



УДК 631.445.4:631.95

Ступенчатая десорбция различных форм тяжелых металлов из чернозема выщелоченного

Цыплаков С.Е., Соколова С. А., Стекольников К. Е., Котов В.В.

Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Поступила в редакцию 9.03.2010 г.

Аннотация

Предложена методика десорбции различных форм тяжелых металлов из чернозема выщелоченного на основе последовательного химического фракционирования по измененной схеме Тессьера. Содержание металлов в полученных фракциях определено атомно-абсорбционным и спектрофотометрическим методами. Рассмотрено влияние органо-минеральной системы удобрений на содержание различных форм тяжелых металлов в черноземе выщелоченном. Проанализированы: контрольный вариант, вариант с внесением двойной дозы минеральных удобрений и вариант с внесением дефеката.

Ключевые слова: десорбция, фракционирование, чернозем выщелоченный, органо-минеральная система удобрений, дефекат, атомно-абсорбционная спектроскопия, спектрофотометрический анализ

By the method of chemical serial fractionating the desorption of different forms of heavy metals from lighed chernozem was realized. Content of metals in the received fractions have been detected by atomic adsorption spectroscopy and spectrophotometric analysis methods. Influence of organo-mineral fertilizer system on content of different forms of heavy metals in lighed chernozem was considered. Control variant, variant with double doze of mineral fertilizers and variant with defekata was analysed.

Key words: desorption, fractionating, lighed chernozem, organo-mineral fertilizer system, defekata, atomic adsorptionspectroscopy, spectrophotometric analysis

Введение

Состояние ионов металлов, степень их связанности с компонентами почв, возможность комплексообразования и миграции в этих сложных и полидисперсных системах еще недостаточно изучены. Многокомпонентность почв вызывает многообразие в них типов межчастичных взаимодействий. Наличие в составе органической части почв гумусовых кислот и гумина, а неорганической – солей поликремниевой кислоты (силикатов) определяет образование гетерополярных и комплексно-гетерополярных солей. Первые формируются за счет реакций ионного обмена, а вторые из-за присутствия в молекулах гумусовых кислот и силикатов электроотрицательных атомов вследствие комбинированного ион-ионного и донорно-акцепторного взаимодействий. Образование комплексных гетерополярных солей особенно характерно для компонентов почв с ионами тяжелых металлов, являющимися акцепторами электронных пар.

Одними из важнейших компонентов почв являются железистые минералы (гетит, гематит, ферроксигит, ферригидрит и др.), способные к взаимодействию с ионами тяжелых металлов (ТМ). Кроме того, тяжелые металлы могут входить в состав неорганических солей, содержащихся в почвах, например, карбонатов. Высокорастворимая поверхность почвенных агрегатов способствует также взаимодействиям сорбент-сорбент по механизму физической адсорбции за счет слабых вандер-ваальсовых сил.

Информация о содержании различных по типу взаимодействия с компонентами почв форм ТМ в зависимости от применяемой системы удобрений крайне важна и имеет большое значение для химии окружающей среды, агрохимии, агроэкологии, почвоведения и других наук, изучающих поведение металлов в природных системах.

Целью работы было установление содержания в почве ряда тяжелых металлов различной степени связности и применимости для этого спектрофотометрии (СФ).

Объекты и методы исследований

Объект исследования представлял собой чернозем выщелоченный малогумусный среднесиловый тяжелосуглинистый. Содержание гумуса в исследованных почвах варьировалось от 1,31 до 6,33 %. Проанализированы варианты, не содержащие минеральных и органических удобрений (абсолютный контроль), с внесением в почву двойной дозой минеральных удобрений (2NPK) в количестве 120 кг/га действующего вещества для азота, фосфора и калия, обработанные дефекатом (отход производства свекловичного сахара, содержащий карбонат кальция). Значения рН водных вытяжек изменялись в диапазоне 5.8÷7.4, что соответствует слабокислым и нейтральным почвам.

Средством получения информации о содержании разных форм ТМ является методика химического фракционирования по схеме Тессьера [1], включающая пять последовательных этапов (табл. 1). На первом из них навеска почвы обрабатывается раствором хлорида магния, в результате чего из почвы десорбируются катионообменные формы ТМ (солевая вытяжка). На втором этапе под действием ацетатной буферной смеси происходит кислотное растворение, в результате чего в раствор переходят карбонатные и физически сорбированные формы ТМ. Третий (редуцирующий) этап заключается в обработке почвы раствором солянокислого гидроксиламина в уксусной кислоте при рН 2, в результате чего образующийся раствор содержит ионы железа и других переходных металлов, связанных в почве с его оксидами. На четвертом (окисляющим) этапе почва обрабатывается раствором пероксида водорода в смеси азотной кислоты и ацетата аммония. При этом происходит деструкция гуминовых кислот и разрушение их комплексов с металлами. Пятый этап заключается в обработке почвы царской водкой, в результате чего ТМ высвобождаются из негидролизующих комплексов и гумина. Все полученные экстракты анализируют на содержание ТМ методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Схема Тессьера имеет недостатки, заключающиеся в низкой экспрессности ряда этапов, а также в образовании мутных растворов, что делает проблематичным применение для их анализа метода спектрофотометрии. Между тем спектрофотометрия является достаточно надежным, экспрессным методом и не

требует использования дорогостоящего оборудования, как метод атомно-абсорбционной спектроскопии.

Предлагаемая нами система десорбции имеет отличия от схемы химического фракционирования Тессiera (табл. 1).

1) Для проведения СФ анализа (с целью предотвращения образования мутных растворов) на первом этапе в качестве экстрагента был применен 1М раствор хлорида калия вместо 1М раствора хлорида магния. Замена катиона магния на катион калия предотвращает образование новых нерастворимых форм (гидроксидов, карбонатов, фосфатов, силикатов и др.) и солей, гидролизующихся по катиону, в процессе обработки почвы.

2) На третьем этапе извлечения ТМ из образцов почвы была использована ацетатно-аммонийная вытяжка, которая широко применяется для определения подвижных форм соединений элементов ТМ в карбонатных и некарбонатных почвах. В случае высокого содержания карбонатов в почве присутствие катиона аммония необходимо для поддержания определенного значения рН, т. е. для предотвращения его смещения в щелочную область.

3) На четвертом этапе нами были использованы только растворы азотной кислоты и пероксида водорода (других концентраций и без добавления ацетата аммония в отличие от системы Тессiera) для более полного окисления железа до трехвалентного состояния, что также было продиктовано спецификой спектрофотометрического определения железа с сульфосалициловой кислотой.

4) В целях предотвращения перераспределения металлов между различными фазами-носителями, десорбция металлов на первом и втором этапах осуществлялась в течение не более чем 1 часа. Согласно схеме Тессiera извлечение металлов на первых этапах ведется 4-6 или даже 16 часов [1].

В работе были использованы следующие методики приготовления растворов и условия извлечения различных форм ТМ.

1) 1М раствор хлорида калия рН 7. Экстрагирование проводили при комнатной температуре при непрерывном перемешивании на ротаторе в течение часа.

2) Ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4.8 (1 л раствора содержит 108 мл ледяной 98% уксусной кислоты, 75 мл 25% водного раствора аммиака). Экстрагирование проводили при комнатной температуре при непрерывном перемешивании на ротаторе в течение часа.

3) 0,04М раствор солянокислого гидроксиламина в 25% уксусной кислоте (1 литр раствора содержит 250 мл ледяной уксусной кислоты и 2,78 г гидроксиламина). Экстракцию проводили при $96 \pm 3^\circ\text{C}$ с периодическим перемешиванием в течение 5 часов.

4) Смесь 0,02 М HNO_3 и 30% H_2O_2 , доведенная до рН 2 (Из фиксанала готовили 0,05М раствор азотной кислоты; для получения 0,04 М раствора, из него отбирали 400 мл и переносили в мерную колбу на 1 л. Для приготовления экстрагента смешивали 537,6 мл полученной азотной кислоты и 462,4 мл 30% пероксида водорода). Реакционную смесь нагревали до $85 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 5 часов при непрерывном перемешивании.

5) Царская водка (смесь концентрированных азотной и соляной кислот в объемном соотношении 1:3). Экстрагирование проводили в течение 12 часов.

После каждого этапа почву отделяли от экстракта центрифугированием в течение 15 минут при скорости 3000 об/мин и фильтровали через фильтр «синяя лента» с размером пор 1 мкм.

Таблица 1. Схема последовательного фракционирования ТМ по методу Тессьера и использованная в работе схема десорбции ТМ

Этап	Схема Тессьера для навески 0.5 г по [2]	Схема десорбции для воздушно-сухой навески (соотношение почва : экстрагент 1:10)	Извлеченные формы ТМ
1.Солевая вытяжка	1М хлорид магния, рН 7, 8 мл, взбалтывать 1 час	1 М хлорид калия, рН 7	Катионообменные
2.Кислотное растворение	8 мл 1М уксусная кислоты/ацетат натрия, рН 5	Ацетатно-аммонийная вытяжка, рН 4.8	Карбонатные, физически сорбированные
3.Редуцирующий этап	20 мл 0.04 М солянокислого гидроксиламина в 25% уксусной кислоте, рН 2. 96°C	0.04 М раствор гидроксиламина с добавлением 25% раствора уксусной кислоты до рН 2, 96±3°C	Связанные с оксидами железа и марганца
4.Окислительный этап	27% пероксид водорода, 3.2 М ацетат аммония в 20% азотной кислоте	0,02 М раствор HNO ₃ и 30% раствор H ₂ O ₂ , доведённые до рН 2 добавлением HNO ₃	Сорбированные на гумусовых кислотах
5.Остаточный этап	Царская водка	Царская водка	Связанные с негидролизруемыми комплексами и гумином

Сравнение результатов анализа спектрофотометрического и атомно-абсорбционного методов проводили на примере определения железа.

Содержание железа в фильтрах определяли фотометрическим методом с сульфосалициловой кислотой на спектрофотометре СФ-26. Относительное стандартное отклонение спектрофотометрического определения не превышало 5%.

Содержание ТМ (Fe, Cd, Zn, Pb, Cu) в вытяжках было определено на атомно-абсорбционном спектрометре «Спектр-5» [2]. Диапазон ошибок составил 2-20%.

Результаты и их обсуждение

Железо содержится в почве в наибольшем количестве, что подтверждается полученными нами данными. Индивидуальными геохимическими фазами-носителями железа, и соответственно других тяжелых металлов в почве являются

карбонаты, оксиды и гидроксиды железа и марганца, глинистые минералы, гумусовые вещества [3,4].

Содержания различных форм железа в пахотном слое (0-20 см) чернозема выщелоченного, определенные двумя независимыми методами (спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным) представлены в таблице 2. Различия между соответствующими значениями не превышают 6%, что свидетельствует о высокой степени корреляции полученных экспериментальных данных. Следовательно, СФ методику можно успешно использовать для определения различных форм соединений железа, а также, вероятно, и других ТМ в данных вытяжках.

Таблица 2. Содержание различных форм соединений железа в пахотном слое чернозема выщелоченного

Варианты	Карбонатные и физически сорбированные формы, мг/кг		Формы железо-марганцевых конкреций, мг/кг		Формы, связанные с гумусовыми веществами, мг/кг	
	СФ	ААС	СФ	ААС	СФ	ААС
Контроль	1.2	1.147	481	469.1	157	165.5
2NPK	2.5	2.12	395	418.1	209	208.8
Дефекат	0.4	0.286	349	374.8	131	137.3

Суммарное содержание соединений железа в пахотном слое исследованных образцов варьируется в пределах 562-686 мг/кг (рис.1). рН водных вытяжек уменьшается при внесении удобрений и возрастает при добавлении дефектата по сравнению с контрольными образцами. Установлено, что при возрастании значения рН происходит уменьшение суммарного количества железа, что соответствует данным, представленным в работе [5]. Карбонат кальция, присутствующий в дефектате в качестве неорганического компонента, способствует возрастанию количества связанных форм железа. Таким образом, внесение дефектата создает условия для преобладания наименее растворимых форм железа в почве. Суммарное количество железа в пахотном слое с двойной дозой минеральных удобрений и в контрольном образце существенно не изменяется.

Содержание легкоподвижных катионообменных форм железа мало и не превышает 1.65 мг/кг по данным ААС (рис.1). Наибольшее количество железа извлекается на этапе 3 при обработке почвы гидроксиламином, который, являясь восстановителем, переводит железо в двухвалентное состояние (табл.3). Таким образом удаляются катионы железа, являющиеся изоморфными примесями минеральных компонентов почвы. Процесс восстановления приводит также к разрыву обменных и донорно-акцепторных ковалентных связей в комплексных соединениях.

При рН>4 (этапы 1, 2) концентрация железа в вытяжке соответствует растворимости наиболее растворимых гидроксидов железа, при низких значениях рН (этапы 3, 4) – менее растворимых оксидов: гематита и магнетита.

Минимальное содержание железа, связанного с оксидами марганца, также наблюдается на варианте с дефектатом, на вариантах с минеральными удобрениями, и при абсолютном контроле его количество имеет величину одинакового порядка, что свидетельствует о незначительной роли вносимых удобрений.

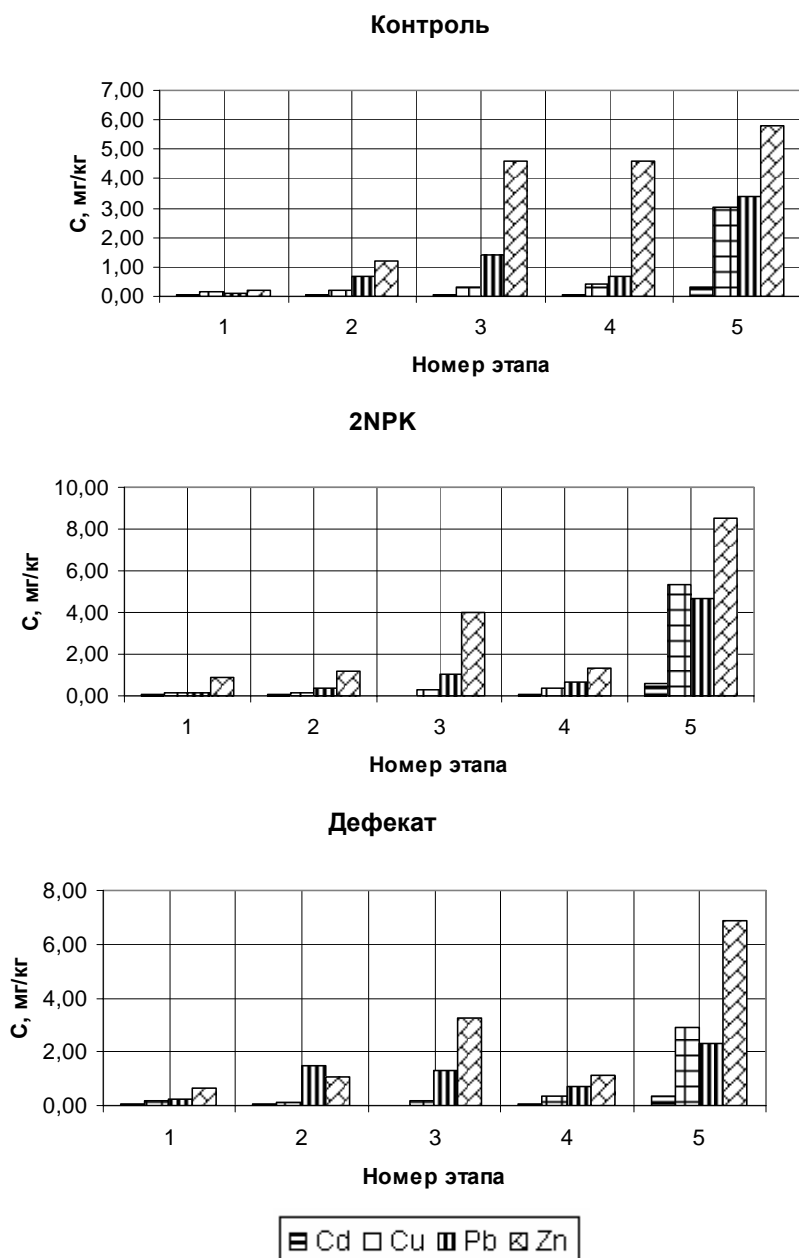


Рис. 1. Содержание различных форм ТМ в пахотном слое чернозема выщелоченного

Наименьшее количество железо-гумусовых соединений наблюдается на образцах, обработанных дефекатом, а максимальное на варианте с минеральными удобрениями, но для пахотного слоя (0-20 см) эти различия незначительны.

Малое суммарное количество кадмия в исследуемых образцах почвы (0.48-0.55 мг/кг) свидетельствует, в частности, о существенном выносе данного элемента растениями, так как он эффективно поглощается как корневой системой, так и листьями. Кадмий наиболее подвижен в кислых почвах [6]. Увеличение значения pH почв с внесением дефеката приводит к снижению подвижности кадмия и, как следствие, к уменьшению содержания катионообменных форм. Внесение дефеката способствует уменьшению количества подвижного кадмия еще и потому, что в данных условиях он способен образовывать минералы (CdCO_3 , CdO). Кадмий характеризуется невысоким значением константы устойчивости его гуминовых и

фульватных комплексов ($\lg K$ 3.02÷4.7) [7], а также сильным взаимодействием его соединений с оксидами и аморфными соединениями железа, алюминия и марганца, что подтверждается полученными экспериментальными данными по содержанию соответствующих форм (рис.1). Наибольшее количество кадмия входит в состав негидролизуемых комплексов и гумина, что не является значимым с точки зрения экологической безопасности.

Таблица 3. Массовые доли различных форм ТМ в пахотном слое чернозема выщелоченного по данным ААС

Металл	Варианты	Катионо-обменные формы	Физически сорбируемые формы	Формы, связанные с		Негидролизуемый остаток в ЦВ
				оксидами Fe, Mn, Al	орг. веществами	
Cd	Контроль	14,5	10,9	7,3	12,7	54,5
	2NPK	11,5	10,3	1,3	5,1	71,8
	Дефекат	6,2	14,6	0,0	0,4	68,8
Cu	Контроль	3,9	5,1	7,8	9,9	73,3
	2NPK	2,8	2,7	5,1	6,2	83,2
	Дефекат	4,8	3,4	5,3	10,1	76,4
Pb	Контроль	1,9	10,5	22,7	11,1	53,8
	2NPK	2,3	5,8	14,8	9,1	68,0
	Дефекат	4,1	24,9	21,1	12,2	37,7
Zn	Контроль	1,1	7,3	28,0	28,2	35,4
	2NPK	5,4	7,3	25,3	8,2	53,8
	Дефекат	4,9	8,1	25,3	8,5	53,2
Fe	Контроль	0,2	0,2	69,0	24,3	6,3
	2NPK	0,2	0,3	60,9	30,5	8,1
	Дефекат	0,2	0,1	66,6	24,4	8,7

Содержание меди в исследованных образцах невелико и варьируется в пределах от 4 до 6 мг/кг. Наибольшее ее количество обнаружено в составе труднорастворимых фракций, включающих соединения меди с легкоподвижными органическими веществами и негидролизуемыми комплексами. Ключевыми реакциями, управляющими поведением меди в чернозёме выщелоченном являются, вероятно, процессы комплексообразования. Множество органических соединений образуют растворимые и нерастворимые комплексы с медью. Гуминовые и фульвокислоты образуют устойчивые комплексы с медью ($\lg K$ 8.4), особенно, когда она присутствует в почве в малых количествах. Важным типом закрепления меди является также адсорбция её ионов минеральной частью почвы. Наибольшее количество адсорбированной меди связано с оксидами железа, алюминия и марганца, а также с глинистыми минералами. Эти неподвижные соединения представляют наиболее устойчивую форму меди в исследуемой почве. Существенных различий по содержанию меди в контрольном варианте и образцах с внесением удобрений и дефеката не обнаружено.

Содержание свинца изменяется в диапазоне 6÷24 мг/кг. Обращает на себя внимание большее содержание физических сорбированных форм свинца в образцах

почвы, обработанной дефекатом, по сравнению с контрольными и обработанными минеральными удобрениями образцами, что может быть связано с образованием малорастворимых карбонатов, преимущественно извлекаемых на этапе 2. Наибольшее количество свинца и меди находится в виде негидролизуемого остатка и в связанном с органическим веществом состоянии. Константа устойчивости фульватных комплексов свинца ($\lg K$ 6.5) ниже, чем аналогичные величины для меди ($\lg K$ 8.4), но выше, чем для кадмия ($\lg K$ 4.7) и цинка ($\lg K$ 5.36) [7], поэтому роль комплексообразования в фиксации данного элемента достаточно велика. Полученные нами результаты по содержанию меди, цинка и свинца согласуются с данными работы [8].

Содержание цинка изменяется в диапазоне 11÷28 мг/кг. Наибольшее его количество присутствует в виде негидролизуемого остатка, а также форм, связанных с оксидами и органическим веществом. Малоподвижные соединения цинка, вероятно, образуются за счет его взаимодействия с минералами групп монтмориллонита, аллофонов и аллофаноидов и в меньшей степени за счет обменных химических реакций с карбонатами и фосфатами.

ТМ образуют следующий убывающий ряд по общему содержанию в исследуемых образцах: $Zn > Pb > Cu > Cd$.

Заключение

1. Предложена новая схема последовательной десорбции ТМ из чернозема выщелоченного на основе измененной системы Тессьера. Данная схема характеризуется высокой экспрессностью первых этапов, а также образованием вытяжек различных форм ТМ в виде растворов, которые пригодны для СФ анализа.

2. Разработана методика спектрофотометрического определения железа в полученных методом последовательной десорбции вытяжках. Данные СФ анализа хорошо согласуются с результатами ААС определения содержания железа, что предполагает возможность использования метода спектрофотометрии для анализа других ТМ в данных вытяжках.

3. Внесение в почву дефеката способствует образованию менее подвижных и, как следствие, менее экологически значимых ТМ.

4. Не выявлено существенных различий в содержании ТМ для контрольных образцов и содержащих двойную дозу минеральных удобрений.

5. Содержание Pb, Cd, Cu, Zn в исследуемых образцах не превышает ПДК, свидетельствует о благоприятной эколого-химической характеристике исследуемой почвы.

Список литературы

1. Водяницкий Ю. Н. Методы последовательной экстракции тяжелых металлов из почв – новые подходы и минералогический контроль (аналитический обзор) // Почвоведение, 2006.-№10.-С.1190-1199.

2. Г. Юинг. Инструментальные методы химического анализа: Пер. с англ.-М.: Мир, 1989.-608 с.

3. Водяницкий Ю.Н., Добровольский В.В. Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах. – М.: Почвенный институт им. Докучаева РАСХН, 1998. – 216 с.

4. Borggaard O.K. Phase identification by selective dissolution techniques// Iron in soils and clay minerals. Dordrecht: Reidel, 1988. P. 83-98.

5. Воробьева Л.А. Теория и методы химического анализа почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1995.-134 с.

6. Федоров А. С. Устойчивость почв к антропогенным воздействиям.- СПб.: Изд-во С.-Петербур. Ун-та, 2008.-204 с.

7. Исидоров В. А. Введение в химическую экотоксикологию: Учеб. пособие. -СПб: Химиздат, 1999.-144с.

8. Минкина Т.М. Формы соединений тяжелых металлов в почвах степной зоны // Почвоведение 2008. №7. С 810-818/

Цыплаков Сергей Евгеньевич – аспирант кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета., тел.: 8(4732)537172.

Соколова Светлана Анатольевна - кандидат химических наук, доцент кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета. тел.: 8(4732)537678.

Стекольников Константин Егорович – кандидат сельскохозяйственных наук, заведующий кафедрой почвоведения Воронежского государственного аграрного университета имени К.Д. Глинки, тел.: 8(4732)537172.

Котов Владимир Васильевич – доктор химических наук, профессор кафедры химии Воронежского государственного аграрного университета, тел.: 8(4732)537678

Tsyplakov Sergey E. – postgraduate student of chemistry department of Voronezh state agricultural university, e-mail: tsyplakov@mail.ru

Sokolova Svetlana A. - candidate of chemical sciences, associate professor of analytical chemistry department of Voronezh state agricultural university. e-mail: sokolova_chm@mail.ru.

Stekolnikov Konstantin E. – candidate of agricultural sciences, manager of soil science department of Voronezh state agricultural university, e-mail: soil@agrochem.vsau.ru,

Kotov Vladimir V. – doctor of chemical sciences, professor of chemistry department of Voronezh state agricultural university