсутствии влияния ионной силы на подвижность равен единице. Тогда активность свободных ионов будет равна их равновесной концентрации.

С учетом этого допущения в почвенных растворах активности свободных Cd^{2+} и Pb^{2+} ниже их равновесных концентраций в 2.34–2.99 раза, а в водных вытяжках – в 1.36–1.49 раза.

Предельная концентрация ТМ в водах ограничивается растворимостью их наименее растворимых соединений. В связи с этим, определены максимальные концентрации кадмия и свинца в почвенных

растворах, насыщенных по отношению к $\text{Cd}(\text{OH})_2$ и CdCO_3 , а также $\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbOHCl и PbCO_3 . Полученные данные свидетельствуют о том, что при повышении аналитической концентрации кадмия свыше 17.2–35.8 мкг/л (в зависимости от исследуемой пробы) избыток его будет переходить в твердую фазу в виде CdCO_3 . Выпадение осадка $\text{Cd}(\text{OH})_2$ при $\text{pH} \leq 9.2$ термодинамически невозможно.

Кристаллизация растворенного свинца в виде PbCO_3 возможна при аналитической концентрации Pb^{2+} свыше 115–150 мкг/л, которая будет возрастать с понижением pH почвенного раствора.

ВЫВОДЫ

1. В почвах с высокой щелочностью активность свободных ионов кадмия в 25–30 раз ниже их аналитической концентрации за счет ассоциации и комплексообразования с главными анионами и гидроксид-ионами, а также воздействия ионной силы на подвижность. Среди соединений кадмия преобладают гидроксокомплексы CdOH^+ (мольная доля составляет от 44.3 до 61.7%).

2. Намного больше проявляется воздействие ассоциации и ионной силы на величину активности ионов свинца. Их активность в 750–1570 раз меньше аналитической концентрации. В растворах преобладают гидроксокомплексы PbOH^+ и $\text{Pb}(\text{OH})_2$ (мольная доля от 45.0 до 62.6%) и карбонатные ассоциаты (мольная доля от 42.0 до 34.7%).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алехин О.А.* Химия океана. Л.: Гидрометеиздат, 1966. 248 с.
2. *Алексеев Ю.В.* Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат, 1987. 142 с.
3. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1961. 491 с.
4. *Васильев В.П.* О влиянии ионной силы на константы нестойкости комплексных соединений // Журн. неорганической химии. 1962. Т. 7. Вып. 8. С. 1788-1794.
5. *Ендовицкий А.П., Гаврилов А.А., Мишин М.Б.* Расчет насыщенности природных вод карбонатом кальция с учетом ассоциации ионов и влияния ее на протонное равновесие карбонатной системы ("PROTON") // Аннотированный перечень новых поступлений в ОФАП Госкомгидромета. Обнинск, 1985. Вып. 3. С. 11.
6. *Ендовицкий А.П., Калинин В.П., Иваненко А.А., Радевич Е.В.* Комплексообразование Cd с гидроксид-ионами в почвенных растворах / Дон-ГАУ (АЧСХИ, ДСХИ) - агрохимической науке // Мат-лы научн. конф. Персиановка, 2006. С. 37-39.
7. Загрязняющие вещества в окружающей среде / Под ред. А. Моцика, Д. А. Пинского. Пушино-Братислава: Природа, 1991. 195 с.
8. *Ильин В. Б.* Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // Агрохимия. 1995. № 10. С. 109-113.
9. *Ильин В.Б.* Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск: Наука, 1991. 150 с.
10. *Кошелева Н.Е., Комисарова И.Ф., Лебедев С.Н.* Компьютерная система оценки почв, загрязненных тяжелыми металлами, для выращивания сельскохозяйственных культур // Агрохимия. 1995. № 4. С. 65-73.
11. *Комарова Н.А.* Методы выделения почвенных растворов // Физико-химические методы исследования почв. М.: Наука, 1968. С. 7-31.
12. *Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А.* Производство растворимости. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1983. 266 с.
13. *Лурье К.К.* Справочник по аналитической химии. 5-е издание перераб. и доп. М.: Химия, 1979. 480 с.
14. Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах // Тр.V Всесоюзного совещания. Обнинск, 1987.
15. *Минеев В.Г.* Химизация земледелия и природная сфера. М.: Агропромиздат, 1990. 287 с.
16. *Минкин М. Б., Ендовицкий А. П., Калинин В. П.* Карбонатно-кальциевое равновесие в почвенных растворах. М.: МСХА, 1995. 210 с.
17. *Минкин М.Б., Ендовицкий А.П., Левченко В.М.* Ассоциация ионов в почвенных растворах // Почвоведение. 1977. № 2. С. 49-58.
18. *Овчаренко М. М., Шильникова Н.А., Полякова Д.К., Графская Г. А., Иванов А. В., Сопильняк Н. К.* Влияние известкования и кислотности почвы на поступление в растения тяжелых металлов // Агрохимия. 1996. № 1. С. 74-84.
19. *Окорков В.В., Джазин Ф.А.* О поведении тяжелых металлов при химической мелиорации солонцов // Агрохимия. 1995. № 4. С. 47- 58.
20. *Панин П.С.* Процессы солеотдачи в промываемых толщах почв. Новосибирск: Наука, 1968. 304 с.
21. *Пендиас-Кабата А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
22. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 541 с.
23. *Рэуце К., Кыртя С.* Борьба с загрязнением почвы. М.: Агропромиздат, 1986. 221 с.
24. *Снозито Г.* Термодинамика почвенных растворов. М.: Гидрометеиздат, 1984. 240 с.
25. *Adams F.* Ionic concentrations and activities in soil solutions // Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1971. V 35. P. 421-426.
26. *Benes P., Kristoficova Z., Obdrzalek M.* Radiotracer analysis of the physico-chemical state of trace elements in aqueous solutions. III. Head // Journ. Radionucl. Chem. 1979. V. 54. № 1-2. P. 15-26.
27. *Bjerrum J., Schwarzenbach C, Sillen L.G.* Stability constants of metal-ion complexes with solubility products of inorganic substances. Part II. Inorganic ligands. London: The Chemical Society, 1958. 131 p.
28. *Harmsen K.* Movement of zinc sulphate in a calcium - saturated soils: Cation exchange and precipitation of gypsum // J. Agr. Sci. 1987. V. 35. № 3. P. 295-313.
29. Heavy metals in Soils / Ed. By Alloway B. J. Y. // Wiley and Sons. 1990. 332 p.
30. *Hem J.D.* Inorganic chemistry of lead in water // Geol. Surv. Prof. Paper. 1976. № 957. P. 5-11.
31. *Hem J.D., Durum W.H.* Solubility and occurrence of lead in surface water // J. Amer. Water Works Assoc. 1973. V. 65. № 8. P. 562-568.