

УДК: 541.1 : 631.445.9 (470.32)

ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ИОНОВ  
ЦИРКОНИЯ СЕРЫМИ ЛЕСНЫМИ ПОЧВАМИ  
ЦЕНТРАЛЬНОГО ЧЕРНОЗЕМЬЯ

Л.А. ЖУКОВА, д.х.н.; Н.В. ГУЛАМОВА; И.В. ГЛЕБОВА, к.х.н.

(Кафедра неорганической и аналитической химии\*)

**В статье приведены итоги экспериментального подтверждения теории механизма кинетики ионообменной сорбции и сорбтивных качеств ионов циркония серыми лесными почвами Центрального Черноземья.**

В литературных источниках практически отсутствуют данные об исследовании кинетики сорбции циркония почвами. Известно только то, что цирконий в почвах находится в виде минерала циркона ( $ZrSiO_4$ ) [1], который накапливается в пылевой фракции. Известно, что незначительная часть циркония, которая может быть сорбирована глинистыми минералами типа монтмориллонита находится в коллоидном состоянии.

Принято, что черноземы являются оптимальными почвами по химическому составу — эталонами. Однако в определенных геохимических условиях они также способны испытывать недостаток или избыток тех или иных подвижных элементов и их соединений. Палитровый характер геолого-геоморфологического строения, разнообразие почвенного и растительного покрова способствуют мозаичности распределения химических элементов в природных ландшафтах ЦЧЗ.

Цирконий относится к малоподвижным элементам, в ландшафте не образует водорастворимых соединений, слабо мигрирует с органическими комплексами, устойчив к действию большинства неорганических кислот. Под действием щелочей раствора солей Zr (IV) образуется желатинообразный осадок  $ZrO_2 \cdot nH_2O$ . Характерной особен-

ностью иона циркония со степенью окисления +4, реже +3, +2, +1 является образование многочисленных солей и комплексных соединений, гидролизующихся в водных растворах.

Современная химическая кинетика описывает течение химических процессов во времени и дает возможность теоретически интерпретировать механизм сорбции. При теоретическом исследовании кинетики сорбции необходимо установить, какая из стадий лимитирует время сорбции: диффузионная или химическая? Однако в диффузионной кинетике можно выделить два частных случая: 1 — внешнедиффузионная кинетика, характеризующаяся временем перемещения ионов из раствора к сорбенту; 2 — внутридиффузионная кинетика, характеризующаяся временем перемещения сорбируемых ионов внутри самого сорбента. Химическая же кинетика сорбции характеризуется временем химического взаимодействия сорбируемых ионов с сорбентом, а временем диффузии можно пренебречь.

Качественные и количественные закономерности гетерогенного распределения ионов в статических и динамических условиях при осаждении и соосаждении описаны в монографии Л.А. Жуковой [2]. Сорбционные явления распространены достаточно ши-

\* ФГОУ ВПО Курская ГСХА.

роко и возникают в любой гетерогенной системе, где есть поверхность раздела фаз.

Данная работа посвящена гетерогенному распределению ионов циркония в почве. Почва представляет сложную динамическую, гетерогенную систему и построение единой теории адсорбции вызывает определенные трудности. Имеющиеся в литературе решения для некоторых предельных частных случаев кинетики сорбции нельзя использовать для описания процессов, протекающих в природных гетерогенных системах, в т. ч. и в почве, так как в ней одновременно могут происходить процессы различной природы. Поэтому практически точно определить, какой процесс является лимитирующим, химический и диффузионный, невозможно. Вполне вероятно, что кинетика сорбции ионов тяжелых металлов в почвах имеет сложный характер, так как одновременно осуществляются регистрируемые по скорости стадии диффузионной и химической кинетики. При изучении кинетики процессов, протекающих в сложных природных системах, таких как почва, в эксперименте возникают трудности теоретической интерпретации опытов. В Центральном Черноземье, в т. ч. и Курской обл., преобладают темно-серые лесные почвы и чернозем.

### Методика

Почвенные пробы брали на полях учебно-опытного хозяйства Курской ГСХА.

Определяли сложный макро- и микроэлементный состав почвы, после этого проводили имитацию хода анализа путем холостого опыта. Таким образом, холостой опыт — обязательная часть анализа, диктуемая конкретными условиями: время, температура, рН раствора, приборы, реактивы, растворы, посуда и др. В анализе почв важным моментом является установление дефицита или избытка микрокомпонентов обменных или под-

вижных их форм. Для концентрирования микроэлементов чаще всего используют процессы соосаждения, основные закономерности которого описаны в данной работе.

### Результаты и их обсуждение

Вследствие неодинаковой буферной емкости почв поступающие в нее тяжелые металлы (ТМ), как правило, инактивируются в разной степени. Показателем нормального функционирования почвенной системы является количество и качество создаваемого вновь живого вещества без снижения биологической продуктивности и без накопления химических элементов в биомассе в количествах, нарушающих жизненные функции, а также с сохранением полезного генофонда в почвенной биоте. Поведение ТМ в почвах зависит от ряда факторов, таких как реакция почвенного раствора, окислительно-восстановительный потенциал, состав и количество гумуса, буферность и др.

Установлено, что подвижность большинства ТМ уменьшается с повышением рН, так как при нейтрализации происходит увеличение катионной поглотительной способности почв. Так, содержащиеся в кислых почвах в подвижном состоянии катионы железа, алюминия, марганца при нейтрализации превращаются в нерастворимые гидроксиды, которые, в свою очередь, образуют коллоиды, хорошо сорбирующие ТМ из почвенного раствора.

В антропогенно загрязненных почвах прочность фиксации ТМ не достигает уровня, который наблюдается в почвах естественной геохимической аномалии. Чем дальше находится элемент в почве, тем сильнее закрепляется в ней и тем меньше проявляется его фитотоксичность.

Гумус является мощным фактором поглотительной способности почвы и количество обменных элементов зависит от его содержания. Почвы являются дисперсной системой частиц, ко-

торые в большинстве несут отрицательный заряд. Те элементы, которые присутствуют в почве в форме простых или комплексных анионов, оказываются в относительно менее благоприятном положении, чем элементы катионного типа. Анионы легко уходят с почвенно-грунтовыми водами, с грунтовым потоком.

Главным носителем ТМ становятся вторичные минералы, гидроксиды и оксиды, а формами присутствия — водорастворимая, обменная. Именно поэтому почвообразующие породы разного гранулометрического состава содержат заметно различающееся количество ТМ: небольшое — песчаные и супесчаные, значительное — суглинистые и глинистые. Важную роль в накоплении ТМ в почвенном покрове играют комплексы глинных минералов с органическим веществом и гидроксидами железа, алюминия и марганца. Гидроксиды алюминия могут сорбировать широкий спектр различных элементов и в некоторых почвах их роль в удерживании ТМ может быть даже важнее, чем оксидов железа. Многофазность, полидисперсность и гетерогенность обеспечивают устойчивость почв по отношению к загрязнению ТМ. Почва, буферная способность которой оказывается сниженной или полностью исчерпанной, при попадании в нее большого количества ТМ надолго остается загрязненной. Поступающие в почву ТМ претерпевают различные превращения. Некоторое их количество переходит в почвенный раствор, часть из них поглощается органическим веществом, сорбируется минералами, осаждается в результате химических реакций с различными соединениями, аккумулируется в растительных и животных остатках. В почвах интенсивно протекает процесс связывания ТМ, как правило, переход ТМ в связанное состояние осуществляется поверхностью глинистых частиц. Глинистые минералы чаще всего сорбируют хром, никель, медь и цинк,

имеющие небольшой радиус ионов. Важную роль в связывании ТМ играют полуторные окислы, а также кальций и фосфор. При подщелачивании и подкислении среды интенсивность связывания ТМ почвой изменяется. Наиболее прочно связываются ТМ почвами тяжелого гранулометрического состава с близкой к нейтральной реакцией среды, а при низком значении pH поглотительная способность глины и гумуса снижается и усиливается образование низкомолекулярных органических соединений. В результате мобильность ТМ возрастает. Миграция ТМ в почвенном профиле происходит в составе взвешенного вещества, в коллоидной фазе, в ионнорастворенной форме и биогенным путем.

Характер распределения ионов тяжелых металлов, в т. ч. и ионов циркония, определяется прежде всего физико-химическими характеристиками состава почвы. С этой целью был изучен гранулометрический и физико-химический состав темно-серой лесной почвы. Результаты физико-химических исследований почвенного покрова (горизонт  $A_{\text{пах}}$ , глубина 0–20 см) следующие: плотность твердой фазы почвы 2,6 г/см<sup>3</sup>; содержание гигроскопической воды — 3,25%; содержание физической глины (частиц < 0,01 мм) — 22,2%; содержание физического песка (частиц > 0,01 мм) — 77,8%; разновидность почвы по механическому (гранулометрическому) составу — суглинки легкой [1]; содержание Al — 5,48–8,20 г/кг почвы; Fe — 9,68–15,57 мг/кг; N — 69–125 мг/кг; P<sub>2</sub>O<sub>6</sub> — 149–570 мг/кг; K<sub>2</sub>O — 60–140 мг/кг; содержание подвижного циркония в почвенной вытяжке Zr\* — 0,58–4,35 мг/кг; содержание валового циркония в почве Zr\*\* — 2,6–5,26 мг/кг.

Обработка экспериментальных данных, расчеты, построение функциональных графических моделей выполнены с помощью программного обеспечения Excel 2000, StatSoft Statistica v6.0 и Mathcad 2001i Professional. Дос-

товерность различии средних значений оценивали по критерию Стьюдента.

Как правило, легкие суглинки содержат немного меньшее количество ТМ, чем тяжелые суглинки. Плотность твердой фазы изучаемых образцов почвы (2,60), т.е. почти такая же, как плотность кварца (2,65), это обусловлено низким содержанием гумуса (3,84%) при  $pH_{H_2O} = 6,04$  и  $pH_{KCl} = 5,96$ .

Содержание циркония в темно-серых лесных почвах и почвообразующих породах региона не превышает кларк почвы ( $K_K = 1,2-1,6$ ) и литосферы ( $K_L = 2-3$ ). Среднее содержание циркония в осадочных породах составляет 200 мг/кг, а кларк литосферы — 170 мг/кг, при кларке концентраций, равном 2. Эти данные свидетельствуют о вполне высоком содержании циркония в почвообразующих породах и с учетом скорости почвообразования можно ожидать значительные возрастные накопления элемента в пылевых фракциях. Темно-серые лесные почвы ЦЧ региона в сравнении с кларком почв обогащены цирконием, так как отношение среднего содержания циркония к кларку литосферы соответствует 2,5.

При изучении кинетики сорбционных процессов межфазного распределения циркония темно-серыми лесными почвами нами было зафиксировано разделение стадий его внешнего и внутреннего массопереноса. В пределах жидкой фазы перенос молекул растворенного вещества осуществлялся посредством молекулярной диффузии, конвекции и турбулентной диффузии. Кинетическая константа распределения ( $K$ ) в этих условиях является характеристикой, постоянной величиной для данного микрокомпонента и данной гетерогенной системы.

$$K = \frac{C_s}{C_l}, \quad C_s = KC_l, \quad K = \text{const}, \quad (1)$$

где  $K = \exp(\mu_{0,l} // RT)$  — константа распределения;  $C_s$  — молярная концентрация компонентов в твердой фа-

зе;  $C_l$  — молярная концентрация компонентов в жидкой фазе;  $p$ , — значение химического потенциала жидкой фазы (осадка почвенного раствора);

— значение химического потенциала твердой фазы.

В состоянии равновесия химические потенциалы микрокомпонента в обеих фазах равны:

$$\mu_l = \mu_s \quad (2)$$

или

$$\mu_{0,l} + RT \ln C_l = \mu_{0,s} + RT \ln C_s, \quad (3)$$

откуда

$$\frac{C_s}{C_l} = \exp\left(\mu_{0,s} - \frac{\mu_s - \mu_l}{RT}\right) \quad (4)$$

при  $P = \text{const}$  ( $\mu_l$  и  $\mu_s$  — функции давления) и  $T = \text{const}$  (изотермические условия).

Таким образом, уравнение (1) является уравнением изотермы распределения микрокомпонента в гетерогенной системе твердая фаза — жидкость. Конечно, уравнение (1) нельзя рассматривать в качестве универсального уравнения изотермы распределения микрокомпонента (ионов ТМ) для любых гетерогенных систем, в т. ч. и для систем, образующихся в процессах соосаждения, так как зачастую в этих процессах имеется сложный и многообразный механизм и микрокомпоненты ТМ не всегда образуют с осадком истинные растворы и не всегда достигается истинное термодинамическое равновесие.

Из уравнения (1) можно получить «сорбционную» форму уравнения изотермы распределения микрокомпонента:

$$C_s = KC_l; \quad \frac{X}{m} \delta_s = KC_l; \quad \frac{X}{m_s} = S; \quad (5)$$

$$S = \frac{K}{\delta_s} C_l; \quad K_d = \frac{K}{\delta_s}; \quad S = K_d C,$$

где  $S$  — масса микрокомпонента, приходящаяся на единицу массы осадка,  $C = C_l$  — концентрация микрокомпо-

нента в растворе;  $K_d$  — коэффициент распределения (или константа сорбции);  $X$  — масса микрокомпонента в осадке;  $m_s$  — масса осадка;  $S_s$  — его плотность.

Получить кинетические кривые было важно с точки зрения оценки времени установления равновесного распределения масс компонентов в гетерогенной системе. Нами был экспериментально подтвержден один из вариантов механизма ионообменной сорбции циркония серыми лесными почвами ЦЧ. Из полуэмпирического уравнения Ротмунда и Корнфельда следует:

$$\text{Смеп/Ссап} = K (a_{\text{Me}}/a_{\text{Ca}})^n, \quad (6)$$

где  $n$  — эмпирическая величина.

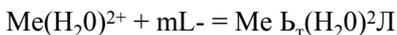
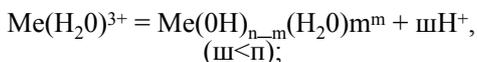
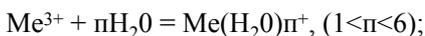
Модифицированный вариант

$$\text{Смеп} = I S_s / [1 + (1/K0)(a_{\text{Me}}/a_{\text{Ca}})], \quad (7)$$

где  $C_{\text{Meп}}$  и  $C_{\text{Сап}}$  — концентрации противоионов ТМ и  $\text{Ca}^{2+}$  в обменной фазе, мгкв/100 г;  $a_{\text{Me}}$  и  $a_{\text{Ca}}$  — активности противоионов ТМ и  $\text{Ca}^{2+}$  в равновесном растворе;  $K$  — коэффициент селективности;  $K_j$  и  $S_j$  — коэффициенты селективности и максимальные адсорбции  $i$ -й группы обменных центров.

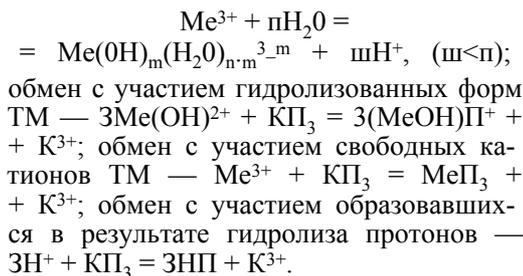
Поглощение катионов и анионов почвенно-поглощающим комплексом (ППК) обычно количественно описывают двумя способами: а) с использованием уравнений адсорбции; б) с использованием уравнений ионного обмена.

В равновесном растворе поведение катионов ТМ определяют процессы гидратации, гидролиза и комплексообразования (ассоциации):

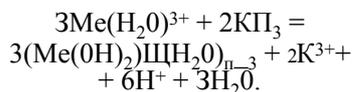


где  $\text{Me}^{3+}$  — катион трехвалентного металла;  $\text{L}^-$  — однозарядный анион (лиганд).

Гидролиз катионов ТМ в почвенном растворе происходит по схеме:



Однако возможен и другой вариант обмена, если гидролиз катионов осуществляется непосредственно в ходе акта обмена гидратированных ионов:

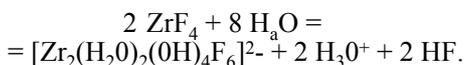
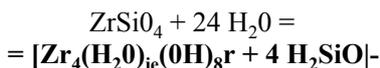


Традиционной характеристикой природных почв является содержание глинистой фракции, которая обычно определяется путем седиментационного анализа. Содержание алюминия в глинистой фракции составляет приблизительно 20 вес.% (при сорбционных процессах, выполняющих роль коллектора), количество глинистого материала в почве можно определить, если увеличить содержание алюминия в 5 раз. Удельная поверхность глинистой фракции составляет в среднем 70 м<sup>2</sup>/г. Структура поверхности глинистых минералов довольно однообразна и имеет лунки (адсорбционные центры), которые способны успешно выполнять сорбционную роль.

Почвы являются фильтром на пути аэрального потока тяжелых металлов в ландшафты. Педосфера регулирует массопотоки элементов посредством системы равновесий и взаимопереходов между различными их формами. В этом процессе принимают участие практически все компоненты почвенного поглощающего комплекса, однако их роль в каждом конкретном случае различная [3]. Основную роль в закреплении металлов в почве играют органическое вещество, глинистые минералы и гидроксиды железа и марганца. Гумусовые вещества фиксируют тяжелые металлы путем специфици-

ческой и неспецифической адсорбции, которая осуществляется при переходе металла в раствор по механизму ионного обмена.

Гидрофильное комплексообразование, возможно, происходит по принципу:



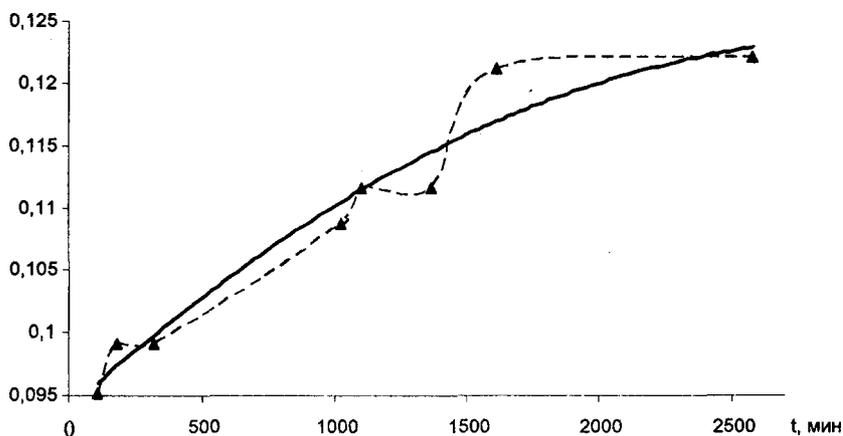
Учитывая невысокие значения констант нестойкости циркониевых комплексов, можно предположить, что они обладают высокой устойчивостью. Типы связывания ионов циркония с поверхностью минеральной структуры можно охарактеризовать как физическую и химическую сорбцию, гидрофобное связывание и сорбцию на основе Ван-дер-ваальсовых сил (VDW-взаимодействия).

Интенсивность связывания ионов тяжелых металлов почвами зависит от pH. Наиболее прочно ионы тяжелых металлов связаны почвами тяжелого гранулометрического состава при нейтральной среде, при низком значении pH поглотительная способность глины и гумуса снижается.

Кинетический эксперимент проводили при pH 6,6-7,0 в течение 3 сут, так как оптимальное время установления динамического сорбционного равновесия составило 29 ч 17 мин. При более продолжительном времени кинетические характеристики сохранялись постоянными, но при этом раствор надосадочной жидкости, который представляет собой богатую микрофлорой почвенную вытяжку, начинает «цвести» и портиться.

В ходе эксперимента была изучена зависимость величины адсорбции от времени. Максимальная адсорбция происходит за 1757 мин, а так как почвенные вытяжки не хранятся более 2-3 сут, то и в последующих исследованиях анализы растворов проводили через 2 сут после закладки эксперимента (считая, что наступило динамическое равновесие). Адсорбция циркония темно-серыми лесными почвами происходит практически линейно, что ярко иллюстрирует эмпирическая изотерма сорбции, представленная на рисунке. Обращает на себя внимание и тот факт, что сорбция органической части почвы на монтмориллонитовых структурах может двояко влиять на сорбционную емкость поверхности. С одной стороны, значительно уменьша-

a, ммоль/кг



Кинетика сорбции циркония в модельных системах

ется значение сорбции ионов циркония за счет удельной поверхности ферригидрита (считается, что содержание подвижного железа в природных грунтах соответствует содержанию ферригидрита, поверхность которого составляет около 600 м<sup>2</sup>/г FeOOH), а с другой — увеличивается за счет внедрения на сорбционные центры новых хелато- и комплексообразующих веществ.

Основные сведения о сорбционных свойствах материала и характере сорбции на нем определенных веществ могут быть получены из изотерм сорбции, характеризующих зависимость сорбционной способности  $a$  от концентрации  $C$  сорбируемого компонента при постоянной температуре  $a = f(C)$ . Построенные нами изотермы практически линейны вплоть до точки бифуркации (начало изгиба). Этот факт дает основание утверждать, что в точке бифуркации проекция ее на ось абсцисс указывает на величину концентрации, равную СЕ гумусовой кислоты. При этой, вполне определенной для каждой системы концентрации, происходит насыщение функциональных групп гумусовых кислот ионами элемента, т.е. протекает процесс хемосорбции по типу ионного обмена, а не поверхностная адсорбция.

### Заключение

Таким образом, гетерогенное распределение микрокомпонента ТМ происходит количественно по типу линейной изотермы сорбции. В сложных гетерогенных системах, таких как почва, существ-

венное влияние на распределение ионов ТМ оказывают их химические свойства, скорость и порядок добавления реагентов, процесс старения осадка, кислотность раствора, время, температура и другие факторы.

Зная сорбционные особенности почвы, можно решать глобальные вопросы экологического мониторинга, рекультивации больших территорий загрязненных ТМ земель, а также вопросы внесения веществ-инактиваторов (например, меркапто-8-триазин) для прочной фиксации ионов ТМ в почве.

Изучение кинетических, статических и других закономерностей распределения, накопления и другого какого-либо состояния циркония является актуальным в свете концепции биогеохимического мониторинга агролесоландшафтов в ЦЧ, которая предполагает пристальный контроль за миграцией ионов тяжелых металлов в блоке «почва — растение - животные — человек».

### ЛИТЕРАТУРА

1. Протасова Н.А., Щербаков А.П. Микроэлементы (Cr, V, Ni, Mn, Zn, Si, Co, Ti, Zr, Ga, Be, Ba, Sr, B, I, Mo) в черноземах и серых лесных почвах Центрального Черноземья. Воронеж: ВГУ, 2003. — 2. Жукова Л.А. Теория статического и динамического соосаждения ионов. М.: Энергоиздат, 1981. — 3. Яосияев М.А., Салихов Ш.К., Шайхалова Ж.О. Содержание микроэлементов и уровень загрязненности почв побережья Западного Прикаспия // Юг России: экология, развитие. М.: Камертон, 2007. С. 95—98.

Рецензент — д. с.-х. н., проф. В.И. Савич

### SUMMARY

Conclusions of experimental corroboration of ion-exchange sorption kinetics mechanism and sorptive properties of zirconium ions theory by grey forest soils in central Black-Earth-Zone are drawn in the article.