СОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ НИКЕЛЯ

КАРПОВА А. Ю., ШУМИЛОВА М. А.

Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34

АННОТАЦИЯ. В работе представлены результаты исследования адсорбции ионов никеля дерново-подзолистой почвой Удмуртской Республики. В интервале исследуемых концентраций металла сорбционный процесс описывается моделью Лэнгмюра, согласно которой дерново-подзолистая почва обладает сильной способностью к поглощению ионов никеля из растворов. В ходе эксперимента величина pH почвенных фильтратов практически не изменялась, что свидетельствует о замещении никелем только катионов в ППК. Использование уравнения Лэнгмюра при описании адсорбции никеля в дерново-подзолистой почве позволяет прогнозировать его миграцию по профилю почвы и ландшафтам с учетом концентрации поллютанта.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: никель, дерново-подзолистая почва, сорбция, изотерма, модель Лэнгмюра.

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение почв промышленными выбросами является важной проблемой современности. Почва является биологическим фильтром, способным поглощать и удерживать различные вещества, предотвращая их попадание в грунтовые воды. Адсорбция – первый защитный барьер, который может предоставить почва в ответ на поступление загрязняющих веществ, в том числе тяжёлых металлов, большая часть которых может связываться с разной степенью прочности почвенным поглощающим комплексом (ППК). В результате сорбции концентрация поллютантов в растворе может быть снижена до уровня, не опасного для биоты [1].

Никель в качестве поллютанта поступает в окружающую среду с выбросами металлообрабатывающих предприятий, со сточными водами, а также с растущими темпами сжигания нефти и нефтепродуктов. В верхних горизонтах почвы он присутствует в виде органически связанных соединений, в том числе легкорастворимых хелатов. Формы никеля, связанные с оксидами железа и марганца, хорошо доступны растениям, таким образом, поллютант из почвы может попасть в растения и далее распространиться по пищевой цепочке. Поглощение никеля почвой зависит от разных факторов, в частности, от ее кислотности (pH). В кислой среде никель подвижен и легко поглощается растениями, при pH более 6,7 никель закрепляется почвой [2].

Цель исследования – изучение адсорбции ионов никеля дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвой Удмуртии и прогнозирование возможности его перехода из загрязненной почвы в грунтовые воды и растения. Объектом исследования является верхний гумусовый горизонт дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В Удмуртской Республике широко распространены дерново-подзолистые почвы, они занимают 68% общей площади земель [3], поэтому этот тип почвы был выбран для проведения лабораторного эксперимента по изучению адсорбции никеля. Отбор, транспортировка и хранение почвенных образцов для проведения экоаналитических исследований осуществлялись согласно ГОСТ 17.4.3.01-83 и ГОСТ 28168-89. Пробоподготовку почвенных образцов и определение таких агрохимических показателей, как pH солевой вытяжки, содержание гумуса, проводили в соответствии с требованиями стандартных методов [4]. Отобранная почва характеризуется как слабогумусированная (содержание гумуса 1,58 %) и слабокислая (pH солевой вытяжки 5,22).

Значение рН почвенных фильтратов устанавливали потенциометрическим методом на иономере И-160 МИ. Исходный раствор никеля с содержанием металла (~0,1М) готовился растворением навески кристаллогидрата $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.», точная концентрация раствора устанавливалась спектроскопически.

Для обеспечения сопоставимых условий взаимодействия ионов никеля с ППК, а также для того, чтобы минимизировать влияние реакций ионного обмена на сорбцию, исследования проводились на фоне 0,01М раствора CaCl_2 при соотношении почва : раствор = 1:10. Воздушно-сухие почвенные образцы массой 18 г, измельченные до размера частиц < 0,1 мм, помещали в центрифужные колбы, к ним добавляли по 180 мл раствора с варьируемой концентрацией никеля в диапазоне от 0,0001 до 0,0028 М. Затем колбы с суспензиями взбалтывались два часа на ротаторе и отстаивались в течение двух суток для установления химического равновесия, после чего пробы центрифугировали в течение 10 мин со скоростью 2500 об/мин. Методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии с электротермической атомизацией на приборе «Shimadzu-AA7000» в надосадочной жидкости определяли равновесную концентрацию ионов никеля по стандартной методике М-02-902-125-2005 [5]. Реактивы, используемые для спектрального анализа, имели квалификацию «о.с.ч.».

Количество поглощенных ионов металла находили по разности между исходными и равновесными концентрациями. Все экспериментальные точки получены в трех повторностях, опыт проводился в двух параллелях. Приведенные данные являются их средними величинами; значение относительного стандартного отклонения находится в пределах 6,0 %.

Содержание ионов никеля, сорбированных почвой, определяли по формуле:

$$C_{\text{сорб}} = \frac{(C_0 - C)V}{m}, \quad (1)$$

где $C_{\text{сорб}}$ – количество поглощенного никеля килограммом почвы, моль/кг; C_0 и C – начальная и равновесная концентрации ионов никеля в растворе соответственно, М; V – объем раствора, дм^3 ; m – масса почвы, кг. Полученные результаты исследований представлены в таблице.

Таблица

Адсорбция ионов никеля дерново-подзолистой почвой

№ п/п	C_0 , М	C , М	$C_{\text{сорб}}$, моль/кг	Степень сорбции, %	$m_{\text{сорб}}$, г	рН
1	0,000140	0,0000116	0,001285	91,70	0,001357	6,331
2	0,000280	0,0000230	0,002571	91,78	0,002716	6,337
3	0,000700	0,0000695	0,006309	90,07	0,006665	6,302
4	0,001401	0,0001572	0,012436	88,78	0,013138	6,300
5	0,002802	0,0004353	0,023662	84,46	0,024997	6,318
6	0,007004	0,0034258	0,035780	60,99	0,037798	6,386

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее универсальным типом взаимодействия, определяющим перераспределение ТМ между почвенным поглощающим комплексом и почвенным раствором, является ионный обмен и адсорбция. В процессе адсорбции тяжелых металлов почвой происходит их распределение между твёрдой и жидкой фазами почв, при этом вещество – сорбат накапливается на поверхности твёрдой фазы [6]. Адсорбция тяжелых металлов в первую очередь зависит от реакции среды: увеличение рН повышает отрицательный заряд ППК, что способствует связыванию ионов металла с гидроксид-ионом и приводит к более прочной адсорбции [7] и образованию многоядерных металл-гидроксидных комплексов на поверхности сорбата [8].

Зависимость количества поглощенного никеля дерново-подзолистой почвой от его равновесной концентрации приведена на рис. 1, который является графическим выражением изотермы Лэнгмюра. По характеру кривой можно предположить, что дерново-подзолистая почва обладает сильной способностью к поглощению ионов никеля из растворов. Начальный участок кривой сорбции преобразуется в прямую линию, расположенную с большим углом наклона к оси абсцисс, что свидетельствует об интенсивной сорбции металла. Действительно, при концентрации никеля в исходном растворе до 1,4 мМоль включительно, дерново-подзолистая почва поглощает его практически полностью (таблица).

Рис. 1. Изотерма Лэнгмюра адсорбции ионов никеля дерново-подзолистой почвой

По классификации Джайлса изотерма адсорбции ионов никеля дерново-подзолистой почвой относится к L-классу (Лэнгмюра) тип 1, который свидетельствует о том, что при низких концентрациях адсорбата он имеет высокое химическое сродство с поверхностью адсорбента [9]. Номер типа характеризует последующее изменение формы кривой при более высоких концентрациях металла, что может быть вызвано как исчерпанием действующих, так и включением новых механизмов адсорбции. Тип 1 обычно обозначают как *min*, что соответствует минимальным изменениям формы изотермы Лэнгмюра.

В соответствии с классификацией Д.Л. Пинского [1], форма изотермы сорбции никеля дерново-подзолистой почвой в примененном диапазоне концентраций относится к группе IA. Принадлежность изотермы к этой группе указывает на очень высокое сродство Ni к обменным позициям, что чаще всего встречается при обмене равновалентных ионов, относящихся как к одной, так и к разным химическим группам. При обмене на других типах почв данные пары противоионов могут дать другие типы изотерм, т.к. тип почвы, участвующий в сорбционном процессе, существенно влияет на форму изотермы [10].

Интенсивное поглощение дерново-подзолистой почвой ионов никеля малой концентрации (рис. 1, таблица) приводит к тому, что по мере заполнения сорбционных центров ППК уменьшается количество незаполненных сорбционных позиций и, соответственно, снижается количество адсорбированного вещества [11]. Данное положение подтверждается изменением формы кривой (рис. 1): угол ее наклона к оси абсцисс уменьшается, что свидетельствует о понижении активности процесса сорбции, характеризующийся, в частности, степенью сорбции (таблица). Следует, однако, отметить, что уменьшение степени сорбции не означает понижение абсолютной массы сорбата. Как видно из таблицы, масса поглощенных почвой ионов никеля возрастает и при его высокой концентрации, но не с такой интенсивностью, как при малых концентрациях, из чего вытекает, что не все активные центры ППК насыщены полностью.

Модель Лэнгмюра базируется на том, что на поверхности сорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата, а все активные центры обладают равной энергией и энтальпией. Несмотря на поликомпонентность и полифункциональность твердой фазы исследуемой дерново-подзолистой почвы, уравнение Ленгмюра в нашем случае хорошо описывает экспериментально полученные зависимости, что позволяет данную модель использовать при изучении адсорбции ионов никеля из раствора на твердой фазе почвы.

Поглощение в верхнем горизонте большей части поступающих в почву ионов металла существенно снижает возможность их миграции по профилю почвы и соседние природные среды. Исходя из того, что рН фонового 0,01М раствора CaCl_2 составляло 6,837, а рН исходной солевой почвенной вытяжки – 5,220, в результате сорбционного процесса рН фильтратов увеличилось в среднем на 1,1 единицу рН и оказалось равной 6,3. Следует отметить, что в соответствии с диаграммой распределения (рис. 2) [12], в данном диапазоне рН в растворе преобладают катионы никеля ($2+$), т.е. в сорбционных процессах принимают участие негидролизованные ионы металла.

Рис. 2. Диаграмма распределения гидроксокомплексов никеля(II)

Как было ранее установлено [1], никель может вытеснять недиссоциирующие протоны из ППК, занимая обменные позиции, а также способен замещать в ППК Na, Ca и другие катионы. В ходе эксперимента во всем интервале исследуемых концентраций никеля нами зафиксирована практически неизменная величина рН фильтратов, следовательно, протоны не принимали участия в процессе сорбции. Таким образом, в условиях проведенного нами эксперимента никель замещает в ППК только катионы, что также подтверждается характеристикой IА изотермы по классификации Пинского.

ВЫВОДЫ

В статических условиях проведено исследование процесса сорбции ионов никеля дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвой. Установлено, что сорбционный процесс хорошо описывается моделью Лэнгмюра во всем диапазоне исследуемых концентраций металла. Выявлено, что дерново-подзолистая почва Удмуртской Республики обладает высокой поглотительной способностью по отношению к никелю. Неизменная величина рН почвенных фильтратов указывает на замещение ионами никеля в ППК катионов других металлов. Использование уравнения Лэнгмюра при описании адсорбции никеля дерново-подзолистой почвой позволяет прогнозировать его миграцию по профилю почвы и ландшафтам, учитывая концентрацию поллютанта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пинский Д. Л. Ионообменные процессы в почвах. Пушкино: Институт почвоведения и фотосинтеза РАН, 1997. 166 с.
2. Микроэлементы. Никель. URL: <https://agrostory.com/info-centre/agronomists/mikroelementy-nikel/> (дата обращения 15.03.2019).
3. Ковриго В. П. Почвы Удмуртской Республики. Ижевск: РИО ИжГСХА, 2004. 490 с.
4. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 487 с.
5. М-02-902-125-2005. Методика количественного химического анализа. Определение As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn (кислоторастворимые формы) в почвах и донных отложениях атомно-абсорбционным методом.
6. Sposito G. The surface chemistry of soils. Oxford University Press, 1984. 234 p.
7. Martinez-Villegas N., Flores-Vélez L. M., Dominguez O. Sorption of lead in soil as a function of pH: a study case in México // Chemosphere, 2004, vol. 57, no. 10, pp. 1537-1542.
8. Stumm W., Morgan J. J. Chemical equilibria and rates in natural waters // In book: Aquatic Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1996, pp. 521-531.
9. Путилина В. С., Галицкая И. В., Юганова Т. И. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. 2009. № 90. С. 1-155.

10. Шумилова М. А., Петров В. Г., Лопатина М. В. Изучение сорбционных процессов никеля (2+) типичными региональными почвами // Вестник Удмуртского университета. Серия Физика и химия. 2013. Вып. 2. С. 40-46.
11. Соколова Т. А., Трофимов С. Я. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен. Тула: Гриф и К, 2009. 172 с.
12. Расчет равновесий в аналитической химии. URL: <http://chemequ.ru/online-progs/> (дата обращения 16.04.2019).

SORPTION CAPACITY OF SOD-PODZOLIC SOIL IN RELATION TO NICKEL IONS

Karpova A. Yu., Shumilova M. A.

Udmurt Federal Research Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia

SUMMARY. The paper presents the results of a study of the adsorption of nickel ions by sod-podzolic soil. The soil is a biological filter that can absorb and hold various substances, preventing them from entering the groundwater. Nickel as a pollutant enters the environment with emissions from metalworking enterprises, with wastewater, as well as with increasing rates of burning oil and oil products. The purpose of the research is to study the adsorption of nickel ions by sod-podzolic heavy loamy soil of Udmurtia and predicting the possibility of its transition from polluted soil to groundwater and plants. The equilibrium concentration of nickel ions in the soil filtrates was determined by the standard method using atomic absorption spectrophotometry with electrothermal atomization using a Shimadzu-AA7000 instrument. The number of absorbed ions was found by the difference between the initial and equilibrium concentrations. The sorption process can be described by the Langmuir model over the entire range of metal concentrations studied. The nature of the Langmuir isotherm obtained indicates that sod-podzolic soil has a strong ability to absorb nickel ions from solutions. The initial part of the sorption curve is converted into a straight line located at a large angle of inclination to the abscissa axis, which indicates intense metal sorption. Intensive absorption of low concentration of nickel ions by the sod-podzolic soil leads to the fact that as the sorption centers of the soil absorbing complex are filled, the number of unfilled sorption positions decreases and, accordingly, the amount of adsorbed substance decreases too. However, a decrease in the degree of sorption does not mean a decrease in the absolute mass of the sorbate. The amount of nickel ions absorbed by the soil also increased at its high concentration, but not with such intensity as at low concentrations, which means that not all active centers of the soil absorbing complex are fully saturated. During the experiment, the pH of the filtrates remained almost unchanged over the entire range of nickel concentrations studied; therefore, the protons did not participate in the sorption process. Thus, under the conditions of our experiment, nickel replaces only cations in the soil absorbing complex. The use of the Langmuir equation in the description of nickel adsorption in sod-podzolic soil makes it possible to predict its migration along the soil profile and landscapes, taking into account the concentration of pollutant.

KEYWORDS: nickel ions, sod-podzolic soils, adsorption.

REFERENCES

1. Pinsky D. L. *Ionoobmennyye protsessy v pochvakh* [Ion-exchange processes in soils]. Pushchino: Institut pochvovedeniya i fotosinteza RAN Publ., 1997. 166 p.
2. *Mikroelementy. Nikel'* [Trace elements Nickel]. URL: <https://agrostory.com/info-centre/agronomists/mikroelementy-nikel/> (accessed March 15, 2019).
3. Kovrigo V. P. *Pochvy Udmurtskoy Respubliki* [Soils of the Udmurt Republic]. Izhevsk: IzhGSHA Publ., 2004. 490 p.
4. Arinushkina E. V. *Rukovodstvo po khimicheskomu analizu pochv* [Guide to chemical analysis of soil]. Moscow: MGU Publ., 1970. 487 p.
5. *M-02-902-125-2005. Metodika kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Opredeleniye As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn (kislotorastvorimyye formy) v pochvakh i donnykh otlozheniyakh atomno-absorbtsionnym metodom* [Methods of quantitative chemical analysis. Definition of As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn (acid soluble forms) in soils and bottom sediments by atomic absorption].
6. Sposito G. *The surface chemistry of soils*. Oxford University Press, 1984. 234 p.
7. Martinez-Villegas N., Flores-Vélez L. M., Dominguez O. Sorption of lead in soil as a function of pH: a study case in México. *Chemosphere*, 2004, vol. 57, no. 10, pp. 1537-1542. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.08.099>
8. Stumm W., Morgan J. J. Chemical equilibria and rates in natural waters. In book: *Aquatic Chemistry*. New York: John Wiley & Sons, 1996, pp. 521-531.
9. Putilina V. S., Galitskaya I. V., Yuganova T. I. Adsorbtsiya tyazhelykh metallov pochvami i gornymi porodami. Kharakteristiki sorbenta, usloviya, parametry i mekhanizmy adsorbtsii [Adsorption of heavy metals by soils and rocks. Sorbent characteristics, conditions, parameters and mechanisms of adsorption: an analytical review]. *Ekologiya. Seriya analiticheskikh obzorov mirovoy literatury* [Ecology. A series of analytical reviews of world literature], 2009, no. 90, pp. 1-155.
10. Shumilova M. A., Petrov V. G., Lopatina M. V. Izucheniye sorbtsionnykh protsessov nikelya (2+) tipichnymi regional'nymi pochvami [Study of sorption processes of nickel (2+) by typical regional soils]. *Vestnik Udmurtskogo universiteta. Seriya Fizika i khimiya* [Bulletin of Udmurt University. Series Physics and Chemistry], 2013, iss. 2, pp. 40-46.
11. Sokolova T. A., Trofimov S. Ya. *Sorbtsionnyye svoystva pochv. Adsorbtsiya. Kationnyy obmen* [Sorption properties of soils. Adsorption. Cation exchange]. Tula, Гриф и К Publ., 2009. 172 p.
12. *Raschet ravновесий v analiticheskoy khimii* [Calculation of equilibria in analytical chemistry]. URL: <http://chemequ.ru/online-progs/> (accessed April 16, 2019).

Карпова Алина Юрьевна, кандидат сельскохозяйственных наук, научный сотрудник,
Институт механики УдмФИЦ УрО РАН, тел. 8(912)8518086, e-mail: alinap30@yandex.ru

Шумилова Марина Анатольевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник,
Института механики УдмФИЦ УрО РАН, тел. 8(912)8748107, e-mail: mashumilova@mail.ru