УДК 631.415.12; 631.414.3; 550.424

АДСОРБЦІЙНІ МЕХАНІЗМИ БАР'ЄРНОЇ ФУНКЦІЇ ҐРУНТІВ У МІГРАЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

Мірошниченко М.М., к.с.-г. н., провідний науковий співробітник

Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О.Н.Соколовського Української академії аграрних наук

Одним з ключових моментів сучасного екологічного нормування є уявлення про ґрунт як депонуюче і буферне середовище на шляху техногенних потоків шкідливих речовин, зокрема важких металів. Ця захисна біосферна функція ґрунту має перед усе бар'єрний характер, адже на відстані декількох сантиметрів ґрунтового профілю можуть значно змінюватись кислотні та окисно-відновлювальні умови, вміст карбонатів і півтораокисів. Не менш важливе значення мають і адсорбційні властивості ґрунту, внаслідок чого найбільша кількість катіоногенних металів концентрується у верхніх шарах ґрунту. Як правило, ґрунти з високою адсорбційною здатністю, обумовленою вмістом органічної речовини і глинистих мінералів, є високобуферними щодо транслокації і водної міграції таких небезпечних елементів, як Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Co та інші. Згідно з теорією катіонного обміну і вченням К.К. Гедройця про ґрунтовий поглинальний комплекс (ГПК), двовалентні катіони важких металів через свою велику атомну масу мають дуже високу енергію поглинання і за цією властивістю поступаються лише тривалентним катіонам і водню. Внаслідок цього природне видалення поглинутих важких металів з ґрунту є надзвичайно повільним. Період напіввидалення цинку складає від 70 до 510 років, кадмію - від 13 до 110 років, міді - від 310 до 1500 років і свинцю від 740 до 5900 років (Iimura, за [1]). Отже, незважаючи на зворотний характер іонообмінних процесів, десорбція поглинутих ґрунтом важких металів у природних умовах є дуже слабкою і визначається в першу чергу кислотністю опадів і ґрунтового розчину.

Основними механізмами функціонування ґрунту як адсорбційного бар'єру можна вважати іонообмінний (з вилуговуванням лужноземельних, лужних елементів і водню) та специфічно-сорбційний (з вилуговуванням H^+ [2]). Дослідження цих механізмів бар'єрної функції ґрунтів проводилось у лабораторії охорони ґрунтів від техногенного забруднення ІГА УААН під керівництвом докт. с.-г. наук А.І.Фатєєва протягом 1996-2000 років.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Об'єкти досліджень - зональні ґрунти, основні характеристики яких наведені в таблиці 1. Метод досліджень - порівняльно-аналітичний, проведення фізико- хімічних експериментів у суспензії 1:10 і лабораторних дослідів на моделях орного шару ґрунтів (у колонках висотою 25 см) та ґрунтового профілю (у колонках висотою 75 см). Забруднення ґрунту проводилось розчинами сульфатів важких металів у рівноеквівалентному співвідношенні та у десятиразовому перевищенні регіонального кларку. У ґрунті та елюаті визначались: pH потенціометрично, Ca і Mg комплексометричним методом, Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Co - на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115.

Таблиця 1 - Характеристика ґрунтів, використаних у модельних дослідах і експериментах

Ґрунт	PH		Поглинуті основи, ммоль/кг ґрунту			Гумус, %	Фізична глина,%
	водний	сольовий	Ca	Mg	Сума		
Дерново-підзолистий	5,6	4,1	70	3,5	84	1,0	13,5
Чорнозем опідзолений	5,7	4,5	408	62	476	3,7	42,9
Чорнозем типовий	6,1	5,4	720	74	808	4,9	56,3
Чорнозем південний	6,5	5,6	500	80	600	4,0	44,4

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Депротонізація. Реакціям іонного обміну важких металів і водню властивий досить сильний механізм зворотного зв'язку. Поглинання катіонів важких металів супроводжується вилученням водню з лужних і слабокислотних груп та зменшенням pH ґрунтового розчину. Останнє, у свою чергу, зменшує іонізацію груп -COOH і негативний заряд колоїдів, міцність зв'язку катіонів з ґрунтом і поглинання елементів у цілому [3].

При внесенні розчинних солей металів (хлоридів, нітратів, сульфатів) на цей процес накладаються зміни гідролітичної кислотності розчину. Таким чином, реакція розчину після поглинання ґрунтом катіонів важких металів визначається рівновагою системи:

$$\text{ҐРУНТ} \underset{H^+\text{гідролітичний}}{\overset{H^+\text{поглинутий}}{\rightleftharpoons}} \text{РОЗЧИН} \qquad (1)$$

Дослідження показали, що параметри протонної рівноваги цієї системи в значній мірі залежать від вихідного pH води. У слабокислому середовищі ґрунт може виступати як донор, так і як акцептор протонів. При реакції, близькій до нейтральної, спостерігається тільки підкислення розчину, а при pH менше 5,1 - навпаки, поглинання протонів чорноземом опідзоленим. Отже, водень як елемент з аномально високою здатністю до поглинання ґрунтом успішно конкурує з катіонами важких металів за місце в ГПК. Як свідчить рисунок 1, це відбувається при іонній силі (I) розчину важких металів до $5x10^{-6}$, після чого система ґрунт-розчин втрачає стійкість до підкислення середовища, і спостерігається інтенсивна депротонізація ГПК. Депротонізація при взаємодії з важкими металами властива ґрунту і після насичення його поглинального комплексу кальцієм.

При поглинанні важких металів ґрунтом у кислому середовищі відбувається конкурентна адсорбція важких металів і протонів, що має наслідком зменшення кислотності врівноваженого розчину. Зміна активності H^+ при цьому буде визначатись кількістю протонів, які визвільнюються внаслідок гідролізу солі до ($a_{г1}^{H+}$) і після ($a_{г2}^{H+}$) взаємодії з ґрунтом, витискуються важкими металами з ГПК ($a_{в}^{H+}$) та поглинаються ґрунтом з розчину ($a_{п}^{H+}$):

$$\Delta a^{H+} = a_{до}^{H+} - a_{після}^{H+} = a_{г1}^{H+} - (a_{г2}^{H+} + a_{в}^{H+} - a_{п}^{H+}) = (a_{г1}^{H+} - a_{г2}^{H+}) + (a_{п}^{H+} - a_{в}^{H+}) \qquad (2)$$

Перші два чинники протонної рівноваги в системі ґрунт-розчин характеризують кислотні властивості солі, два останні - кислотно-основні властивості ґрунту. При pH менше, ніж точка нульового заряду, забрудник виступає в ролі кислоти (за Бренстедом), тобто речовини, здатної віддавати протон, а ґрунт - як основа, що приймає його. Напрямок зміни кислотності врівноваженого розчину дозволяє порівняти кислотні властивості важких металів і основні властивості ґрунту (рис. 2). Базоїдна активність чорнозему південного переважає при $I > 10^{-4,4}$, чорнозему типового - при $I > 10^{-5,4}$, дерново-підзолистого ґрунту - при $I < 10^{-4.}$ Наведені графіки свідчать про якісну протилежність чорнозему південного і дерново-підзолистого ґрунту, для першого з яких існує нижня межа, а для другого - верхня межа базоїдних властивостей.

Викладене пояснює протилежні зміни обмінної кислотності різних за генезисом ґрунтів після забруднення важкими металами. При моделюванні сумарного навантаження важкими металами 10^{-5} моль/кг ґрунту з подальшою промивкою 1000 мм опадів сольовий pH дерново-підзолистого ґрунту збільшувався з 4,14 до 4,24, чорнозему типового - зменшувався з 5,44 до 5,37, а чорнозему південного - з 5,60 до 5,32. Отже, при однаковому забрудненні в різних ґрунтах може відбуватись як вилучення водню до елюату з ГПК, так і його поглинання.

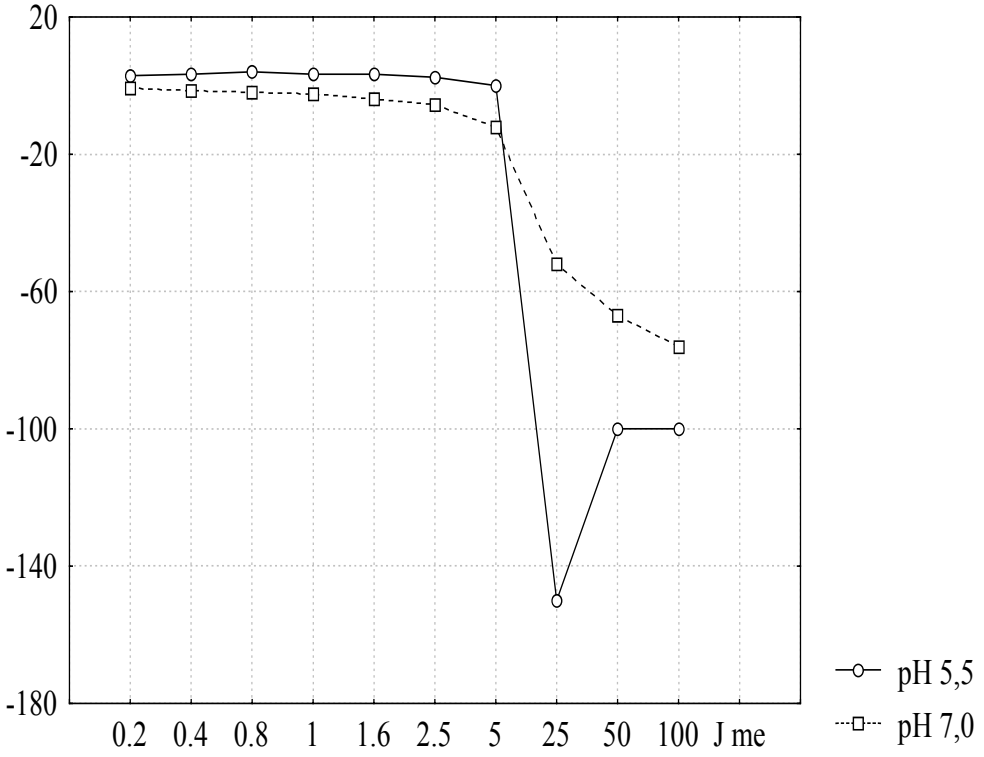
Таким чином, кислотна рівновага в системі ґрунт-розчин є індивідуальною для окремих ґрунтів у конкретних умовах.

Зазначені закономірності обумовлюють суттєву різницю в реакції ґрунту як фізико-хімічної системи на раптове (аварійне) і поступове (аеральне) надходження важких металів. У першому випадку відбуватиметься значне підкислення ґрунтового розчину і, як наслідок - кисла реакція елюату і посилена міграція забрудника. При поступовому забрудненні ґрунту сполуками важких металів останні адсорбуються переважно специфічно і в обмін на Ca^{2+}, що призводить до слабкого підкислення елюату та незначної міграції забрудника.

Декальцінація. Іонообмінна адсорбція важких металів призводить до вилучення з ГПК кальцію та магнію, які можуть видалятися з орного шару ґрунту за умови промивного водного режиму. Розміри таких втрат при забрудненні розчинними сполуками важких металів визначаються наступними факторами: вмістом обмінного кальцію і магнію та наявністю їх мінеральних форм (природна вилугованість від карбонатів), кислотністю опадів і ґрунтового розчину, характером навантаження, кількістю поглинутого забрудника, водним режимом і часом з моменту надходження полютанту.

Ефективність ґрунту як адсорбційного бар'єру великою мірою визначається повнотою обміну Ca+Mg - Me, отже, десорбцією перших двох елементів. Апроксимуюча функція залежності вилуговування кальцію і магнію від сумарного навантаження, на наш погляд, повинна мати вигляд

$$(Ca,Mg)_{el} = \frac{(Ca,Mg)_{погл} \times \sum Me^{a}}{\left[(Ca,Mg)_{погл} - \sum Me^{sa}\right] \times \sum Me^{a}} \qquad (3)$$



де $(Ca, Mg)_{el}$ - сумарна кількість вилугованих кальцію і магнію, моль;

Рис. 1- Кислотна рівновага системи чорнозем опідзолений - розчин важких металів. Вісь Х - іона сила розчину поліелемнтного забрудника до взаємодії з ґрунтом, 10^{-6}; вісь У - різниця активності водню у суспензії ґрунт-розчин до і після взаємодії з поліелементним забрудником, 10^{-9} моль/л.

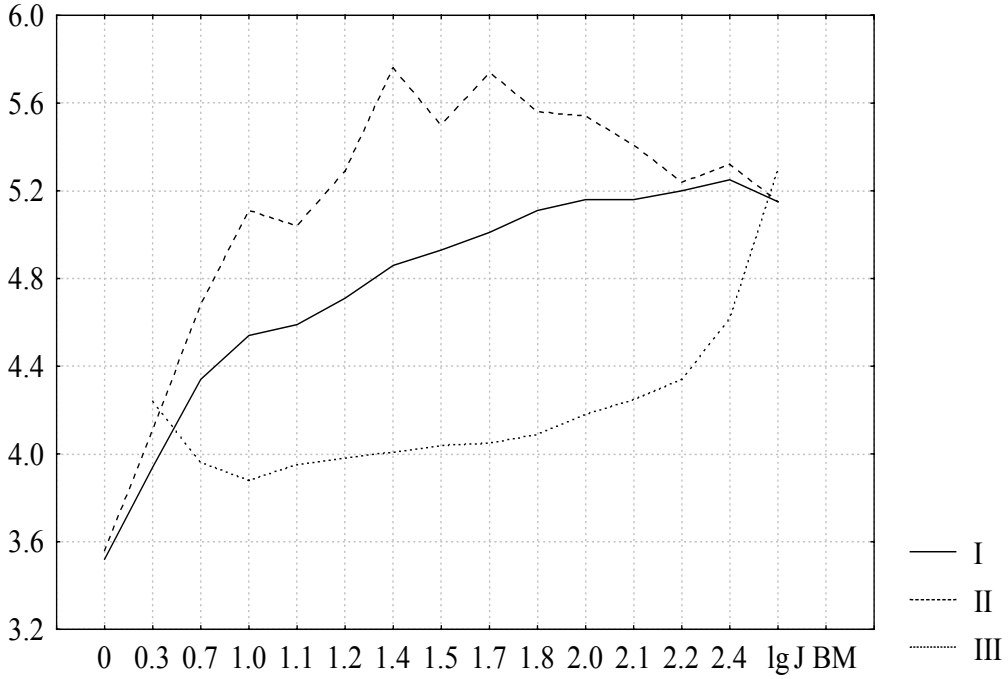


Рис. 2- Поглинання H^{+} ґрунтами з розчину важких металів.

Вісь Х - від'ємний логарифм іонної сили розчину поліелементного забрудника до взаємодії з ґрунтом, 10^{-3}; вісь У - від'ємний логарифм різниці активності водню в суспензії ґрунт - розчин до і після взаємодії з поліелементним забрудником, моль/л; I - чорнозем типовий; II - чорнозем південний; III-дерново-підзолистий супіщаний ґрунт.

$(Ca, Mg)_{погл.}$ - сумарна кількість поглинутих кальцію і магнію, моль;

Σ_{Me}^{a} - сумарна кількість обмінно поглинутих важких металів, моль;

Σ_{Me}^{sa} - сумарна кількість необмінно поглинутих важких металів, моль.

Фізичний зміст цієї функції полягає в близькому до еквівалентного вилуговуванні при невисоких навантаженнях і поступовому зниженні ефективності бар'єру, яка обмежується сумарною кількістю поглинутих катіонів (асимптота).

Втрати ґрунтом кальцію і магнію після забруднення важкими металами можна вважати еквівалентними до поглинутої кількості останніх, з урахуванням природного рівня вилуговування. При залповому забрудненні ґрунту спостерігається близьке до еквівалентного зростання вмісту кальцію та магнію в елюаті при 1000 мм опадів. Подальше промивання видаляє із забруднених ґрунтів менше лужноземельних катіонів, ніж із незабруднених аналогів. Найбільша різниця у вилуговуванні при повторній промивці спостерігалась на чорноземах південному, звичайному і типовому - до 50%, найменша - на ґрунтах опідзоленого ряду.

Буферна ємність бар'єру. Експериментальні дані, одержані при поступовому забрудненні моделей орного шару ґрунтів і промиванні водою у кількості 2000 мм опадів за шість місяців, свідчать про явну недостатність буферних властивостей дерново-підзолистого супіщаного ґрунту при сумарному забрудненні понад 32 ммоль/кг (рис.3). Для чорноземів суглинкового гранулометричного складу вилуговування кальцію і магнію лінійно зростає в дослідженому інтервалі навантажень. Неспроможність дерново-підзолистого ґрунту утримувати велику кількість забрудників приводить до міграції важких металів і поглинання їх у підорних шарах ґрунту. За вмістом кислоторозчинних (1н HC1) важких металів забруднення дерново-підзолистого ґрунту простежується до глибини 50-60 см, тоді як в чорноземах коефіцієнт концентрації цих елементів збільшується тільки в шарах 30-40 см на 20-60%.

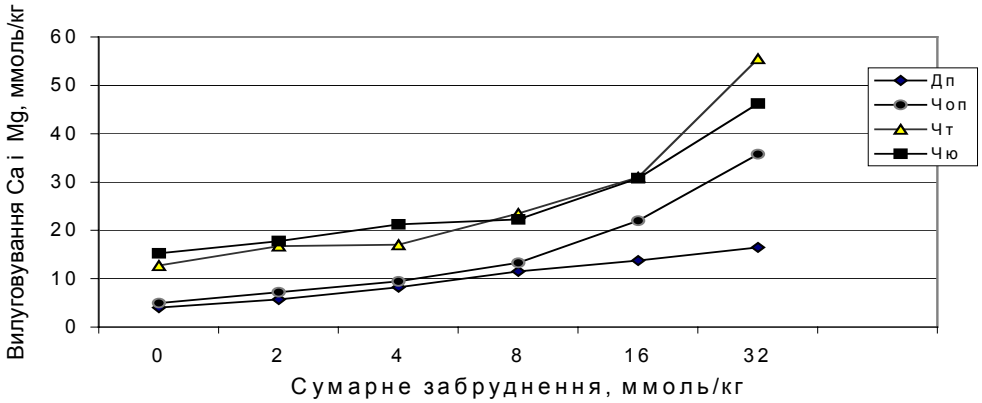


Рис. 3 - Декальцінація орного шару ґрунтів різних типів при поліелементному забрудненні

Якщо уявити ґрунтовий профіль як послідовність з *n* елементарних адсорбційних бар'єрів, то перенос розчинних форм важких металів буде описуватись рівнянням нерозривності [4]

$$\frac{dC}{dt_x} = \frac{-dF}{dx_t} \qquad (4)$$

де F - потік розчинних речовин у площині х;

C - кількість розчинних речовин на одиницю об'єму ґрунту.

Таблиця 2 - Показники бар'єрної функції дерново-підзолистого ґрунту (1) і чорнозему типового (2) до міграції цинку при штучному забрудненні орного шару

Глибина, см	Генетичні горизонти		Коефіцієнт концентрації		Показник стійкості бар'єрної функції		Показник акумулятивності	
	1	2	1	2	1	2	1	2

0-10	НЕ	Н	75	53	1,6	1,7	0,37	0,40
10-20	НЕ	Н	75	47	2,3	3,0	0,35	0,38
20-30	НЕ	Н	40	26	3,2	87	0,19	0,19
30-40	Ір	Нр	19	1,2	4,4	3,2	0,07	0,07
40-50	Ір	Нр	5,5	1,0	не визн.	не визн.	0,01	0,01
50-60	Ір	Ph	1,0	1,0	не визн.	не визн.	0,01	0,01
0-60	-	-	4,0	20	51	1400	0,72	0,75

Стійкість ґрунту до забруднення, тобто відношення зміни потоку привнесення речовини (ΔF) та її виносу (ΔF^1), буде дорівнювати

$$res^1_n = \frac{\Delta F_1}{\Delta F^1_1} \times \frac{\Delta F^1_1}{\Delta F^1_2} \times \ldots \times \frac{\Delta F^1_{n-1}}{\Delta F^1_n} = \frac{\Delta F_1}{\Delta F^1_n} \qquad (5)$$

Порівнюючи за цим показником пошарову ефективність бар'єрної функції по затриманню полютанту, слід відзначити велике значення адсорбційних властивостей підорного шару (табл. 2). Ефективність бар'єру залежить не стільки від кількості поглинутої екзогенної речовини, як від її низхідного потоку, що формується в умовах промивного або спорадично-промивного водного режиму. Десорбція важких металів, зокрема цинку, до ґрунтового розчину в забрудненому шарі формує певну концентрацію такого потоку, яка поступово зменшується в профілі дерново-підзолистого супіщаного ґрунту по мірі повторного поглинання елементу. В чорноземі типовому важкосуглинковому зміни концентрації цинку на межі 30-см глибини дуже різкі. Розраховані показники акумулятивності [5] цих ґрунтів свідчать про подібність профільного розподілу важких металів, що пов'язано із залповим характером забруднення, внаслідок чого швидкості притоку і відтоку полютантів є неспівставними.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почве и растениях : Пер. с англ.- М.: Мир, 1989. - 439 с.
2. Горбатов В.С., Зырин Н.Г. Адсорбция Zn, Pb, Cd почвой и кислотно-основное равновесие //Вестн. Моск. ун-та. Сер. 17, Почвоведение. -1988.- № 3.- С. 21-25.
3. Понизовский А.А., Пинский Д.Л., Воробьева Л.А. Химические процессы и равновесие в почвах.- М.:Изд-во МГУ, 1986. -102 с.
4. Най П.Х., Тинкер П.Б. Движение растворов в системе почва-растение.- М.: Колос, 1980. -368 с.
5. Водяницкий Ю.Н., Пинский Д.Л. Оценка потенциальной устойчивости почв к загрязнению тяжелыми металлами // Доклады Россельхозакадемии. -1998. -№2. -С.27-28.