

Адсорбция ионов цинка почвами Удмуртской Республики

© 2021. М. А. Шумилова, к. х. н., с. н. с., В. Г. Петров, д. х. н., в. н. с.,
Удмуртский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения РАН,
426067, Россия, г. Ижевск, ул. Т. Барамзиной, д. 34,
e-mail: mashumilova@mail.ru

Полученные экспериментальные изотермы поглощения ионов цинка верхними гумусированными горизонтами типичных почв Удмуртии были аппроксимированы несколькими моделями, широко применяющимися для описания процессов адсорбции тяжёлых металлов почвами: моделью неограниченной адсорбции Фрейндлиха, моделью Лэнгмюра для ограниченной адсорбции на монослое, а также моделью Дубинина–Радушкевича для адсорбции на тонкопористых сорбентах. Установлено, что все три модели достаточно успешно описывают процесс фиксации почвами поллютанта. Определены константы изотерм: константа адсорбции Лэнгмюра K_L меньше всего у дерново-карбонатной почвы и максимальна у дерново-сильнопodzolistой супесчаной почвы; константа равновесия уравнения Фрейндлиха также фиксирует минимальную величину у дерново-карбонатной почвы и максимальную – у дерново-сильнопodzolistой супесчаной почвы. Константа k модели Дубинина–Радушкевича имеет максимальные величины у podzolistых почв, уменьшаясь у дерново-карбонатной и далее у серой лесной почвы по аналогии с другими моделями. Большое сродство к цинку, зафиксированное у дерново-карбонатной и серой лесной почв, обусловлено протеканием процесса по ионообменному механизму и преобладанием химической природы сорбции. Адсорбция цинка podzolistыми почвами является преимущественно физической.

Ключевые слова: адсорбция, ионы цинка, изотерма Лэнгмюра, изотерма Фрейндлиха, изотерма Дубинина–Радушкевича, константы адсорбции.

Zinc ion adsorption by soils of the Republic of Udmurtia

© 2021. М. А. Shumilova ORCID: 0000-0001-5582-0258[†]
V. G. Petrov ORCID: 0000-0002-8847-1899[†]
Udmurt Federal Research Center of the Ural Branch
of the Russian Academy of Sciences,
34, T. Baramzinoy St., Izhevsk, Russia, 426067,
e-mail: mashumilova@mail.ru

The purpose of this work is to study the processes of absorption of zinc ions by the soils of the Udmurt Republic using various adsorption models. The upper humified horizons of four soil types in Udmurtia were chosen as the object of study: sod-strongly-podzolic sandy loam, sod-highly podzolic slightly washed, sod-carbonate slightly washed and gray forest podzolic. The equilibrium concentration of zinc ions in the soil filtrate was determined by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization.

To interpret the experimental data, classical Langmuir model were used for limited adsorption on the monolayer and Freundlich model for unlimited adsorption, as well as the Dubinin–Radushkevich model for adsorption on fine-porous sorbents.

The Langmuir adsorption constant K_L is the least in sod-carbonate soil (51446 dm³/mol) and maximum in sod-strong-podzolic sandy loam soil (609811 dm³/mol); gray forest (155524 dm³/mol) and sod-strongly podzolic heavy loam soils (235937 dm³/mol) occupy an intermediate position. The equilibrium constant of the Freundlich equation fixes the minimum value for sod-carbonate soil (638 dm³/mol) and the maximum value for sod-strongly podzolic sandy soil (14083156 dm³/mol).

The constant k from the Dubinin – Radushkevich equation has maximum values for podzolic soils (0.0125 mol²/kJ), decreasing for sod-carbonate (0.0063 mol²/kJ) and further for gray forest soil (0.0050 mol²/kJ) similar to the Langmuir model. The calculated values of the free energy of adsorption of gray forest and sod-carbonate soils exceed 8 kJ/mol, therefore, the process has the chemical nature of the interaction between the soil absorbing complex and the pollutant ion, while physical adsorption is characteristic for sod-podzolic soils.

The data obtained indicate the fixation of zinc ion by the soils, which should be taken into account when making environmental forecasts and developing measures to reduce or eliminate toxic pollutants.

Keywords: adsorption, zinc ion, Langmuir isotherm, Freundlich isotherm, Dubinin–Radushkevich isotherm, adsorption constants.

Удмуртская Республика – это промышленно развитый регион России, в котором велико влияние на природу и, в частности, на почву предприятий металлургической и металлообрабатывающей промышленности, энергетического комплекса, а также продуктов сжигания нефти и нефтепродуктов, бензина, угля, твёрдых бытовых отходов, осадков канализационных сточных вод. Проблема загрязнения почвы соединениями цинка имеет важный экологический аспект: с одной стороны, это необходимый микроэлемент, поскольку он принимает активное участие в биохимических процессах, с другой стороны, для экосистемы – это высокотоксичный элемент техногенного происхождения (первый класс опасности) [1]. Целью данной работы является изучение процессов поглощения ионов цинка почвами Удмуртской Республики с использованием различных моделей адсорбции.

Материалы и методика исследования

В качестве объекта исследования были выбраны верхние гумусированные горизонты четырёх типов почв Удмуртии: дерново-сильнопodzолистой супесчаной, дерново-сильнопodzолистой слабосмытой, дерново-карбонатной выщелоченной слабосмытой и серой лесной опodzоленной, агрохимические характеристики которых представлены в таблице 1. Сорбцию ионов цинка пахотными горизонтами изучали в лабораторных условиях статически. Отбор, транспортировка и хранение почвенных образцов для проведения экоаналитических исследований осуществ-

ляли согласно стандартам [2, 3]. Пробоподготовку почвенных образцов и определение их агрохимических показателей проводили в соответствии с требованиями стандартных методов [4]. Значение pH почвенных фильтратов устанавливали потенциометрическим методом на иономере И-160 МИ; точность определения не превышает 0,1%.

Исходные растворы иона цинка с содержанием металла 40 мг/дм³ готовили растворением навески кристаллогидрата соли ZnSO₄ · 7H₂O квалификации «ч. д. а.», точную концентрацию раствора определяли спектроскопически. Воздушно-сухие почвенные образцы массой 20 г, измельчённые до размера частиц < 0,1 мм, помещали в колбы и добавляли по 180 мл растворов с концентрацией цинка 2; 5; 10; 15; 20; 30; 40 мг/дм³. Колбы с суспензиями периодически взбалтывали в течение двух дней, после чего почвенный фильтрат центрифугировали 10 мин со скоростью 2500 об./мин.

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на приборе «Shimadzu-AA7000» (Япония) в надосадочной жидкости определяли равновесную концентрацию ионов цинка по стандартной методике М-02-902-125-2005 [5]. Реактивы, используемые для спектрального анализа, имели квалификацию «о. с. ч.». Количество поглощённых ионов находили по разности между исходными и равновесными концентрациями. Все экспериментальные точки получены в трёх повторностях, приведённые данные являются их средними величинами; относительное значение стандартного отклонения находится в пределах 6,0%.

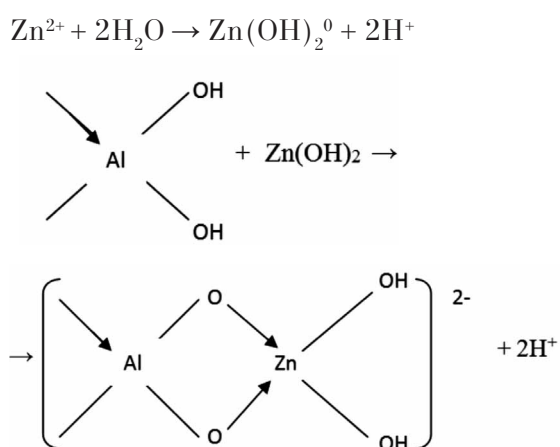
Таблица 1 / Table 1

Основные агрохимические параметры почвенных образцов
The main agrochemical parameters of soil samples

Тип почвы Soil type	Гранулометрический состав Granulometric composition	Гигроскопическая влага Hygroscopic moisture	Гумус, % Humus, %	pH		pH _{H₂O} после обработки after processing
				H ₂ O	KCl	
Дерново-сильнопodzолистая Sod strongly podzolic	супесчаная sandy	2,65	7,69	6,22	5,58	0,168
	тяжелосуглинистая heavy loamy	2,68	1,58	6,23	5,22	-0,073
Дерново-карбонатная выщелоченная Sod-carbonate leached	тяжелосуглинистая heavy loamy	2,51	3,28	6,63	5,57	0,197
Серая лесная опodzоленная Grey forest podzol	тяжелосуглинистая heavy loamy	2,49	4,74	6,41	5,37	-0,055

Результаты и обсуждение

Для объяснения уменьшения величины рН, происходящей при взаимодействии ионов цинка с дерново-сильнопodzолистой слабосмытой и серой лесной почвами (табл. 1), автором [6], учитывая [7], был предложен следующий механизм реакций. Ион цинка образует растворимый гидроксокомплекс, который затем присоединяется к минеральной частице почвенного поглощающего комплекса (ППК), достраивая октаэдрический слой. При этом в раствор выделяются ионы водорода, приводя к уменьшению величины рН, что подтверждается [8, 9]:



С учётом формы равновесных кривых для интерпретации опытных данных (рис.) использовали классические модели Лэнгмюра для ограниченной адсорбции на монослое и Фрейндлиха – для неограниченной адсорбции, а также модель Дубинина–Радускевича для адсорбции на тонкопористых сорбентах.

Константы уравнения изотермы Лэнгмюра [10] K_L – коэффициент Лэнгмюра и A_{\max} – ёмкость монослоя, рассчитанные методом наименьших квадратов, представлены в таблице 2. В соответствии с уравнением Лэнгмюра, чем больше A_{\max} и меньше величина K_L , тем лучшим сорбентом является вещество. Максимум адсорбции Лэнгмюра A_{\max} фиксирует достаточно большой интервал вариативности среди исследованных образцов почв (табл. 2). Самой высокой адсорбционной способностью обладает дерново-карбонатная почва, а наименьшей величиной характеризуются дерново-сильнопodzолистые почвы. Константа адсорбции Лэнгмюра K_L , связанная с энергией адсорбции поверхностью почвы ионов цинка, меньше всего у дерново-карбонатной почвы и максимальна у дерново-сильнопodzолистой

супесчаной почвы; серая лесная и дерново-сильнопodzолистая слабосмытая почвы занимают промежуточное положение; подобные закономерности отмечены в работе [11]. Это означает, что в дерново-карбонатной почве цинк менее жёстко закреплён на её поверхности, поскольку при условии занятости цинком только малой доли общих адсорбционных центров, эти центры более активны и имеют большую энергию связи. Высокие значения коэффициентов корреляции r линейной регрессии показывают, что модель Лэнгмюра вполне пригодна для описания процесса адсорбции исследуемыми почвами ионов цинка.

Степень сродства между сорбентом и адсорбатом может быть оценена и по величине безразмерного коэффициента разделения R_L [12, 13], определяемого с использованием коэффициента K_L . Как видно из данных таблицы 2, все исследованные типы почв обладают условиями, способствующими протеканию адсорбционного процесса по отношению к иону цинка ($0 < R_L < 1$). Следует отметить, что у дерново-сильнопodzолистой супесчаной почвы $R_L \approx 0$, что свидетельствует о необратимости процесса адсорбции, при этом почва характеризуется наименьшим количеством адсорбционных центров с самым высоким сродством к ионам цинка, что, по нашему мнению, может быть обусловлено самым высоким содержанием гумусовых веществ (табл. 1) по сравнению с остальными почвами.

Модель Фрейндлиха [14] для сорбентов с неоднородной поверхностью предполагает, что в первую очередь заполняются сорбционные центры с более сильной связывающей способностью и прочность поглощения уменьшается с увеличением степени заполнения. Определённые нами методом наименьших квадратов по экспериментально полученным изотермам константа равновесия K_F и эмпирический показатель степени уравнения Фрейндлиха n представлены в таблице 3, согласуются с данными авторов [15]. Уравнение изотермы Фрейндлиха в линеаризованной форме успешно описывает сорбцию цинка для четырёх типов изученных почв. Статистическая значимость коэффициента корреляции r зависимости $\lg A$ от $\lg C$, являясь критерием качества подгонки экспериментальных данных, во всех случаях имеет высокие значения (табл. 3). Параметр K_F , являющийся мерой удерживающей способности почвы также, как и в варианте параметров модели Лэнгмюра, фиксирует минимальную величину у дерново-карбонатной почвы и максималь-

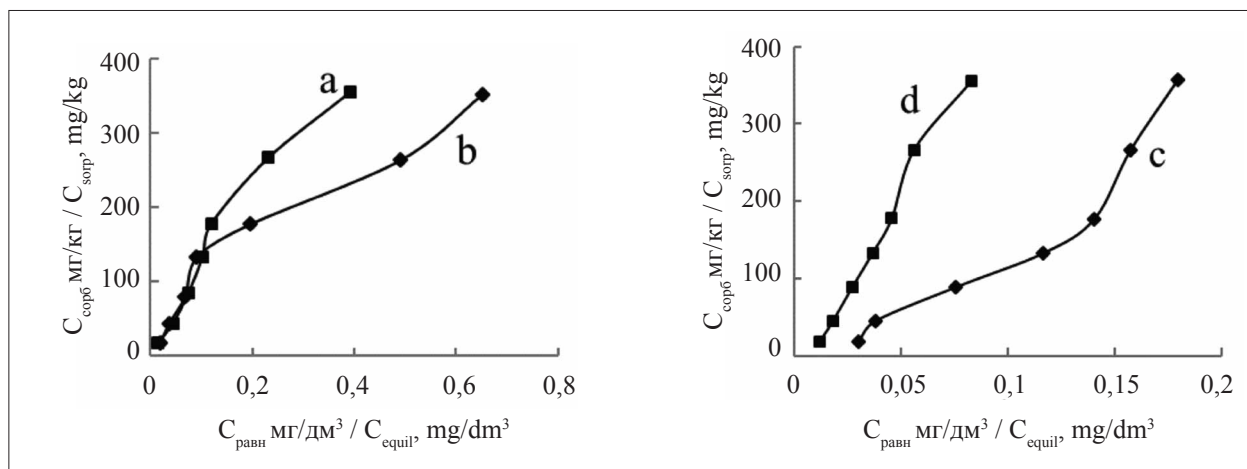


Рис. Сорбция цинка почвами: а – дерново-карбонатной; б – серой лесной; с – дерново-сильнопodzолистой слабосмытой; д – дерново-сильнопodzолистой супесчаной
Fig. Zinc sorption by soils: a – sod-carbonate; b – grey forest; c – sod-highly podzolic slightly washed; d – sod-strongly podzolic sandy loam

Таблица 2 / Table 2

Параметры модели Лэнгмюра для адсорбции цинка четырьмя типами почв
 Langmuir model parameters for zinc adsorption by four soil types

Тип почвы Soil type	A_{max} , моль/кг mol/kg	K_L , дм ³ /моль dm ³ /mol	r	R_L
Дерново-сильнопodzолистая супесчаная Sod-highly podzolic sandy loam	0,003	609811	0,969	0,051
Дерново-сильнопodzолистая слабосмытая Sod-highly podzolic slightly washed	0,003	235937	0,934	0,122
Дерново-карбонатная / Sod-carbonate	0,025	51446	0,996	0,389
Серая лесная / Grey forest	0,008	155524	0,988	0,174

Таблица 3 / Table 3

Параметры модели Фрейндлиха для адсорбции цинка почвами Удмуртии
 Parameters of the Freundlich model for zinc adsorption by Udmurtia soils

Тип почвы Soil type	K_F , дм ³ /моль dm ³ /mol	n	r
Дерново-сильнопodzолистая супесчаная Sod-highly podzolic sandy loam	14083156	0,632	0,992
Дерново-сильнопodzолистая слабосмытая Sod-highly podzolic slightly washed	545758	0,689	0,979
Дерново-карбонатная / Sod-carbonate	638	1,046	0,989
Серая лесная / Grey forest	45976	1,291	0,969

ную – у дерново-сильнопodzолистой супесчаной почвы. По мере заполнения активных центров поверхности энергия связи ППК–ион цинка уменьшается у дерново-карбонатной и серой лесной почв, а у подзолистых почв она возрастает (табл. 2). В изученной области концентраций цинка изотерма Фрейндлиха несколько лучше подходит для описания адсорбции: средние корреляции составляют 0,983 по сравнению с 0,970 для изотермы Лэнгмюра. Таким образом, сорбция цинка

близка к изотермам как Лэнгмюра, так и Фрейндлиха.

Несмотря на широкое применение классических моделей адсорбции [16], они не предоставляют никакой информации о самом механизме адсорбции, для изучения которого нами были проверены равновесные данные с помощью модели изотермы Дубинина–Радужкевича [17, 18]. Данная модель указывает на природу адсорбции адсорбата на адсорбенте и может быть использована для расчёта

Таблица 4 / Table 4

Параметры модели Дубинина–Радушкевича и величина свободной энергии адсорбции ионов цинка почвами Удмуртии
Parameters of the model Dubinin–Radushkevich and the value of free energy of adsorption of zinc ions by soils of Udmurtia

Тип почвы Soil type	A_{\max} , моль/кг mol/kg	k , моль ² /кДж mol ² /kJ	r	E , кДж/моль kJ/mol
Дерново-сильнопodzолистая супесчаная Sod-highly podzolic sandy loam	0,0068	0,0092	0,994	7,37
Дерново-сильнопodzолистая слабосмытая Sod-highly podzolic slightly washed	0,0374	0,0125	0,998	6,32
Дерново-карбонатная / Sod-carbonate	0,9660	0,0063	0,991	8,91
Серая лесная / Grey forest	0,2993	0,0050	0,977	10,03

средней свободной энергии адсорбции [19]. По величине свободной энергии адсорбции E можно судить физическим или химическим процессом является взаимодействие между ионами цинка с активными центрами почвенной поверхности. При значении $E < 8$ кДж/моль происходит физическая адсорбция; при $8 < E < 16$ кДж/моль – хемосорбция.

В таблице 4 представлены значения констант модели Дубинина–Радушкевича, полученные методом наименьших квадратов. Высокие значения коэффициента корреляции r свидетельствуют, что модель Дубинина–Радушкевича также вполне пригодна для описания процесса сорбции ионов цинка исследуемыми почвами. Максимумы адсорбции, рассчитанные по данной модели, снижались в той же последовательности, что и по модели Лэнгмюра: от дерново-карбонатной почвы к дерново-подзолистым, серая лесная почва занимает промежуточное положение. Константа k , характеризующая энергию связи ППК с цинком, имеет максимальные величины у подзолистых почв, уменьшаясь у дерново-карбонатной и далее у серой лесной почвы по аналогии с моделью Лэнгмюра.

Рассчитанные величины свободной энергии адсорбции серой лесной и дерново-карбонатной почв (табл. 4) превышают 8 кДж/моль, следовательно, процесс протекает по ионообменному механизму и имеет химическую природу взаимодействия адсорбата с адсорбентом. Согласно полученным данным, у дерново-подзолистых почв адсорбция носит физический характер ($E < 8$ кДж/моль), однако у дерново-сильнопodzолистой супесчаной почвы величина E приближается к 8,0 кДж/моль, свидетельствуя о приближении механизма адсорбции к ионообменному процессу, что обусловлено, по нашему мнению, высоким содержанием гумуса. Полученные данные нашли экспериментальное под-

тверждение: период полувыведения металла из исследованных почв лежит в диапазоне от сотни до нескольких тысяч лет [20].

Заклучение

Проведённые исследования показали, что все три модели адсорбции пригодны для описания процесса сорбции ионов цинка типичными почвами Удмуртии. В модели Лэнгмюра величины A_{\max} достаточно близки для всех исследованных почв, а у констант сродства K_L разница между поглотительной способностью почв более заметна. Таким образом, экстенсивная характеристика в модели адсорбции Лэнгмюра – максимальная адсорбция (A_{\max}) является менее чувствительным параметром, чем интенсивная характеристика процесса – константа адсорбционного равновесия (K_L). Уравнение изотермы Фрейндлиха успешно описывает сорбцию ионов цинка в исследованном диапазоне их концентраций почвенными образцами: средние корреляции составляют 0,983 по сравнению с 0,970 для изотермы Лэнгмюра. Согласно обеим моделям адсорбции, исследуемые типы почв располагаются в следующем порядке по уменьшению поглотительной способности ионов цинка: от дерново-карбонатной почвы к дерново-сильнопodzолистым почвам, серая лесная – занимает промежуточное положение. Адсорбция цинка дерново-карбонатной и серой лесной почвами протекает по обменному механизму и имеет преимущественно химическую природу взаимодействия между ППК и ионом-поллютантом, в то время как для дерново-подзолистых почв характерно преобладание физической адсорбции. Полученные данные свидетельствуют о фиксации почвами ионов цинка и возможности их длительного нахождения в составе почвенного покрова, что необходимо учитывать при экологичес-

ких прогнозах и разработке мероприятий по снижению или ликвидации загрязнения токсикантами.

References

1. Vodyanitsky Yu.N. Heavy metals and metalloids in soils. Moskva: GNU Pochvennyy institut im. V.V. Dokuchayeva RASKHN, 2008. 84 p. (in Russian).
2. GOST 17.4.3.01-83. Nature conservancy. Soils. General requirements for sampling. Moskva: IPK Izd-vo Standartov, 2004. 4 p. (in Russian).
3. GOST 28168-89. Sampling. Moskva: Standartin-form, 2008. 7 p. (in Russian).
4. Arinushkina E.V. Guide to chemical analysis of soil. Moskva: Izd-vo MGU, 1970. 487 p. (in Russian).
5. М-03-505-119-03. Methods of quantitative chemical analysis. Determination of metals in drinking, mineral, natural, waste water and precipitation by atomic absorption method. Sankt-Peterburg, 2005. 28 p. (in Russian).
6. Ladonin D.V. Features of the specific sorption of copper and zinc by some soil minerals // *Pochvovedeniye*. 1997. No. 12. P. 1478–1485 (in Russian).
7. Wear J.I., White J.L. Potassium fixation in clay minerals as related to crystal structure // *Soil Sci.* 1951. V. 71. No. 1. P. 1–14.
8. Kurdi F., Doner H.E. Zinc and copper sorption and interaction in soils // *Soil Science Society of America Journal*. 1983. V. 47. No. 5. P. 873–876. doi: 10.2136/sssaj1983.03615995004700050006x
9. Reddy M.R., Dunn S.J. Distribution coefficients for nickel and zinc in soils // *Environmental Pollution (Series B)*. 1986. V. 11. No. 4. P. 303–313.
10. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids // *J. Am. Chem. Soc.* 1916. V. 38. No. 11. P. 2221–2295.
11. García-Miragaya J., Dávalos M. Sorption and desorption of Zn on Ca-kaolinite // *Water, Air and Soil Pollution*. 1986. V. 27. No. 3–4. P. 217–224. doi: 10.1007/BF00649402
12. Hubbe M.A., Hasan S.H., Ducoste J.J. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 1. Metals // *BioResources*. 2011. V. 6 (2). P. 2181–2287. doi: 10.15376/biores.6.2.2161-2287
13. Subhashin G., Pant K.K. Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina // *Separation and Purification Technology*. 2005. V. 42. P. 265–271. doi: 10.1016/j.seppur.2004.09.001
14. Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution // *J. Phys. Chem.* 1906. V. 57. P. 385–471.
15. Kuo S., Mikkelsen D.S. Zinc adsorption by two alkaline soils // *Soil Science*. 1979. V. 128. No. 5. P. 274–279. doi: 10.1007/BF02143030
16. Shumilova M.A., Petrov V.G. Adsorption models for describing the equilibrium in the arsenite-ion-soil system // *Theoretical and Applied Ecology*. 2017. No. 4. P. 32–38 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2017-4-032-038
17. Dubinin M.M., Radushkevich L.V. On the equation of the characteristic curve for active coals // *Dokl. AN SSSR*. 1947. V. 55. P. 331–334 (in Russian).
18. Dubinin M.M., Zaverina E.D., Radushkevich L.V. Modern state of the theory of the volume filling of micropores of carbon adsorbents // *ZhFCh*. 1991. No. 1. P. 9–30 (in Russian).
19. Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Rodionova M.V., Modina E.A. Sorption of zinc ions by products containing cellulose and protein components // *Izvestiya vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya*. 2009. V. 52. No. 3. P. 27–31 (in Russian).
20. Novikova N.V., Petrov V.G., Shumilova M.A. Determination of the parameters of the mobility of zinc ions in the polluted soil layer // *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya*. 2017. V. 19. No. 2. P. 306–312 (in Russian).