

Закономерности процесса трансформации цинка в черноземе обыкновенном в присутствии различных анионов

Т.М. Минкина, Т.В. Бауэр, С.С. Манджиева, О.Г. Назаренко, С.С. Сушкова, В.А. Чаплыгин

В модельном эксперименте изучено влияние сопутствующих анионов на трансформацию соединений цинка в почве. Выявлены различия в количестве извлекаемых подвижных соединений металла в почве в зависимости от формы и дозы внесения различными соединениями цинка. Влияние сопутствующих анионов на содержание подвижной формы металла в почве убывает в ряду: $\text{PO}_4^{2-} \approx \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{O}^-$. Изучена трансформация соединений цинка за 2-х летний период после поступления металла в почву. Установлено более прочное закрепление металла в почве в течении времени.

Введение

В последнее время одной из наиболее острых проблем человечества является загрязнение окружающей среды различными поллютантами. Возрастающие темпы антропогенного воздействия вызвали активный подъем средозащитной деятельности практически во всех развитых странах мира [3]. Тяжелые металлы (ТМ) входят в состав приоритетных загрязнителей окружающей среды. Экзогенные формы ТМ поступают в почву из различных источников. Поступающие в почву металлы аккумулируются в ее верхних горизонтах и вступают с почвенными компонентами в различные взаимодействия. Влияния на данные процессы оказывают свойства адсорбента (т.е. почвенных частиц) и химические особенности металла. [2, 4, 5]. В ходе дальнейшей трансформации они вовлекаются в различные химические и физико-химические процессы, которые влияют на их дальнейшую судьбу [14].

Многообразие механизмов взаимодействия металлов с компонентами почвы проявляется в разнообразии форм их существования в почве.

Локализация ТМ в тех или иных формах зависит от ряда факторов: количества и состава соединений, унаследованных от материнской породы и поступающих из антропогенных источников, взаимодействия с компонентами почвенных растворов при вторичном перераспределении. Характер этих взаимодействий связан как со свойствами ионов металлов, так и с составом и свойствами почв.

В свою очередь подвижность, миграционная способность, доступность живым организмам и токсическое действие ТМ зависит от формы нахождения в почвах, которые, в свою очередь, тесно связаны с составом поступающих в почву из антропогенных источников химических соединений [2, 15]. Среди них можно выделить две группы, отличающиеся по своей растворимости: легкорастворимые соединения, представленные, прежде всего, солями минеральных кислот, и труднорастворимые соединения, в основном представленные оксидами.

Легкорастворимые соединения ТМ, попадающие в почву, сразу включаются в химические реакции взаимодействия с компонентами почв. При поступлении в почву труднорастворимых соединений ТМ, первой и самой медленной стадией их трансформации является растворение [6]. Время полного растворения внесенных в почву оксидов ТМ в количествах, соответствующих реально существующим уровням загрязнения, может составлять от полугода до десятков лет.

Оксиды и соли металлов, попавшие в почву, вероятно, представляют различную потенциальную опасность для окружающей среды и живых организмов. Можно предположить, что при загрязнении почвы оксидами доля подвижных соединений ТМ в почве будет меньше, чем при попадании ТМ в форме легкорастворимых солей. Это означает, что оксиды ТМ, попадающие в почву, должны иметь меньшую экологическую опасность в расчете на единицу массы металла.

Целью настоящей работы является выявление закономерностей процессов трансформации Zn в черноземе обыкновенном в присутствии различных анионов.

Методы исследования

Для проведения исследований отбирался верхний 0-20 см слой почвы целинного участка, представленный черноземом обыкновенным тяжелосуглинистым на лессовидных суглинках. Исследуемая почва характеризуется следующими физическими и химическими свойствами: $C_{орг.}$ – 6,3%, pH – 7,2; ЕКО – 371 $мМ \cdot кг^{-1}$; обменные катионы ($мМ \cdot кг^{-1}$): Ca^{2+} – 310, Mg^{2+} – 45, Na^{+} – 1, $K_{обм.}$ – 228; $CaCO_3$ – 0,1%; $P_2O_{5подв.}$ – 1,6 мг/100 г; содержание физической глины – 48,1%, ила – 28,6%.

Для изучения трансформации Zn в поглощенном состоянии использовали незагрязненные пробы почв, а также пробы почв, загрязненные различными соединениями ТМ в лабораторных условиях. В качестве загрязняющих компонентов были использованы оксиды, ацетаты, сульфаты, хлориды, нитраты и фосфаты цинка. Металл в форме данных соединений реально поступает в почву из различных антропогенных источников [6].

Почву массой 1 кг, пропущенную через сито с диаметром ячеек 1 мм, перемешивали с металлом в виде сухих солей в дозе 300 мг/кг и 2000 мг/кг и вносили в сосуды. В качестве дренажа использовали керамзит. Затем производили полив почвы до наименьшей полевой влагоемкости и поддерживали влажность на этом уровне в течение всего эксперимента. Соли вносились отдельно. Повторность эксперимента трехкратная. Закладка опыта была произведена с мая по июль 2010 года. Отбор почвенных образцов для анализа производили через один и два года.

Изучение подвижных форм металла в почве проводилось по схеме Соловьева [11]. Экстрагентами служили 1 н. ацетатно-аммонийный буфер (ААБ) с pH 4.8, извлекающий обменные формы металла; 1% ЭДТА в ААБ с pH 4.8, извлекающий обменные и комплексные формы. По разнице между содержанием Zn в вытяжке смешанного реагента и ААБ определялось

количество комплексных соединений; 1н HCl – кислоторастворимые формы соединений. По разнице между содержанием Zn в вытяжке HCl и ААБ определялось количество специфически сорбированных соединений [7]. Содержание металла в вытяжках определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

Суммарное содержание обменных, комплексных и специфически сорбированных соединений образует группу непрочно связанных (НС) соединений металла.

Результаты и их обсуждение

Общее содержание Zn в исходной незагрязненной почве (0 - 20 см) составляет 85 мг/кг, что соответствует литературным данным [8, 12]. Этот показатель превышает кларковые значения в 1,7 раза (кларк Zn для почв по А.П. Виноградову [1] равен 50 мг/кг).

Количество обменных соединений Zn в исходной почве не превышает 1 мг/кг (табл. 1).

Преобладающая часть Zn (85-87%) прочно связана с поверхностью почвенных частиц (табл. 2). Непрочно связанные соединения металла составляют всего 13-15% от их валового содержания. Эти соединения в основном представлены специфически сорбированными формами (87-88% от группы непрочно связанных соединений) (табл. 2), что свидетельствует о достаточно прочных связях изучаемого металла с почвенными компонентами [10]. Доля обменных и комплексных форм Zn незначительна (2 и 11% соответственно).

При искусственном загрязнении почвы Zn в дозах 300 мг/кг и 2000 мг/кг после 1-года инкубации отмечается изменение содержания Zn в экстрагируемых формах. При внесении возрастающих количеств металла в почву происходит заметное увеличение содержания непрочно связанных соединений (44-98% от общего содержания). Возрастание подвижности металла в почве происходит в связи с увеличением количества всех миграционно способных форм (табл. 2). Однако рост содержания обменных,

комплексных и специфически сорбированных соединений происходит с разной скоростью.

Сумма непрочно связанных соединений Zn так же, как и в незагрязненной почве преимущественно представлена специфически сорбированными соединениями. В тоже время их количество уменьшается (50-66% от суммы) при сравнении с незагрязненной почвой. Распределение металла в группе следующее: специфически сорбированные > обменные > комплексные.

Незначительное содержание цинка в комплексных формах объясняется его бóльшим сродством к карбонатам и полуторным окислам, чем к органическому веществу [8, 13]. В то же время установлена разница в количестве извлекаемого Zn при внесении различных соединений металла в почву. Это связано с рядом факторов: различной растворимостью вносимых соединений, прочностью их адсорбции и состоянием в жидкой фазе. Например, при внесении Zn в форме труднорастворимого оксида после года инкубации содержание всех его подвижных соединений в почве в 5-7 раз ниже, чем при внесении его в форме более легко растворимых солей.

С увеличением дозы Zn, внесенного в почву, его относительное содержание во всех подвижных формах и, особенно, в обменных, последовательно возрастает. Так, при внесении Zn в форме хлоридов в первый год загрязнения в дозе 300 мг/кг происходит возрастание количества обменных соединений в 340 раз, комплексных в 34 раза, специфически сорбированных в 19 раз; при внесении металла в дозе 2000 мг/кг в 2600, 57 и 100 раз соответственно. Аналогичная закономерность характерна при внесении металла в форме других солей. Возможно, что скорость образования обменных и комплексных соединений металла наибольшая.

Таблица 1

Трансформация различных форм соединений цинка в черноземе обыкновенном после поступления его в почву, мг/кг

Количество внесенного металла, мг/кг	Обменные формы		Комплексные формы		Специфически сорбированные формы		Непрочно связанные соединения	
	1 год	2 год	1 год	2 год	1 год	2 год	1 год	2 год
контроль	0,3±0,0 1	0,2±0,0 2	1,4±0,1	1,2±0,2	10,9±1,2	10,1±0,9	12,6±1,4	11,5±1,2
ZnO								
300	83,8±7,7	95,0±10,1	19,1±2,6	14,2±1,6	111,2±10,5	209,0±20,1	214,1±18,0	318,2±29,4
2000	94,1±8,6	55,0±4,9	5,4±0,8	39,5±3,8	814,4±46,0	475,5±41,9	913,9±38,8	570,0±34,7
Zn(CH₃COOH)₂								
300	34,5±3,9	24,3±2,7	51,8±4,7	15,0±0,7	146,5±15,2	178,2±16,8	232,8±20,0	217,5±19,9
2000	461,3±24,3	430,0±20,0	110,0±7,7	45,7±4,2	622,5±31,8	633,0±31,9	1193,8±51,7	1108,1±39,9
ZnSO₄								
300	105,5±9,1	65,0±6,9	16,7±1,3	12,5±1,0	120,7±9,9	149,5±14,9	242,9±19,2	227,7±18,6
2000	476,6±27,5	388,0±19,3	60,0±6,4	51,5±5,4	1058,7±51,7	1061,0±48,6	1595,3±57,7	1500,5±50,1
Zn(NO₃)₂								
300	96,8±8,2	88,0±8,1	27,3±2,1	16,2±1,5	163,3±14,8	175,0±11,8	287,4±23,1	279,2±12,5
2000	701,3±29,4	546,5±40,2	177,5±13,9	64,0±6,0	1076,2±55,9	1077,0±51,5	1955,0±74,9	1687,5±47,9
ZnCl₂								
300	102,0±8,7	59,7±6,3	47,0±5,1	19,5±1,2	209,5±11,9	233,3±19,0	358,5±32,4	312,5±13,3
2000	780,0±36,4	425,5±34,7	80,1±6,0	65,5±6,6	1092,5±44,9	1105,5±39,4	1952,6±76,9	1596,5±41,6
Zn₃(PO₄)₂								
300	101,8±9,0	75,0±5,9	63,5±7,6	23,0±2,6	192,8±18,0	208,0±17,5	358,1±22,9	306,0±23,0
2000	871,3±39,3	641,8±39,9	80,0±9,7	67,2±6,8	963,8±38,7	1170,2±59,7	1915,1±76,1	1879,2±60,3

Таблица 2

Относительное содержание непрочно связанных соединений цинка в черноземе обыкновенном в течение 2-х лет после внесения солей металла

Количество внесенного металла, мг/кг	Общее содержание* НС**		НС* обменные/комплексные/ специфически сорбированные***	
	1 год	2 год	1 год	2 год
контроль	<u>85</u> 15	<u>89</u> 13	<u>13</u> 2/11/87	<u>12</u> 2/10/88
ZnO				
300	<u>370</u> 58	<u>379</u> 84	<u>214</u> 39/9/52	<u>318</u> 30/4/66
2000	<u>2068</u> 44	<u>2074</u> 27	<u>914</u> 10/1/89	<u>570</u> 10/7/83
Zn(CH₃COOH)₂				
300	<u>368</u> 63	<u>374</u> 58	<u>233</u> 15/22/63	<u>217</u> 11/7/82
2000	<u>2074</u> 57	<u>2081</u> 53	<u>1194</u> 39/9/52	<u>1108</u> 39/4/57
ZnSO₄				
300	<u>357</u> 68	<u>351</u> 65	<u>243</u> 43/7/50	<u>228</u> 29/6/65
2000	<u>2052</u> 78	<u>2061</u> 73	<u>1595</u> 30/4/66	<u>1500</u> 26/3/71
Zn(NO₃)₂				
300	<u>367</u> 78	<u>361</u> 77	<u>287</u> 34/9/57	<u>279</u> 31/6/63
2000	<u>2059</u> 95	<u>2066</u> 82	<u>1955</u> 36/9/55	<u>1687</u> 32/4/64
ZnCl₂				
300	<u>364</u> 98	<u>372</u> 84	<u>358</u> 29/13/58	<u>312</u> 19 /6/75
2000	<u>2065</u> 95	<u>2058</u> 78	<u>1953</u> 40/4/56	<u>1596,5</u> 27/4/69
Zn₃(PO₄)₂				
300	<u>369</u> 97	<u>363</u> 84	<u>358</u> 28/18/54	<u>306</u> 25/7/68
2000	<u>2065</u> 93	<u>2073</u> 91	<u>1915</u> 46/4/50	<u>1879</u> 34/4/62

* мг/кг;

** % непрочно связанных соединений от общего содержания;

*** % от суммы непрочно связанных соединений

Влияние анионов на количество образующихся непрочно связанных соединений Zn закономерно снижается в ряду: $\text{PO}_4^{2-} \approx \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{O}^-$.

На второй год после загрязнения наблюдаются иные закономерности в накоплении соединений Zn. Содержание обменных и комплексных форм Zn при внесении металла в почву в форме различных соединений заметно снижается по сравнению с первым годом, что объясняется трансформационными процессами, определяющими более прочное закрепление металла в почве с течением времени.

Исследования показали [9], что процесс поглощения ТМ черноземом происходит достаточно быстро, но в течение нескольких лет равновесие не устанавливается. В процессе установления равновесия происходит образование более устойчивых соединений металла с почвенными компонентами. Наблюдается активный рост доли специфически сорбированных соединений, которые можно рассматривать как промежуточные, переходные к прочно связанным. Возможно, частично происходит их пополнение за счет соединений, ранее находившихся в форме обменных и комплексных форм. Опыты по изучению трансформации техногенной пыли, содержащей оксиды и сульфиды ТМ с почвами, также указывают на возможность перехода обменных форм цинка в малорастворимые соединения [2].

Таким образом, в течение двух лет не происходит трансформации поглощенных соединений Zn с образованием более прочно связанных соединений металла с почвенными компонентами.

Выводы

Таким образом, трансформация Zn в почве зависит от сопутствующего аниона, концентрации внесенного металла в почву и времени взаимодействия металла с твердыми фазами почв. Процесс трансформации поглощенного почвой металла идет в сторону образования менее подвижных соединений.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (14.515.11.0055).

Литература

1. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. - М., 1957. - 68 с.

2. Горбатов В.С. Устойчивость и трансформация оксидов тяжелых металлов (Zn, Pb, Cd) в почвах // Почвоведение - 1988. - № 1. - С. 35-42.

3. Зерщикова М.А. Последствия загрязнения окружающей среды и их влияние на экономические показатели (методы сохранения и улучшения состояния окружающей среды) [Электронный ресурс] // Инженерный Вестник Дона. - 2011. № 1. - Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n1y2011/326> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

4. Капралова О.А. Влияние урбанизации на эколого-биологические свойства почв г.Ростова-на-Дону [Электронный ресурс] // Инженерный Вестник Дона. - 2011. №4. - Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4y2011/594> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

5. Колесников С.И., Казеев К.Ш, Вальков В.Ф. Экологические последствия загрязнения почв тяжелыми металлами. - Ростов-на-Дону: Изд-во СКВШ. 2000. - 232с.

6. Ладонин Д.В., Карпухин М.М. Фракционный состав соединений никеля, меди, цинка и свинца в почвах загрязненных оксидами и растворимыми солями металлов // Почвоведение. 2011. № 8. С. 953-965.

7. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Крыщенко В.С., Манджиева С.С. Трансформация соединений тяжелых металлов в почвах степной зоны // Почвоведение. – 2008. - № 5.

8. Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Самохин А.П., Крыщенко В.С., Гапонова Ю. И., Микаилсой Ф.Д. Влияние сопутствующего аниона на поглощение цинка, меди и свинца почвой // Почвоведение. 2009. № 5. С. 560- 566.

9. Обухов А.И. Устойчивость черноземом к загрязнению тяжелыми металлами // Проблемы охраны, рационального использования и рекультивация черноземом. - М.: Наука, 1989. - С. 33-41.

10. Потатуева Ю.А., Касицкий Ю.И., Сидоренкова Н.К. Распределение подвижных форм тяжелых металлов, токсичных элементов и микроэлементов по профилю дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы при длительном систематическом применении удобрений // Агрохимия. – 2001. - №4. – С. 61 – 66.

11. Практикум по агрохимии / Под ред. В.Г. Минеева. - М.: Изд-во МГУ, 1989. - 304 с.

12. Самохин А.П. Трансформация соединений тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона: Автореф. дис... канд. биол. наук. - Ростов н/Дону, 2003. - 24 с

13. Самохин А.П., Минкина Т.М., Крыщенко В.С., Назаренко О.Г. Определение тяжелых металлов в почвах // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. - 2002. - № 3. - С. 82-86.

14. Benjamin, M.M., Leckie, J.O. Effect of complexation by Cl, SO₄, and S₂O₃ on adsorption behavior of Cd on oxide surfaces // Environ. Sci. Technol. 1982. V. 16. 2. pp. 162-170.

15. Chang Chien S.W., Liao J.H., Wang M.C., Madhava R. Effect of Cl⁻ and SO₄²⁻ and fulvate anions on Cd²⁺ free ion concentrations in soil and associated solutions // The Proceeding of 14-th International Conference on Heavy Metals in Environment "ICHMET". 2008. P. 86-88.