

УДК: 631.413.2:661.642

Адсорбция арсенит-иона некоторыми почвами Удмуртии

© 2016. М. А. Шумилова, к. х. н., с. н. с.,
В. Г. Петров, д. х. н., зав. лабораторией,
Институт механики Уральского отделения РАН,
426067, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34,
e-mail: mashumilova@mail.ru

Возможное загрязнение окружающей среды Удмуртии мышьяксодержащими веществами обусловлено уничтожением химического оружия, в частности, люизита. Следовательно, особую актуальность приобретает исследование процесса адсорбции арсенит-иона некоторыми типами почв Удмуртии с использованием изотерм Лэнгмюра и Фрейндлиха. На основе полученных экспериментальных данных построены графики модифицированных изотерм адсорбции арсенита натрия четырьмя исследуемыми почвами. Вычисленные параметры изотерм адсорбции показали, что максимальной поглотительной способностью обладает дерново-сильнопodzolistая супесчаная почва, а минимальной – дерново-сильнопodzolistая слабосмытая почва. Поглотительная способность почвы зависит от таких её агрохимических характеристик, как гранулометрический состав, содержание гумуса, pH почвенной вытяжки. Невысокие значения коэффициентов адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха свидетельствуют о незначительном закреплении в почвах арсенит-иона и, соответственно, о его высокой миграционной способности в почвах под действием элюентов, в частности, атмосферных осадков. Высокую подвижность в природных объектах арсенит-иона необходимо учитывать при организации экологического мониторинга.

Ключевые слова: арсенит-ион, адсорбция, изотерма Лэнгмюра, изотерма Фрейндлиха, константы адсорбции.

Adsorption of arsenite-ion by some soils of Udmurtia

M. A. Shumilova, V.G. Petrov,
Institute of Mechanics of Ural branch Russian Academy of Sciences,
34 T. Baramzinoy St., Izhevsk, Russia, 426067,
e-mail: mashumilova@mail.ru

Possible contamination of the environment of Udmurtia by arsenic compounds is related to chemical weapons destruction. The aim of this work is to study adsorption of arsenite-ions by four soil types of the Udmurt Republic, as well as the impact of the main agrochemical characteristics of soils on this process. A study of the adsorption behavior of arsenite-ion in soils was carried out with the use of equations of Langmuir and Freundlich. It has been shown that most of represented isotherms corresponded to the linear expressions. It is possible to determine the basic constants of isotherms. For example, the Freundlich isotherm constant for sod-modal-podzolic sandy loam soil is 26.92, and for the gray forest podzolized soil Freundlich isotherm constant is 18.62, for the sod-carbonate lightly leached soil Freundlich isotherm constant is 17.78, at the sod-modal-podzolic weakly eroded soil Freundlich isotherm soil constant is 14.79. According to the coefficient of adsorption maximum absorbency is characteristic of sod-modal-podzolic sandy loam soil, and minimum absorbency of sod-modal-podzolic weakly eroded soil. Small values of the constants of Langmuir and Freundlich isotherms show a weak holding capacity of soils in relation to arsenite-ion. These parameters cause high migration ability of arsenic compounds in natural environments. It is shown that the absorption capacity of soil in relation to arsenite-ion depends on its agro-chemical characteristics such as particle size distribution, humus content, pH of soil extract. High mobility of arsenite-ion in natural objects should be considered in environmental monitoring.

Keywords: arsenite-ion, adsorption, isotherm Langmuir, isotherm Freundlich, adsorption constants.

Широкое распространение загрязнения окружающей среды соединениями мышьяка привело к интенсивному изучению его поведения и, особенно, его миграционной способности в природных объектах, в частности, в почвах. При изменении условий окружающей

среды миграция мышьяка в подземные воды может резко возрасти, что повлечет за собой рост хронического отравления людей мышьяком. Для прогнозирования и предотвращения данных явлений необходимо исследовать особенности поведения мышьяка, а также

учитывать характер, последовательность и зональность химических процессов в природных объектах.

В Удмуртии возможное загрязнение окружающей среды арсенитом натрия и другими мышьяксодержащими веществами связано с процессом уничтожения такого вида химического оружия как люизит, иприт-люизитные смеси, а также с переработкой их реакционных масс после детоксикации [1]. Целью представленной работы является исследование адсорбции распространенными типами почв Удмуртии арсенит-иона и влияния на процесс основных агрохимических характеристик почв.

Материалы и методика исследования

Сорбционные процессы арсенит-иона исследовались в лабораторных условиях на А горизонтах четырех основных типов почв Удмуртии: дерново-сильнопodzолистая, дерново-сильнопodzолистая слабосмытая, дерново-карбонатная выщелоченная слабосмытая, серая лесная опodzоленная. Отбор, транспортировка и хранение почвенных образцов для проведения экоаналитических исследований осуществлялись согласно стандартам [2,3]. Проведение пробоподготовки почвенных образцов и определение таких агрохимических показателей, как содержание гигроскопической влаги, рН водной и солевой вытяжки, содержание гумуса проводили в соответствии с требованиями стандартных методов [4]. Значение рН почвенной вытяжки устанавливали потенциометрическим методом с помощью иономера И-160 МИ.

Исходный раствор арсенит-иона с содержанием металла 60,0 мг/дм³ для изучения сорбционных процессов готовили растворением навески NaAsO₂ квалификации «чистая для анализа» («ч.д.а.»), точную концентрацию устанавливали спектроскопически. Изотермы адсорбции были получены варьированием исходных концентраций в суспензиях арсенит-иона от 2,95 до 58,99 мг/дм³. К воздушно-сухим почвенным образцам приливали раствор арсенита натрия различной концентрации в соотношении 1 : 9, после чего фазы перемешивали гомогенизатором в течение нескольких дней до установления равновесия. По разности концентраций иона в исходном растворе и в фильтрате определяли поглощённое количество мышьяка, отнесённое к единице почвы. Концентрацию ионов мышьяка в фильтратах устанавливали методом атомно-абсорбционной спектрофо-

тометрии с электротермической атомизацией в присутствии палладиевого модификатора на приборе «Shimadzu-AA7000» (Япония) по стандартной методике М-02-902-125-2005 [5]. Все реактивы, используемые для спектрального анализа, имели квалификацию «особо чистое» («о.с.ч.»).

Результаты и обсуждение

Нами было проведено исследование особенностей сорбции арсенит-иона основными типами почв Удмуртии: дерново-сильнопodzолистой, дерново-сильнопodzолистой слабосмытой, дерново-карбонатной и серой лесной, некоторые агрохимические показатели которых, установленные в лаборатории, представлены в таблице 1.

Адсорбцию характеризуют как самопроизвольный процесс аккумуляции вещества на границе раздела фаз. Изотерма адсорбции представляет собой график зависимости количества адсорбированного вещества от его равновесной концентрации, построенный по результатам измерений в экспериментах с серией растворов с различными исходными и, соответственно, с различными равновесными концентрациями адсорбата.

Для описания изотерм поглощения ионов металлов почвой часто используют уравнение Лэнгмюра, имеющее следующий вид:

$$C_{\text{сорб}} = C_{\text{max}} \frac{K_L \cdot c}{1 + K_L \cdot c} \quad (1)$$

или в линеаризованной форме:

$$\frac{1}{C_{\text{сорб}}} = \frac{1}{C_{\text{max}}} + \frac{1}{C_{\text{max}} \cdot K_L \cdot c} \quad (2),$$

где $C_{\text{сорб}}$ – количество компонента, адсорбированного твёрдой фазой, отнесённой к её массе; c – равновесная концентрация компонента в растворе; K_L – эмпирический коэффициент адсорбции, или коэффициент Лэнгмюра, характеризующий прочность связи между элементом и сорбционными участками и энергию их взаимодействия; Q_{max} – максимум адсорбции, или ёмкость монослоя Лэнгмюра. Равновесное состояние системы «раствор – твёрдая фаза», в которой происходят адсорбционные процессы при постоянной температуре, описывается также уравнением изотермы адсорбции Фрейндлиха:

Таблица 1

Характеристика почвенных образцов

№ п/п	Тип почвы	Гранулометрический состав	Материнская порода	Гумус, %	pH	
					H ₂ O	KCl
1	Дерново-сильнопodzолистая	Супесчаная	На двучленных породах	7,69	6,22	5,58
2	Дерново-сильнопodzолистая слабосмытая	Тяжелосуглинистая	На покровных глинах и отложениях	1,58	6,23	5,22
3	Дерново-карбонатная выщелоченная слабосмытая	Тяжелосуглинистая	На покровных глинах и суглинках, подстилаемых пермскими карбонатными глинами	3,28	6,63	5,57
4	Серая лесная опodzоленная	Тяжелосуглинистая	На покровных глинах и отложениях	4,74	6,41	5,37

Таблица 2

Параметры уравнений Лэнгмюра и Фрейндлиха, рассчитанные для адсорбции арсенит-иона распространёнными типами почв Удмуртии

№ п/п	C _{нач} , мг/дм ³	C _{равн} , мг/дм ³	C _{сорб} , мг/кг	Q _{max} , мг/кг	K _L , дм ³ /мг	K _F	1/n
дерново-сильнопodzолистая супесчаная							
1	2,950	0,580	21,087	58,82	0,95	26,92	0,29
2	5,899	1,522	38,959				
3	14,748	7,866	61,248				
4	23,597	12,506	98,706				
5	35,392	31,536	34,360				
6	47,194	40,976	55,644				
7	58,992	45,093	123,698				
дерново-сильнопodzолистая слабосмытая							
1	2,950	1,162	16,180	0,13	-0,69	14,79	0,25
2	5,899	3,512	21,601				
3	14,748	10,749	36,191				
4	23,597	20,898	24,429				
5	35,392	35,355	0,378				
6	47,194	47,180	0,123				
7	58,992	58,977	0,133				
дерново-карбонатная выщелоченная слабосмытая							
1	2,950	1,120	16,470	125,00	0,15	17,78	0,54
2	5,899	2,427	31,422				
3	14,748	6,509	74,154				
4	23,597	12,036	104,630				
5	35,392	33,411	17,967				
6	47,194	40,520	60,398				
7	58,992	49,789	82,832				
серая лесная опodzоленная							
1	2,950	1,214	15,530	71,43	0,19	18,62	0,44
2	5,899	1,906	35,740				
3	14,748	12,562	19,567				
4	23,597	21,196	21,485				
5	35,392	18,178	154,967				
6	47,194	43,786	30,671				
7	58,992	35,209	214,050				

$$C_{\text{сорб}} = K_F \cdot c^{1/n} \quad (3)$$

или в линеаризованной форме:

$$\lg C_{\text{сорб}} = \lg K_F + \frac{\lg c}{n} \quad (4),$$

где $C_{\text{сорб}}$ – количество компонента, адсорбированного твёрдой фазой, отнесённой к её массе; c – равновесная концентрация компонента в растворе; K_F – коэффициент адсорбции Фрейндлиха, характеризующий общую сорбционную способность твёрдой фазы; $1/n$ – эмпирический показатель степени в уравнении Фрейндлиха, обычно $n > 1$.

Исследование в лабораторных условиях адсорбционно-десорбционного равновесия арсенит-иона в почвах позволило получить экспериментальные данные, представленные

в таблице 2, на основе которых построены линеаризованные формы изотермы адсорбции арсенита натрия исследуемыми почвами (рис. 1 и 2).

На построенном линеаризованном графике (рис. 1) уравнения Лэнгмюра (1) отрезок, отсекаемый на оси ординат, соответствует величине K_L , а тангенс угла наклона прямой соотносится с коэффициентом (табл. 2). Таким образом, с помощью графика можно рассчитать K_L , который практически является коэффициентом распределения иона между твёрдой фазой и раствором, и вычислить величину максимальной адсорбции Q_{max} .

Как видно из рисунка 1 Б, полученные экспериментальные данные для дерново-слабоподзолистой слабосмытой почвы практически не соответствуют изотерме Лэнгмюра. Вычисленные по линии тренда константы свидетельствуют о неспособности почвы удерживать арсенит-ионы. Данное явление

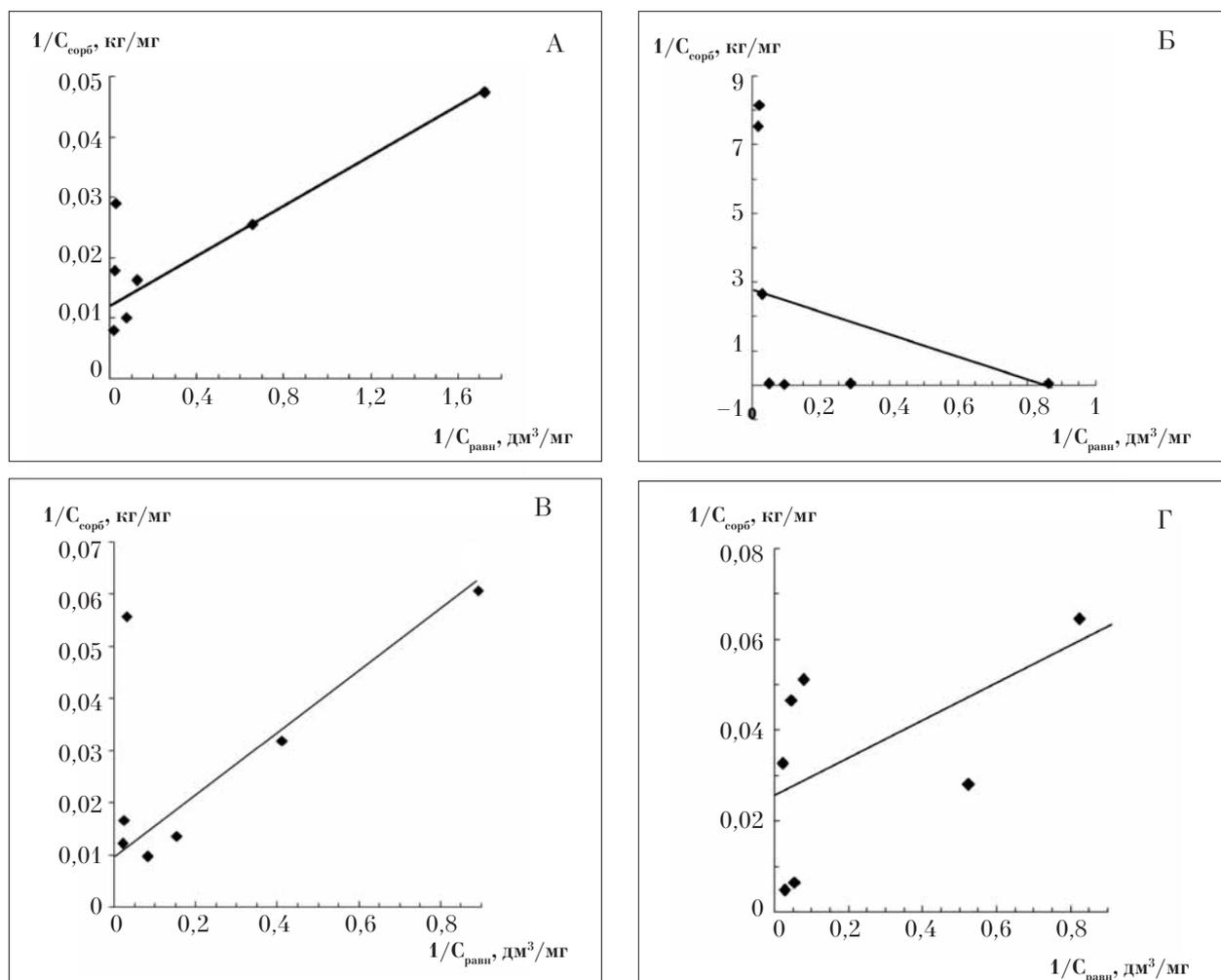


Рис. 1. Изотермы Лэнгмюра для сорбции арсенит-иона А горизонтами почв: А – дерново-слабоподзолистой супесчаной; Б – дерново-слабоподзолистой слабосмытой; В – дерново-карбонатной выщелоченной слабосмытой; Г – серой лесной оподзоленной

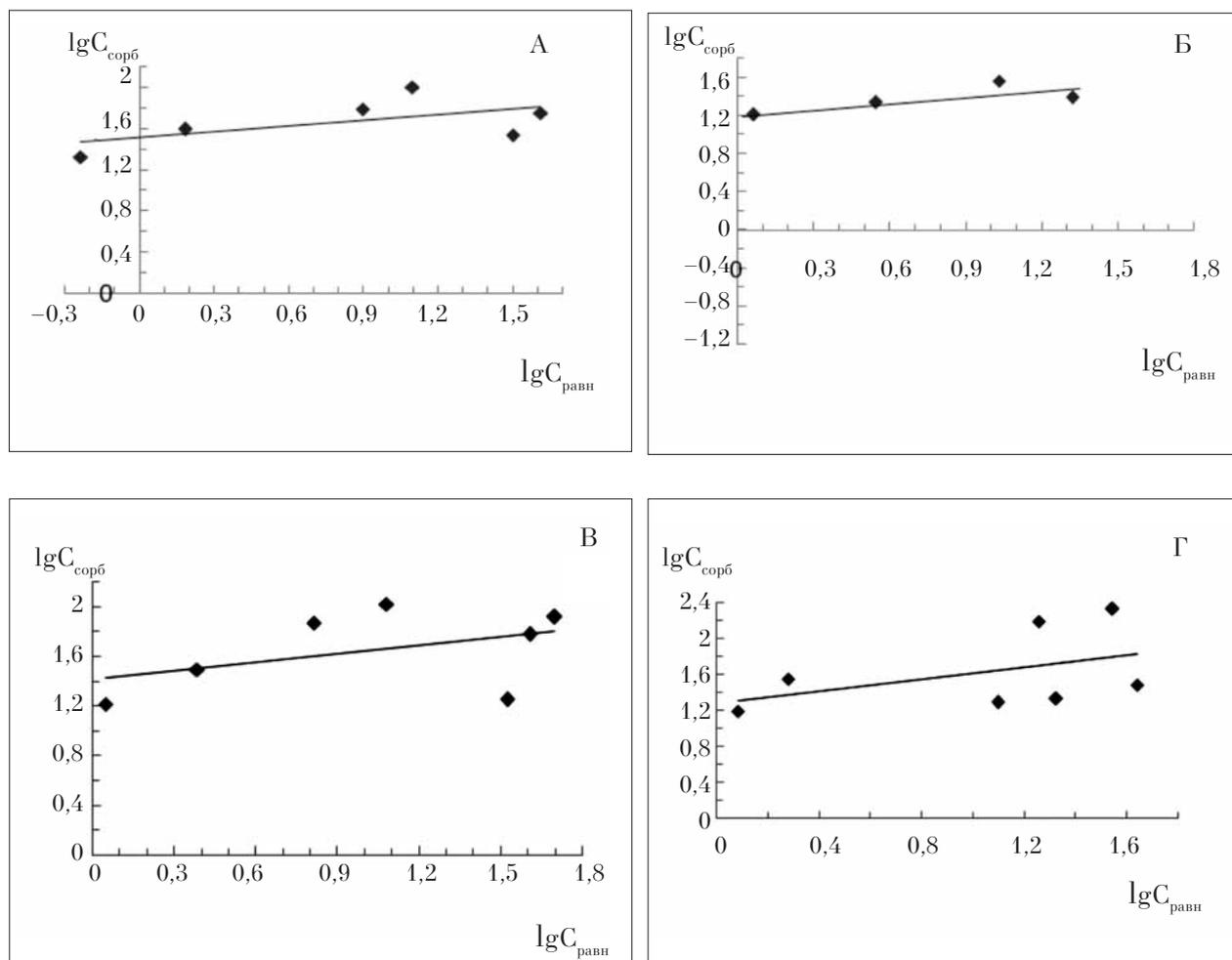


Рис. 2. Изотермы Фрейндлиха для сорбции арсенит-иона А горизонтами почв: А – дерново-сильнопodzolistой супесчаной; Б – дерново-сильнопodzolistой слабосмытой; В – дерново-карбонатной выщелоченной слабосмытой; Г – серой лесной опodzоленной

можно объяснить отрицательным зарядом почвенных коллоидов [6], так как $pH_{KCl} - pH_{H_2O} \approx -1,0$, что не позволяет почве существенно сорбировать одноименно заряженные ионы мышьяка, а также очень низким содержанием гумуса (табл. 2), которое ограничивает возможности участия ППК в обменных реакциях с арсенит-ионом. У всех исследуемых образцов pH окружающей среды почв имела практически одинаковую величину (табл.1), и в этих условиях наиболее высокое сродство к арсенит-иону зафиксировано для дерново-сильнопodzolistой супесчаной почвы; далее по уменьшению прочности связи между ионом металла и сорбционными участками располагаются серая лесная опodzоленная и дерново-карбонатная выщелоченная слабосмытая почва. Подобная зависимость напрямую коррелирует с содержанием гумуса в почвенных образцах. Однако максимальная емкость монослоя Лэнгмюра адсорбента имеет наибольшее значение у дерново-карбонатной

выщелоченной слабосмытой почвы, которая используется лишь в незначительной степени согласно экспериментальным данным. Таким образом, слабая энергия взаимодействия между арсенит-ионом и почвенными коллоидами приводит к достаточно лёгкому вымыванию аниона из почвы. К аналогичным выводам о неприменимости использования уравнения Ленгмюра для описания сорбции арсенит-иона почвой за счёт значительных отклонений пришли авторы в работе [7]. В работе [8] объясняется неприменимость уравнения Ленгмюра для описания сорбции мышьяка почвами Англии из-за невозможности достижения максимальной адсорбции.

Учитывая, что описываемая изотермой Лэнгмюра адсорбция почвами относится только к монослою с рядом существенных допущений, мы проанализировали экспериментальные данные с помощью теоретической изотермы адсорбции Фрейндлиха. Как видно из рисунка 2, данные эксперимента

находятся в неплохом согласовании с изотермой Фрейндлиха. Константы из уравнения Фрейндлиха (3) K_F и $1/n$ были определены графически по пересечению с осью $\lg C_{\text{адс}}$ и по углу наклона прямой, соответственно (табл. 2). Следует отметить, что адсорбция дерново-сильнопodzолистой слабосмытой почвой арсенит-иона состоит из двух частей, соответствующих разным концентрациям иона (рис. 2 Б). Подобное явление у изотермы адсорбции мышьяка почвой установлено в работе [9], которые предположили, что такие два участка изотермы соответствуют двум типам сорбирующей поверхности с разными механизмами удержания ионов мышьяка. На участке изотермы с малыми концентрациями элемента величина свободной энергии сорбции выше по сравнению с участком с большей концентрацией. Очевидно, что при малых концентрациях ионов мышьяка в растворе они сорбируются на поверхностях с большей энергией связи, по окончании заполнения которых, с дальнейшим ростом концентрации, элемент начинает сорбироваться на энергетически менее активных сорбционных позициях. Исходя из величин изменения свободной энергии системы, авторы предположили, что при малых концентрациях ионы мышьяка удерживаются силами химической сорбции, при больших – физической.

Полученные нами экспериментальные данные по адсорбции дерново-сильнопodzолистой слабосмытой почвой раствора арсенит-иона с концентрацией менее $25,0 \text{ мг/дм}^3$ находятся в удовлетворительном согласовании с изотермой Фрейндлиха, а при более высоких концентрациях аниона мышьяка процесс адсорбции имеет другую зависимость. Как и в случае с константами уравнения Лэнгмюра, константы изотермы Фрейндлиха подтвердили более высокое сродство к арсенит-иону у дерново-сильнопodzолистой супесчаной почвы, затем по убыванию общей сорбционной способности твердой фазы по отношению к арсенит-иону располагаются серая лесная опodzоленная почва и дерново-карбонатная выщелоченная слабосмытая почва. Самой меньшей удерживающей способностью арсенит-иона обладает дерново-сильнопodzолистая слабосмытая почва среди исследуемых четырех типов почв Удмуртии, которая характеризуется наименьшим количеством гумуса и высоким отрицательным зарядом почвенных коллоидов. По сравнению с остальными исследуемыми образцами для дерново-сильнопodzолистой супесчаной почвы характерно максимальное

содержание гумуса и минимальный отрицательный заряд поверхности адсорбента (практически в 2 раза по сравнению с другими), согласно гранулометрическому составу она обладает самыми малыми размерами частиц и, соответственно, самой большой удельной поверхностью, а значит, и большей поглотительной способностью. Подобные закономерности влияния физических и химических свойств трёх калифорнийских почв на адсорбцию ими арсенит-иона были установлены авторами [10], которые также констатировали слабую удерживающую способность почв по отношению к данному аниону.

Таким образом, невысокие значения констант изотерм адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха свидетельствуют о незначительном закреплении в почвах арсенит-иона и, соответственно, о его высокой миграционной способности в почвах под действием элюентов, в частности, атмосферных осадков.

Выводы

Теоретические изотермы адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха были применены для описания процессов сорбции арсенит-иона четырьмя типами почв Удмуртии. Параметры изотерм адсорбции показали, что максимальной поглотительной способностью обладает дерново-сильнопodzолистая супесчаная почва, что обусловлено её гранулометрическим составом, содержанием гумуса, рН почвенной вытяжки; наименьшая поглотительная способность зафиксирована для дерново-сильнопodzолистой слабосмытой почвы в соответствии с её физическими и химическими характеристиками. Неспособность арсенит-ионов прочно закрепляться в почвах обуславливает их высокую миграционную способность в природных средах и требует совершенствования подхода к организации его экологического мониторинга.

Литература

1. Шумилова М.А., Набокова О.С., Петров В.Г. Особенности поведения техногенного мышьяка в природных объектах // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13. № 2. С. 262–269.
2. ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб. М.: ИПК Изд-во Стандартов, 2004. 4 с.
3. ГОСТ 28168-89 Отбор проб. М.: Стандартинформ, 2008. 7 с.
4. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 487 с.

5. Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом. М-03-505-119-03. С-Пб.: 2005. 28 с.

6. Воробьева Л. А., Ладонин Д. В., Лопухина О. В., Рудакова Т. А., Кирюшин А. В. Химический анализ почв. Вопросы и ответы. М.: 2011. 186 с.

7. Аптикаев Р.С. Соединения мышьяка в почвах природных и антропогенных ландшафтов: Дис. ... канд. биол. наук. М., 2005. 194 с.

8. Lambkin D.C., Alloway B.J. Arsenate-induced phosphate release from soils and its effect on plant phosphorus. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2003. V. 144. P. 41–56.

9. Мотузова Г.В., Филимонова А.В. Сорбция мышьяка почвами // Тез. IX Всесоюз. конф. «Микроэлементы в биологии и сельском хозяйстве». Кишинёв, 1981. С. 216.

10. Manning B.A., Goldberg S. Arsenic (III) and arsenic (V) adsorption on three California soils // *Soil Science*. 1997. V. 162. № 12. P. 886–895.

References

1. Shumilova M. A., Nabokova O. S., Petrov V. G. Peculiar behavior of technogenic arsenic in natural objects // *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*. 2011. T. 13. № 2. P. 262–269 (in Russian).

2. GOST 17.4.3.01-83. Nature Conservancy. Soils. General requirements for sampling. М.: ИПК Изд-во Standartov, 2004. 4 p. (in Russian).

3. GOST 28168-89. Sampling. М.: Standartinform, 2008. 7 p. (in Russian).

4. Arinushkina Ye.V. Guide to chemical analysis of soil. М.: Изд-во MGU. 1970. 487 p. (in Russian).

5. Methods of quantitative chemical analysis. Determination of metals in drinking, mineral, natural, waste water and precipitation by atomic absorption method. М-03-505-119-03. С-Пб.: 2005. 28 p. (in Russian).

6. Vorobyeva L.A., Ladonin D.V., Lopukhina O.V., Rudakova T.A., Kiryushyn A.V. Chemical analysis of soil. Questions and answers. М., 2011. 186 p. (in Russian).

7. Aptikayev R.S. Arsenic compounds in soils of natural and anthropogenic landscapes: Dis. ... of the cand. of biol. sciences. М., 2005. 194 p. (in Russian).

8. Lambkin D.C., Alloway B.J. Arsenate-induced phosphate release from soils and its effect on plant phosphorus. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003. V. 144. P. 41–56.

9. Motuzova G.V., Filimonova A.V. Sorption of arsenic by soils // Тез. IX Vsesoyuz. konf. «Mikroelementy v biologii i selskom khozyaystve». Kishinyev, 1981. 216 p. (in Russian).

10. Manning B.A., Goldberg S. Arsenic (III) and arsenic (V) adsorption on three California soils // *Soil Science*. 1997. V. 162. № 12. P. 886–895.