

## ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ РЕАДСОРБЦИИ НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ПОЧВЫ

Бурачевская М.В., Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Петухова В.Н., Погоньшев П.Д.

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация

**Аннотация.** В статье изучен процесс реадсорбции, снижающий полноту извлечения тяжелых металлов (на примере Zn и Pb) из почвы. Исследования показали, что в статических условиях экстракции ацетатно-аммонийным буфером не удается полностью извлечь изучаемые элементы. В динамических же условиях выделение металла происходит более эффективно и влияние реадсорбции на извлечение металла существенно уменьшается.

**Ключевые слова.** цинк, свинец, реадсорбция, экстракция, чернозем обыкновенный, загрязнение

## INFLUENCE OF REABSORPTION PROCESSES ON THE EXTRACTION OF HEAVY METALS FROM THE SOIL

Burachevskaya M.V., Minkina T.M., Bauer T.V., Petukhova V.N., Pogonyshv P.D.

Southern federal university, Rostov-on-Don, Russian Federation

**Abstract.** The article studies the process of reabsorption, which reduces the completeness of extraction of heavy metals (for example, Zn and Pb) from the soil. Studies have shown that under static conditions of extraction with an acetate-ammonium buffer, it is not possible to completely extract the studied elements. Under dynamic conditions, however, metal extraction is more efficient and the effect of reabsorption on metal extraction is significantly reduced.

**Keywords.** zinc, lead, reabsorption, extraction, Haplic Chernozem, pollution

Для извлечения тяжелых металлов (ТМ) из почвы применяются разнообразные экстракционные методы, которые позволяют получать почвенные вытяжки. Однако, ввиду недостатков самих экстрагентов, могут наблюдаться явления реадсорбции уже выделенного металла (Самохин и др., 2002). Рeadсорбция ТМ на органических и минеральных компонентах при использовании последовательных экстракций является одной из причин различий суммы фракций металла с его общим содержанием в почве (Raksasataya, 1996; Mossop, Davidson, 2003). На степень реадсорбции влияют такие факторы, как скорость извлечения, концентрация металлов и содержание органических веществ (Beizile et al., 1989; Chomchoei et al., 2002). Для снижения явления реадсорбции желателно свести к минимуму время воздействия экстрагента на почвенный образец, а также добавлением комплексанатов (Chomchoei et al., 2002).

Для изучения подвижных форм ТМ использовали широко применяемый ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4,8 (ААБ). Главное условие полноты извлечения реагентом ТМ в том, чтобы прочность связи комплекса с металлом в получаемом растворе была выше, чем с почвенным компонентом (Ладонин, 2002; Ермаков и др., 2012; Фатеев, Самохвалова, 2002). Цель работы – изучить влияние процессов реадсорбции на экстракцию Zn и Pb из почвы.

Для проведения исследований отбирался верхний гумусовый горизонт почвы целинного участка, представленный черноземом обыкновенным тяжелосуглинистым на лессовидных суглинках (Ростовская обл.): Исследуемая почва характеризуется следующими свойствами: Сорг. – 3,4%; pH – 7,3; ЕКО – 37,1 смоль (экв)/кг; обменные катионы (смоль (экв)/кг):  $Ca^{2+}$  – 31,0,  $Mg^{2+}$  – 4,5;  $CaCO_3$  – 0,1%; физ. глина – 53,1%, ил – 32,4%. В почву вносили раздельно уксуснокислые соли Zn и Pb в дозе 2000 мг/кг металла.

Для оценки влияния процессов реадсорбции ТМ из почвенных вытяжек был проведен сравнительный анализ двух вариантов извлечения. В первом случае экстракция проходила путем многократной обработки образца вытяжкой ААБ (статические условия). Метод исследований в статических условиях следующий: к 10 г почвы приливали 100 мл ААБ с pH 4,8 и после суточного настаивания вытяжку фильтровали (Методические указания, 1993). Затем почву смывали с фильтра 100 мл буфера, настаивали сутки и снова фильтровали. Подобная обработка повторялась 10 раз. Во втором случае в ходе экстракции происходила многократная последовательная обработка ААБ

(динамические условия). Образец десятикратно непрерывно обрабатывался порциями раствора ААБ на фильтре «белая лента», при соблюдении соотношения почва: раствор - 1:10. Определение количественного содержания Zn и Pb в вытяжках проводилось методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

Исследования показали (таблица 1), что в статических условиях первая вытяжка экстрагировала наибольшее количество Zn, Pb из незагрязненной почвы, от 70 до 74% от суммы извлеченных металлов. Затем экстрагирующая способность ААБ по отношению к исследуемым металлам снижается и на 9 и 10 стадиях извлечения в растворе отсутствует содержание Zn, на 8-10 стадиях экстракции - Pb.

Таблица 1 - Содержание Zn и Pb в вытяжке ААБ из чернозема обыкновенного (контроль)

| №<br>вытяжки | статические условия |               |                |               | динамические условия |               |                |               |
|--------------|---------------------|---------------|----------------|---------------|----------------------|---------------|----------------|---------------|
|              | Zn                  |               | Pb             |               | Zn                   |               | Pb             |               |
|              | мг/кг               | % от<br>суммы | мг/кг          | % от<br>суммы | мг/кг                | % от<br>суммы | мг/кг          | % от<br>суммы |
| 1            | 0,30<br>±0,11       | 70            | 0,60<br>±0,10  | 74            | 0,20<br>±0,008       | 41            | 0,43<br>±0,022 | 49            |
| 2            | 0,05<br>±0,003      | 12            | 0,10<br>±0,005 | 12            | 0,10<br>±0,004       | 20            | 0,20<br>±0,010 | 23            |
| 3            | 0,03<br>±0,002      | 7             | 0,05<br>±0,003 | 6             | 0,08<br>±0,003       | 16            | 0,10<br>±0,005 | 11            |
| 4            | 0,01<br>±0,001      | 2             | 0,03<br>±0,002 | 4             | 0,02<br>±0,001       | 4             | 0,05<br>±0,003 | 6             |
| 5            | 0,01<br>±0,001      | 2             | 0,01<br>±0,001 | 1             | 0,03<br>±0,001       | 6             | 0,03<br>±0,002 | 3             |
| 6            | 0,01<br>±0,001      | 2             | 0,01<br>±0,001 | 1             | 0,01<br>±0,001       | 2             | 0,03<br>±0,001 | 3             |
| 7            | 0,01<br>±0,001      | 2             | 0,01<br>±0,001 | 1             | 0,01<br>±0,001       | 2             | 0,02<br>±0,001 | 2             |
| 8            | 0,01<br>±0,001      | 2             | 0,00           | 0             | 0,02<br>±0,001       | 4             | 0,01<br>±0,001 | 1             |
| 9            | 0,00                | 0             | 0,00           | 0             | 0,01<br>±0,001       | 2             | 0,00           | 0             |
| 10           | 0,00                | 0             | 0,00           | 0             | 0,01<br>±0,001       | 2             | 0,00           | 0             |
| Сумма        | 0,43                |               | 0,81           |               | 0,49                 |               | 0,87           |               |

Несмотря на то, что на первой стадии экстракции в динамических условиях извлекается меньшее количество Zn и Pb из чернозема обыкновенного (от 41 до 49 %) по сравнению с их извлечением в статических условиях, суммарное количество извлеченных ТМ 10-кратным применением ААБ вытяжки несколько выше (таблица 1), что обусловлено активным взаимодействием реагента с почвой и сдвигом равновесий в процессе многократных обработок почвенного образца. Показано, что как в статических, так и в динамических условиях самое эффективное извлечение Zn и Pb наблюдалось по результатам первой вытяжки. В последующих экстракциях количество извлеченных металлов снижается. На последних этапах экстракции были извлечены примерно равные количества исследуемых элементов в динамических и статических условиях. Вероятно, на первых экстракциях вытесняются преимущественно адсорбированные соединения элементов, а последние реагенты растворяют наиболее труднорастворимые их формы.

При внесении Zn и Pb в почву увеличивается степень извлечения металлов, особенно сильно в динамических условиях (таблица 2). В большей степени увеличивается подвижность Zn чем Pb. Десять последовательных вытяжек в динамических условиях извлекали существенно больше металлов, чем в статических. Вероятно, это связано с устранением процессов реадсорции металлов в связи с постоянным сдвигом равновесия в почвенной системе в сторону образования продукта реакции (т.е. появления в экстрагирующем растворе извлеченных из почвы ТМ). В статических условиях происходящие процессы реадсорбции растворенных металлов на поверхности почвенных частиц снижают экстрагирующую способность вытяжки ААБ.

Таким образом, проведенный лабораторный эксперимент показал, что в статических условиях (стандартная методика) однократная ААБ вытяжка не извлекает весь запас подвижных форм Zn и Pb. В

динамических условиях экстракции ТМ из почвы, когда условия не позволяют достичь равновесия, устраняются процессы реадсорбции металлов, что приводит к большему извлечению их из почвы.

Таблица 2 - Содержание Zn и Pb в вытяжке ААБ из загрязненного чернозема обыкновенного

| №<br>вытяжки | статические условия |               |                |               | динамические условия |               |                 |               |
|--------------|---------------------|---------------|----------------|---------------|----------------------|---------------|-----------------|---------------|
|              | Zn                  |               | Pb             |               | Zn                   |               | Pb              |               |
|              | мг/кг               | % от<br>суммы | мг/кг          | % от<br>суммы | мг/кг                | % от<br>суммы | мг/кг           | % от<br>суммы |
| 1            | 361,3<br>±24,3      | 62            | 287,5<br>±14,0 | 62            | 350,3<br>±14,71      | 55            | 280,3<br>±11,77 | 53            |
| 2            | 64,2<br>±2,7        | 11            | 64,5<br>±2,7   | 14            | 84,2<br>±3,54        | 13            | 62,8<br>±2,64   | 12            |
| 3            | 50,2<br>±2,1        | 9             | 34,1<br>±1,4   | 7             | 44,2<br>±1,86        | 7             | 44,5<br>±1,87   | 8             |
| 4            | 34,2<br>±1,4        | 6             | 24,8<br>±1,0   | 5             | 65,2<br>±2,74        | 10            | 52,4<br>±2,20   | 10            |
| 5            | 22,6<br>±0,9        | 4             | 13,2<br>±0,6   | 3             | 18,2<br>±0,76        | 3             | 18,5<br>±0,78   | 4             |
| 6            | 11,8<br>±0,5        | 2             | 8,4<br>±0,4    | 2             | 14,2<br>±0,60        | 2             | 11,6<br>±0,49   | 2             |
| 7            | 10,6<br>±0,4        | 2             | 8,6<br>±0,4    | 2             | 21,6<br>±0,91        | 3             | 38,5<br>±1,62   | 7             |
| 8            | 9,4<br>±0,4         | 2             | 8,4<br>±0,4    | 2             | 5,6<br>±0,24         | 1             | 7,8<br>±0,33    | 1             |
| 9            | 9,6<br>±0,4         | 2             | 8,4<br>±0,4    | 2             | 19,2<br>±0,81        | 3             | 7,6<br>±0,31    | 1             |
| 10           | 9,4<br>±0,4         | 2             | 8,2<br>±0,3    | 2             | 9,5<br>±0,14         | 2             | 1,8<br>±0,07    | 0             |
| Сумма        | 583,3               |               | 466,1          |               | 632,2                |               | 525,8           |               |

#### Список использованных источников

1. Самохин, А.П. Определение тяжелых металлов в почвах / А.П. Самохин, Т.М. Минкина, В.С. Крыщенко и др. [Текст] // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. - 2002. - № 3. - С. 82-86.
2. Ладонин, Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения [Текст] / Д.В. Ладонин // Почвоведение. - 2002. - №6. - С. 682-692.
3. Водяницкий, Ю.Н. Изучение тяжелых металлов в почвах [Текст] / Ю.Н. Водяницкий. - М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2005. - 109с.
4. Raksataya, M. Assessment of extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods [Текст] / M. Raksataya // Anal. Chem. Acta. – 1996. – Vol.332. - P.1–14.
6. Mossop, K. F. Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments [Текст] / K.F. Mossop, C.M. Davidson // Anal. Chim. Acta. – 2003. - Vol.478. – P. 111–118.
7. Beizile, N. Testing Readsorption of Trace Elements during Partial Chemical Extractions of Bottom Sediments [Текст] / N. Beizile, P. Lecomte, A. Tessier // Environ. Sci. Technol. – 1989. – Vol. 23. - P. 1015-1020.
8. Chomchoei, R. Continuous-flow system for reduction of metal readsorption during sequential extraction of soil [Текст] / R. Chomchoei, J. Shiwatana, P. Pongsakul // Analytica Chimica Acta. – 2002. - Vol.472. - P. 147–159.
9. Ермаков, А.А. Сравнение альтернативных вариантов подготовки почвенных проб для оценки обеспеченности почв микроэлементами [Текст] / А.А. Ермаков, Е.А. Карпова, В.А. Шохин, Ю.С. Парубец // Проблемы агрохимии и экологии. - 2012. - №3. - С. 52-55.
10. Фатеев, А.И. Формы соединений тяжелых металлов почвенной системы как критерии ее экологического состояния [Текст] / А.И. Фатеев, В.Л. Самохвалова // Всерос. конф. «Устойчивость почв к естественным и антропогенным воздействиям». - М., 2002. - С. 29.
11. Методические указания по определению тяжелых металлов в кормах и растениях и их подвижных соединений в почвах [Текст]. - М.: ЦИНАО, 1993. - 40с.

Исследование выполнено при поддержке гранта РФФИ, проект № 19-74-00085.