

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

Ученые записки Таврического национального университета им. В. И. Вернадского
Серия «Биология, химия». Том 19 (58). 2006 . № 1. С. 118-124.

УДК 541.183

ПРОЦЕССЫ СОРБЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ НА ПОЧВЕННЫХ ОБРАЗЦАХ

Алексашкин И.В., Горбунов Р.В., Темная Т.Г.

Среди объектов окружающей среды загрязнение почвы имеет особое значение, так как именно в ней накапливается максимальное количество тяжелых металлов. Почва, как известно, является универсальным природным адсорбентом и нейтрализатором различных химических веществ. Кроме того, ее следует рассматривать как важнейшее звено в цепи циркуляции металлов в биосфере. Загрязнители, попадая в окружающую среду, не остаются индифферентны. Они мигрируют, претерпевают фазовые и химические превращения. В процессе превращения веществ токсичность одних снижается, других, напротив, возрастает за счет образования более токсичных продуктов. К числу высокотоксичных поллютантов, оказывающих значительное влияние на окружающую среду, относится кадмий.

Целью данной работы являлось изучение процессов обмена и сорбции – десорбции ионов кадмия на почвах – наименее изученном природном объекте, имеющим сложный состав и свойства.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Состояние кадмия в природных средах определяется его способностью к образованию труднорастворимых солей, комплексных соединений. К числу наиболее устойчивых соединений относятся сульфаты (CdSO_4) и гидроксиды ($\text{Cd}(\text{OH})_2$). Фоновая концентрация ионов кадмия, в незагрязненной почве, колеблется в пределах $0,01 \div 0,7$ мг/кг [1]. Поглощение катионов кадмия происходит путем как физической, так и химической адсорбции.

В качестве сорбента была выбрана почва, отобранная в районе Кара-Тобекского залива озера Сасык-Сиваш. Почвы территории можно классифицировать как темно-каштановые маломощные слабогумусированные легкосуглинистые на красно-бурых глинах (таблица 1). Пробоотбор образцов почвы производился из почвенного горизонта А (0-20 см). Усредненная проба отбиралась методом конверта по 100 г из каждой точки. С целью устранения солей, адсорбированных на поверхности почвы,

ПРОЦЕССЫ СОРБЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ НА ПОЧВЕННЫХ ОБРАЗЦАХ

образец был пятикратно промыт водой, высушен до постоянного веса при температуре 90°C и растёрт до мелкодисперсного состояния.

Дисперсность образца измерялась ситовым методом с размером ячеек 10, 7, 5, 3, 2, 1, 0,5, 0,25 мм. Значение рН определяли на иономере универсальном ЭВ-74 (рН±0,01 ед.). В таблице 2 представлены данные гранулометрического состава и качественного анализа водной вытяжки. Как видно из таблиц, по составу преобладают фракции крупного и среднего песка. Почва слабокарбонатная. Характерно сульфатно-хлоридное засоление и нейтральное значение рН.

Таблица 1.

Полевое описание почвенного разреза Кара-Тобекского залива

Индекс горизонта	Глубина, см	Описание горизонтов
А	0 – 20	Мелкозернистая; светло-коричневый; плотная; средний суглинок; переход резкий по цвету, плотности структуры
АВ	20 – 31	Зернистая; темно-коричневый; очень плотная; белоглазка; средний суглинок; переход резкий по новообразованиям
В	31 – 74	Зернистая; темно-коричневый; очень плотная; новообразования белоглазки; средний суглинок; переход резкий по новообразованиям
ВС	74 – 109	Среднезернистая; коричневый; очень плотная; темные пятна; средний суглинок
С	109 – ...	Светло-коричневый; очень плотная; вкрапления белоглазки; тяжелый суглинок

Для количественного контроля катионов кадмия применялся спектрофотометрический метод анализа комплекса с дитизоном при 525 нм [2]. На рис. 1 изображены спектры поглощения дитизона в четырёххлористом углероде и его комплекса с кадмием. Концентрация контролировалась по калибровочному графику.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Преобладающим процессом, регулирующим миграцию и трансформацию ионов кадмия в почве, является их взаимодействие с почвенными коллоидами, т.е. сорбция. В общем случае концентрация представляет собой сложную функцию от концентрации в растворенной фазе и времени.

Среди уравнений, описывающих равновесную сорбцию, наибольшее распространение получила степенная функция Фрегндлиха [3]:

$$x/m = ac^{1/n},$$

где a – коэффициент сорбции; x – количество растворенного вещества, адсорбированного массой m сорбента и находящегося в равновесии с раствором концентрации c ; n – параметр, характеризующий нелинейность зависимости.

Таблица 2.

Результаты лабораторного анализа почвы Кара-Тобекского залива

Показатели		Горизонты				
		A	AB	B	BC	C
Глубина, см		0 – 20	20 – 31	31 – 74	74 – 109	109 – ...
Гранулометрический состав, %	>10 мм	----	----	5,14	2,04	28,6
	10-7	----	----	7,7	10,45	13,9
	7-5	----	----	7,81	14,24	12,1
	5-3	4,5	7	20,15	27,22	15,15
	3-2	21	17,1	21,85	18,95	12,5
	2-1	35,5	39	21,05	18,7	13
	1-0,5	8,7	11	5,95	3,75	2,1
	0,5-0,25	16	17,6	6,2	4,45	1,5
	<0,25	14,4	6,8	4,34	0,93	0,4
pH		7,4	7,0	6,6	7,3	7,8
Eh,mV		+245	+220	+216	+222	+250
Анионы и катионы	Cl ⁻	+	+	++	+	+
	SO ₄ ²⁻	+	+	+	+	+
	CO ₃ ²⁻	+	+	--	--	+
	Ca ²⁺	+	+	+	+	+
Карбонатность		0,32	0,081	5,43	2,87	0,28

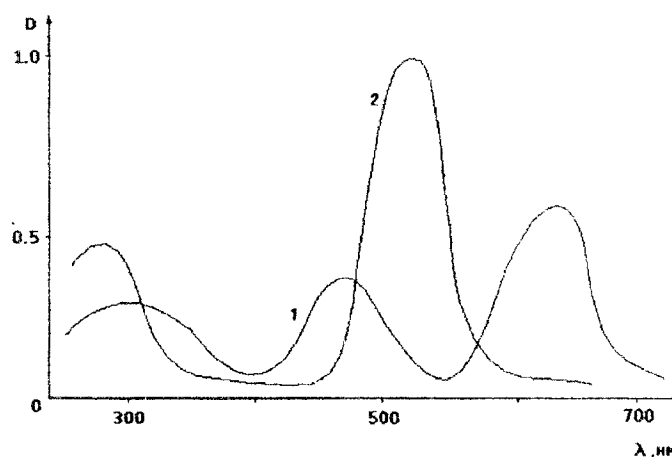


Рис. 1. Спектры поглощения дитизона (1) и его комплекса с кадмием (2) в четырёххлористом углероде.

ПРОЦЕССЫ СОРБЦИИ ИОНОВ КАДМИЯ НА ПОЧВЕННЫХ ОБРАЗЦАХ

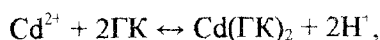
Если прологарифмировать уравнение Френдлиха, то оно примет вид прямой:

$$\lg(x/m) = \lg a + 1/n (\lg c).$$

Прямая, построенная в координатах $\lg(x/m) - \lg(c)$, при пересечении с осью $\lg(x/m)$ образует угол, тангенс которого равен $1/n$, а отрезок отсекаемый данной прямой – $\lg a$.

С целью изучения процессов сорбции в водные растворы кадмия объёмом 100 мл вносились навески почвы массой 1 г. После перемешивания и дальнейшего оседания твёрдой фазы в течение двух часов производилось фильтрование растворов, а затем – экстрагирование и фотометрирование кадмия. Результаты измерений приведены в таблице 3.

Устойчивость комплексных соединений металлов с гумусовыми кислотами зависит от pH почвенного раствора. Так если считать, что реакция с участием ионов кадмия идет по уравнению:



а полная константа устойчивости может быть выражена как

$$K = [\text{Cd}(\text{ГК})_2] [\text{H}^+]^2 / [\text{Cd}^{2+}] [\text{ГК}]^2.$$

Поэтому следующим шагом было изучение влияния водородного показателя на процессы сорбции. pH водного раствора кадмия варьировали в диапазоне 8÷13. Результаты приведены в таблице 4.

Таблица 3.

Изменение сорбции катионов кадмия на образцах почвы

$x \cdot m$	$c_{\text{исх}} \cdot 10^4$	$c_{\text{к}} \cdot 10^4$	$-\lg c$	$-\lg(x \cdot m)$
15	10,1	9,2	6,99	13,41
11	5,3	4,5	7,7	13,72
9,4	2,3	2,03	8,0	13,87
0,8	1,2	0,96	9,25	16,1
0,74	0,5	0,46	9,98	16,41
0,4	0,25	0,23	10,68	17,50

Таблица 4.

Результаты сорбции кадмия в растворах с различным значением pH

pH	$C_0 \cdot 10^4$	$C_{\text{равн}} \cdot 10^4$	$x \cdot m, 10^6$	$-\lg x \cdot m$
12,82	2,3	1,12	2,24	5,65
11,18	2,3	1,24	2,48	5,60
9,05	2,3	1,61	3,22	5,49
7,76	2,3	2,12	4,24	5,37

Изменение значения водородного показателя среды, может свидетельствовать о протекании гидролитических процессов, влияющих на поглощение ионов.

На рисунке 2 изображён график корреляции рН раствора и концентрации кадмия над адсорбентом.

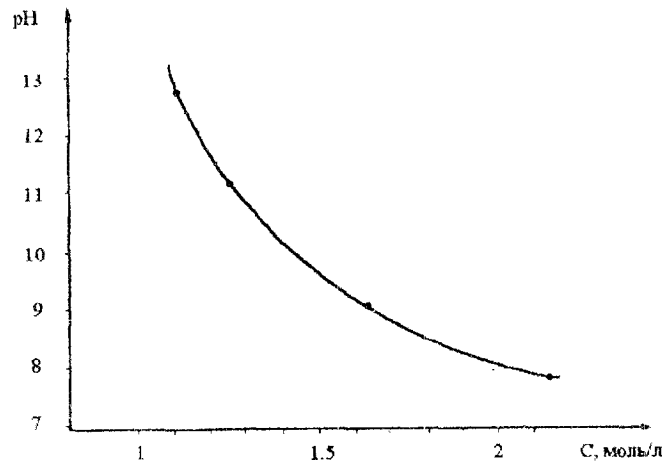
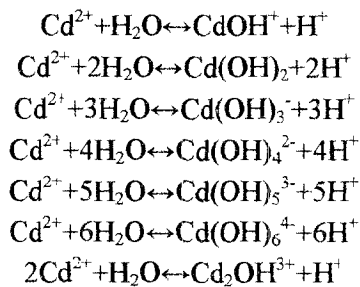


Рис. 2. График корреляции рН раствора и концентрации кадмия над сорбентом

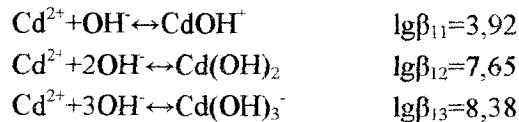
Как видно из рисунка наблюдается заметное влияние рН среды на процессы сорбции кадмия. Так, с понижением рН среды интенсивность адсорбционных процессов падает и при кислых значениях сменяется десорбцией.

Для объяснения влияния рН на процессы сорбции были произведены теоретические расчеты концентрации $[Cd^{2+}]$ и возможность образования $[Cd(OH)_2]$ в зависимости от рН.

Для концентрации $Cd^{2+}=10^{-4}$ М характерно наличие гидролитических процессов [4]:



Рабочее значение рН лежит в диапазоне 7÷13, поэтому, используя литературные данные можно учитывать только вклад частиц Cd^{2+} , $Cd(OH)_3^-$ и $Cd(OH)_2$, при этом пренебрегаем вкладом тех частиц, которые образуются в очень малом количестве.

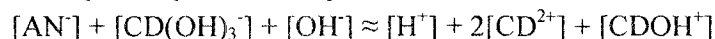


Уравнение материального баланса выглядит следующим образом:

$$C_{Cd} \approx [Cd^{2+}] + [CdOH^+] + [Cd(OH)_2] + [Cd(OH)_3^-] + [OH^-], \text{ ГДЕ } [H^+][OH^-] = B_{H_2O}$$

$$[AN] = 2C_{Cd}$$

Уравнение электронейтральности принимает вид:



Результаты расчетов представлены графически на рисунке 3.

Так, в интервале рН 7 – 8 ед. кадмий присутствует в виде Cd^{2+} . При значении рН=8 начинается образование гидроксида кадмия $Cd(OH)_2$, а при рН=9,7 наблюдается его выпадение в осадок, т.е. переход в аморфное состояние. При рН>8 адсорбция играет второстепенную роль в процессе самоочищения почв, а основным фактором является образование малорастворимого гидроксида ($PP_{Cd(OH)_2} = 1,2 \cdot 10^{-14}$).

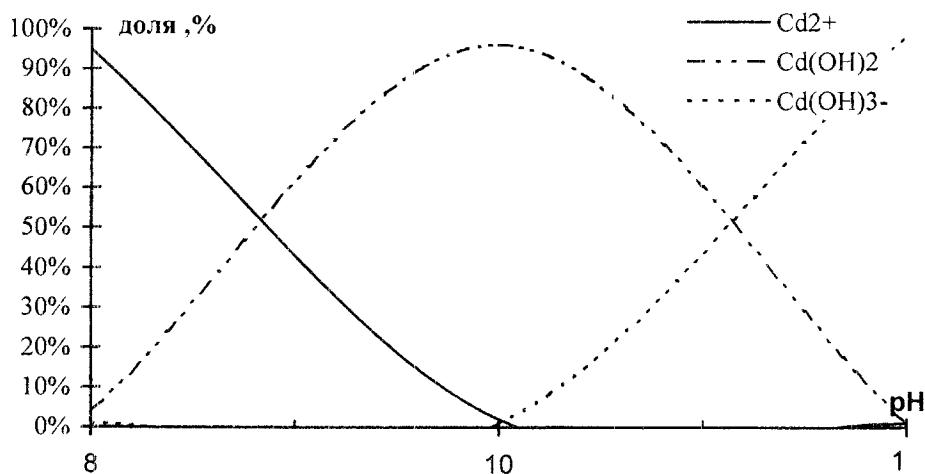


Рис. 3. Доли гидролизованной формы кадмия в диапазоне Ph 8–12.

Следовательно, существует два пути вывода ионов кадмия из биогеохимической миграции. Первый, это концентрирование его на адсорбционных барьерах в почве при рН=7 – 8. второй – образование гидроксида $Cd(OH)_2$ при рН=8,2 – 9,7.

Анализируя, полученные результаты можно сделать определенные выводы. На рисунке 4 представлена схема поведения соединений кадмия в зависимости от вида почв Крыма. В щелочных почвах (например, солонцы Присивашья) наблюдается выпадение в осадок $Cd(OH)_2$ и его вывод из геохимических циклов, в нейтральных почвах (например, черноземы центрального Крыма) – сорбирование его на адсорбционных барьерах, в кислых почвах (например, бурые лесные почвы горного Крыма) наблюдаются процессы десорбции и Cd^{2+} участвует в миграции. Для предотвращения этих процессов рекомендуется проводить известкование данных почв.

ВЫВОДЫ

В результате проведенной работы исследована адсорбция ионов Cd^{2+} на образцах грунта. Загрязнение почв во многом определяется реакцией среды: в щелочных условиях интенсивно поглощается кадмий и выводится из миграции, в кислых наоборот миграция усиливается. При этом выявлено, что гидролитические процессы уменьшают адсорбционную способность кадмия на почвах.

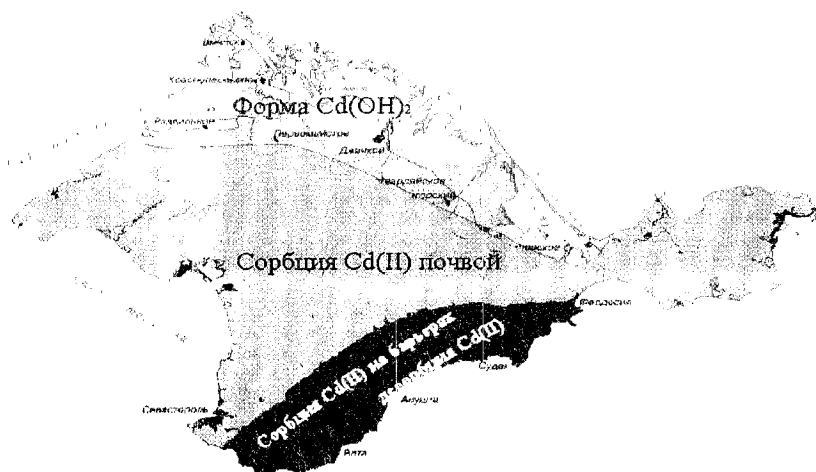


Рис. 4. Схема поведения соединений кадмия на почвах Крыма.

Список литературы

1. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высш. шк., 1989. – 528 с.
2. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. - М.: Высш. шк., 1976. - 280 с.
3. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. – СПб, 1995. – 400 с.
4. Фишгак И.Ф., Ватаман И.И. Термодинамика гидролиза ионов металлов. – Кишинев: Штиинца, 188. – 293 с.

Поступила в редакцию 01.03.2006 г.