

ИРЕНА АТАНАСОВА*, МАЯ БЕНКОВА

Институт по почвознание, агротехнологии и защита на растенията „Н. Пушкиров“, София

*E-mail: i.d.atanassova@abv.bg

Адсорбция на мед от Алувиално-делувиална почва, третирана с различни мелиоранти

Adsorption of Copper by Alluvial-delluvial Soil Treated with Different Meliorants

I. Atanassova, M. Benkova*

N. Poushkarov Institute of Soil Science, Agrotechnologies and Plant Protection, Sofia, Bulgaria

Abstract

Copper adsorption of increasing soil concentrations (62.5 – 2000 mg/kg) by a degraded polluted with copper Alluvial-delluvial soil from the area of Zlatitsa and soil variants treated with peat, CaO and CaO/glaucanite/phosphorite was evalated. It was found that adsorption of the non-meliorated and peat meliorated soil was characterised by the presence of adsorption maxima of 909 and 714 mg/kg in the highly acid pH range of 4.4 – 3.7 which is an indication of low surface affinity for copper. In the soils meliorated with CaO and CaO/glaucanite/phosphorite, Cu adsorption follows a straight line in the pH range of 6.1 – 4.7. The calculated distribution coefficients K_d , however also show low affinity for Cu. With the mineral ameliorants in the weakly acid pH range of pH 6.1 – 5.6 (surface loadings ~ 500 mg/kg) Cu adsorption takes place as “specific sorption” and follows a straight line characterised by higher values of the distribution coefficient K_d . The results obtained indicate that an Alluvial-delluvial soil already polluted with copper (845 mg/kg) adsorbs additionally ~ 500 mg/kg at “specific sites”. Higher Cu loadings lead to soil acidification, higher mobilisation of Cu in solution and suppression of the ameliorant activity.

Key words: copper adsorption isotherm, pollution, amelioration, Alluvial-delluvial soil

Адсорбцията на тежките метали в кисели почви протича по механизъм, свързан с перманентния заряд на глинестите минерали, тоест катионен обмен, или т. нар. „неспецифична адсорбция“. В слабо кисела и неутрална среда адсорбцията протича по механизъм, свързан с образуване на хидролизни катиони и органични комплекси (McBride & Blasiak, 1979; Kuo & Baker, 1980). В диапазона от равновесни концентрации на тежките метали в почвения разтвор на незамърсени почви е установена специфична сорбция, която се подчинява на линейен модел и показва, че наклонът на адсорбционната изотерма не за-

виси от концентрацията на метала в разтвора (McLaren et al., 1983; 1990), което кореспондира на голям афинитет на адсорбиращата повърхност към металния йон. Често специфичната сорбция се подчинява на уравнението на Лангмюр (т. е. повърхността притежава пределна адсорбционна способност към съответния йон и е налице адсорбционен максимум (McLaren & Crawford, 1973a, b; Atanassova, 1995; Atanassova, 2003a; Atanassova, 2003b) или на Фройндлих (Jarvis, 1981; Kurdi & Doner, 1983) без наличие на адсорбционен максимум. При замърсени почви с високи повърхностни натоварвания адсорбцията се разли-

чава от тази в незамърсени почви. Тежките метали вече са заели специфичните високоафинитетни позиции и всяко следващо постъпване на повърхността става на нискоафинитетни, особено ако високоафинитетните са заети или ограничени.

За удачно управление на почвеното тежкометално замърсяване и ефекта на мелиориращи агенти, е необходимо да се изследва химията на тежкометалната сорбция посредством провеждане на адсорбционни реакции, даващи възможност да се определи силата на връзката на тежкия метал (в случая медта) с почвения адсорбент.

Целта на проведеното изследване беше с две задачи: 1) да се оцени адсорбцията на медта от контролна немелиорирана кисела, замърсена с мед Алувиално-делувиална почва и мелиорирана с СаО, СаО – глауконит/фосфорит и торф; 2) да се изчислят параметрите на адсорбционните изотерми – адсорбционен максимум, константа на свързваща енергия и разпределителен коефициент K_d , които да определят афинитета на адсорбента и възможността за мобилизация и биодостъпност на медта в системата *почва-почвен разтвор-растение*.

Материал и методи

Изследваната почва е Алувиално-делувиална, деградирана (Теохаров, 2004), замърсена с мед, от района на Златица (845 mg/kg Cu) (Benkova, 2005; Atanassova et al., 2004) с ниско съдържание на органичен въглерод 0,8 – 1,1% и глина 9,2 – 10,7% (Бенкова, 2005; Ненова, 2011). Почвата е под въздействие на интензивни процеси на вкисляване и замърсяване в резултат на аерозолни емисии поради близост до медодобивния комбинат в Пирдоп.

Адсорбционните изследвания се провеждат чрез добавяне на нарастващи концентрации мед към 1 g почва от избраните четири варианта на фона на 20 ml 0,01 M Ca (NO₃)₂, съдържащ съответно 62,5, 125, 250, 500, 1000 и 2000 mg/kg Cu, добавена като Cu(NO₃)₂. Почвените проби се еквилибрират на шейкър в продължение на 48 h и след това се измерва равновесното рН. Суспензиите се центрофугират 20 min при 2000 об/min. Полученият супернатант се измерва за Cu (Atanassova,

1995; Atanassova & Okazaki, 1997) чрез AAS спектрометрия. При изчисляване на адсорбираните количества са взети под внимание десорбираните количества от естествената незамърсена почва.

Мелиоративните материали и компонентният им състав в предвидените за експериментирание смеси са подбрани на базата на предварителни проучвания (Benkova, 2005). Като мелиоранти са използвани следните минерални и органични мелиоранти: СаО с неутрализираща способност, определена по Тредвел, 3500 meq/100 g материал; глауконит-фосфорит от с. Санадиново (рН 7,92); торф с рН 7,6 от находище в района на с. Венец, Бургаско. Количествата на варовия материал и глауконит-фосфорита се изчисляват въз основа на формула, която е модифицирано уравнение за определяне на нормата на варуване по Ганев (Ганев, 1987). Количеството торф е изчислено по оптимизираната норма за внасяне на органично-минерална смес (Raychev et al., 2002; Бенкова, 2005). Основните физикохимични свойства на почвата са представени в табл. 1.

Резултати и обсъждане

Намелиорирана контролна почва. Адсорбцията на медта от Алувиално-делувиална почва при 6-те начални концентрации от 62,5 до 2000 mg/kg протича с понижение на изходната и равновесна рН стойности поради хидролиза на медта и варира от рН 4,4 до 3,7.

На фиг. 1 е представена адсорбционната изотерма на медта от контролната почва без добавени мелиоранти.

Адсорбцията на медта в целия концентрационен интервал се подчинява на модела на Лангмюр (фиг. 2).

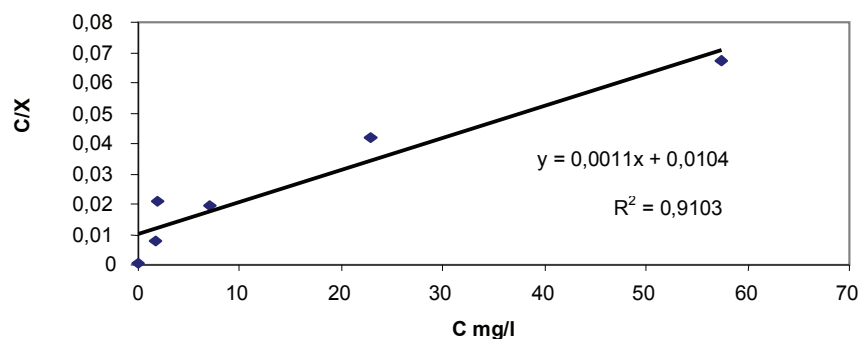
Моделът на Лангмюр, който се прилага за описване на медната адсорбция има следният вид: $C/X = 1/ab + c/a$, където a = адсорбционен максимум mg.kg⁻¹; b = константа на свързваща енергия (L.mg⁻¹), съответно изчислените стойности на адсорбционния максимум a и константата на свързваща енергия b са: $a = 909,1$ mg/kg и $b = 0,106$.

Тези стойности показват нисък адсорбционен капацитет на Алувиално-делувиалната почва и изключително ниска величина на константата на свързваща енергия, което има от-

Таблица 1. Общи физикохимични свойства на почвите (T_{CA} – катионообменен капацитет на силно-киселинните позиции на почвения адсорбент, T_A – катионообменен капацитет на слабокиселинните позиции)

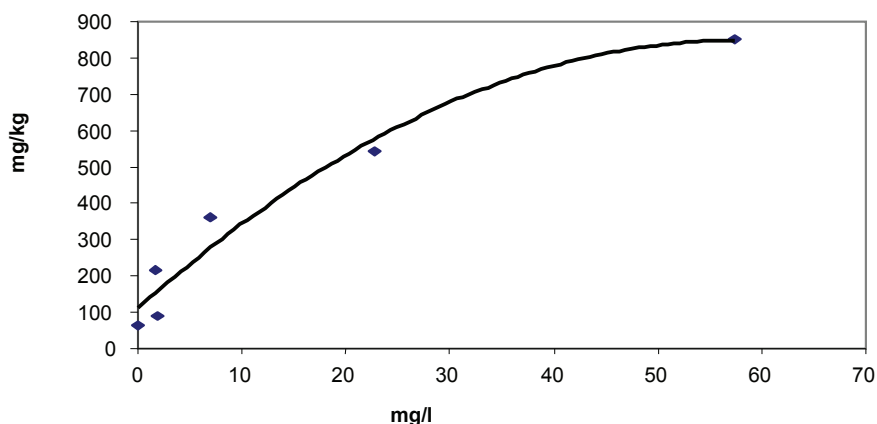
Table 1. General physico-chemical properties of soils (T_{CA} – strongly acidic cation exchange capacity of the soil adsorbent, T_A – weakly acidic cation exchange capacity)

Вариант	Орг. С, %	рН (H ₂ O)	$T_{8,2}$	T_{CA}	T_A	$H_{8,2}$	Al	Ca	Mg	V%
1) Контрола	1,05	4,07	20,6	14,5	6,0	8,7	2,8	9,4	2,3	57,4
2) СаО (3,2 g/kg)	1,03	6,70	20,7	16,4	4,4	4,0	0,0	14,4	2,2	80,9
3) 3/4 СаО (3,2 g/kg) + 1/4 глауконит-фосфорит (9,7 g/kg)	1,04	6,37	20,3	14,7	5,5	5,1	0,0	13,2	2,2	75,0
4) Торф (10,3 g/kg)	1,10	4,5	22,6	15	7,6	10,1	2,4	10,6	2,1	55,8



Фиг. 1. Изотерма на медна адсорбция от контролна немелиорирана почва

Fig. 1. Copper adsorption isotherm of non-ameliorated control soil

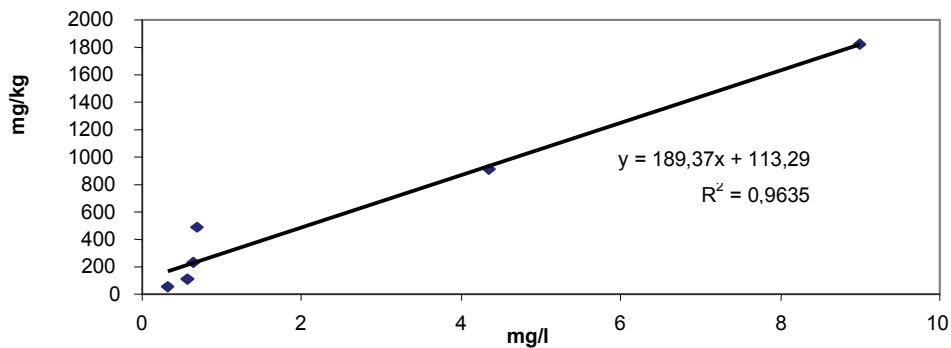


Фиг. 2. Изотерма на Лангмюр за медна адсорбция от контролна немелиорирана почва

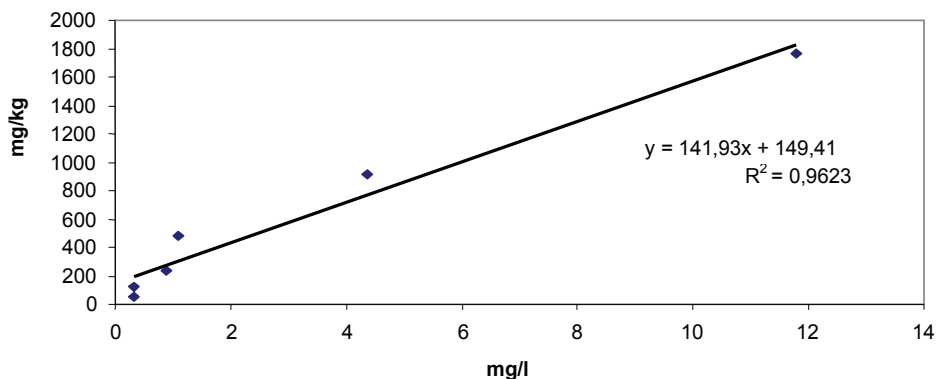
Fig. 2. Langmuir isotherm for copper adsorption of non-ameliorated control soil

ношение към мобилизирането на медта. Това се потвърждава и от високите равновесни концентрации в разтвора (фиг. 1 и 2). Този нисък адсорбционен максимум се обуславя също и от факта, че почвата вече съдържа високо адсорбционно ниво мед – 845 mg/kg, която е

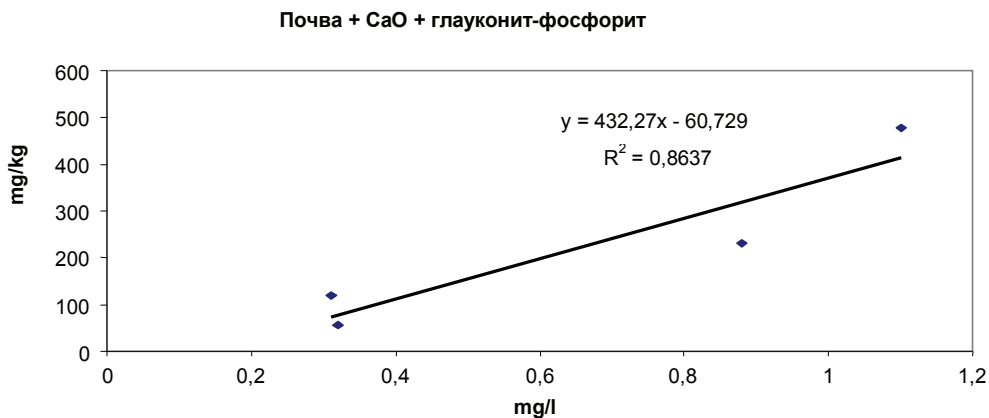
заела ниско- и високоафинитетните позиции. Очевидно при добавяне на високото концентрационно ниво 2000 mg/kg, специфичните позиции на почвения адсорбент за мед вече са заети, а медта слабо се конкурира с присъстващите в разтвора Са йони за неспеци-



Фиг. 3. Изотерма на медна адсорбция от почва, мелиорирана с CaO
 Fig. 3. Copper adsorption isotherm of a soil ameliorated with CaO



Фиг. 4. Изотерма на медна адсорбция от почва, мелиорирана с CaO, глауконит-фосфорит
 Fig. 4. Copper adsorption isotherm of a soil ameliorated with CaO, glauconite/phosphorite



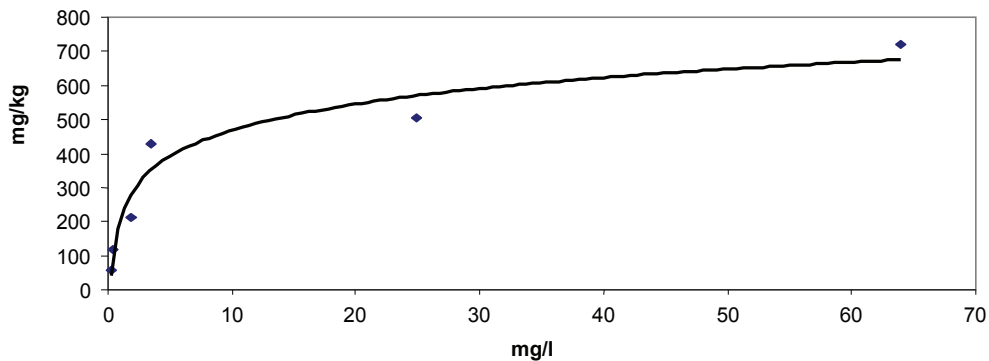
Фиг. 5. Изотерма на медна адсорбция от почва, мелиорирана с CaO, глауконит-фосфорит при повърхностни натоварвания до 500 mg/kg
 Fig. 5. Copper adsorption isotherm of a soil ameliorated with CaO, glauconite/phosphorite under surface loads up to 500 mg/kg

фични нискоафинитетни позиции, което води до липса на адсорбция на ~ 1000 mg/kg мед.

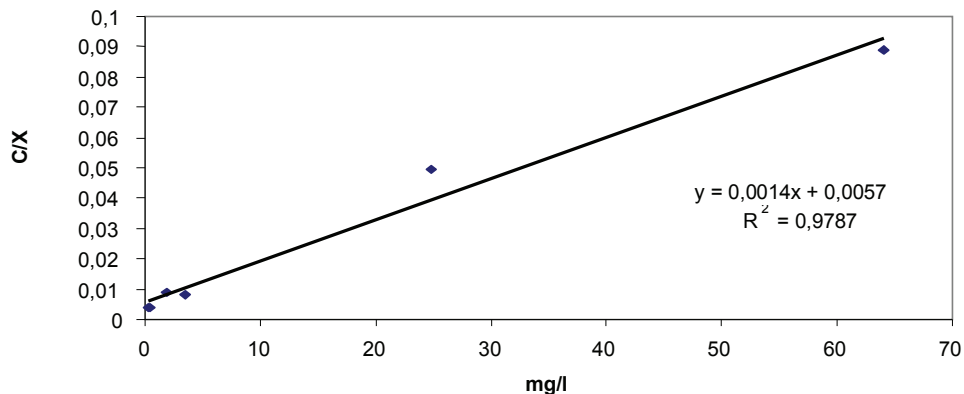
Мелиорирана почва

1) CaO. По-високите равновесни pH стой-

ности 6,1-5,6 до адсорбция на 500 mg/kg мед показват специфична сорбция. Адсорбционните pH стойности намаляват от pH 6,1 до pH 4,7 при по-високите адсорбционни нива 1000 и 2000 mg/kg, което е индикация за адсорб-



Фиг. 6. Изотерма на медна адсорбция от почва, мелиорирана с торф
 Fig. 6. Copper adsorption isotherm of a soil, ameliorated with peat



Фиг. 7. Изотерма на Лангмюр за медна адсорбция от почва, мелиорирана с торф
 Fig. 7. Langmuir isotherm of copper adsorption by a soil ameliorated with peat

ция на хидролизни продукти и десорбция на водородни йони в разтвора. Адсорбцията на медта от мелиорираната с СаО кисела почва протича като специфична сорбция без изразен адсорбционен максимум и се подчинява на права линия – тип С изотерма за целия концентрационен интервал (фиг. 3).

Разпределителният коефициент $K_d = X/C$, където X = адсорбираното количество (mg/kg) и C = равновесната концентрация в разтвора в mg/l, отразява афинитета на повърхността за мед и има ниска стойност 189 l.kg^{-1} , т. е. уязвимост на адсорбента към мобилизация на медта при високи натоварвания $> 500 \text{ mg/kg}$. В по-ниския адсорбционен интервал до 500 mg/kg и рН 6,1-5,6 K_d е по-висок (885 l.kg^{-1}), но остава по-нисък от този на Алувиално-ливадна почва от с. Цалапица с подобни физикохимични свойства, получила същите натоварвания ($K_d = 1696 \text{ l.kg}^{-1}$ при рН 6,5-5,4 (Атанасова, Симеонова, 2013).

2) СаО/глауконит/фосфорит. Адсорбционните равновесни рН стойности при глауконит/фосфорит мелиорираната почва са подобни както при мелиорираната с СаО, именно рН 6,1-4,7 и намаляват с нарастване на адсорбционните товари. Разпределителният коефициент има подобна стойност с тази, определена при мелиорацията с варов материал ($K_d = 142 \text{ l.kg}^{-1}$) и също показва нисък афинитет на повърхността към мед в изследвания концентрационен интервал. Няма голяма разлика в афинитета на почвата към мед при ниските и високи ($> 500 \text{ mg/kg}$) адсорбционни товари, въпреки че разпределителният коефициент в ниския концентрационен интервал ($\text{Cu} < 1,1 \text{ mg/l}$, рН 6,1-5,7) е по-висок ($K_d = 432 \text{ l.kg}^{-1}$, фиг. 5). K_d (СаО + глауконит/фосфорит) обаче остава по-нисък от на почвата, третирана само с СаО (885 l.kg^{-1}). В интервала до 500 mg/kg равновесните адсорбционни рН стойности отговарят на специфична сорб-

ция, както е установено и в изследвания на Atanassova & Okazaki (1997) и др. Тези резултати кореспондират на получените от Ненова (2011), при които е установено, че внасянето на мелиоранти – CaO, торф и зеолити слабо повлиява концентрацията на мед в биомасата на растенията, което се обяснява от Чулджиян (1978) като съществуване на определен праг на натрупване на мед (до около 500 mg/kg), над който токсичността на медта за растенията трудно може да бъде преодоляна с мелиорацията.

3) Торф. Равновесните рН стойности варират в по-тесен интервал, (4,4-4,0) и има ясно изразена тенденция към насищане на повърхността при високите адсорбционни товари. Адсорбционната крива е представена на фиг. 6. Тя е подобна на изотермата на медта при контролната немелиорирана почва.

Адсорбцията на Cu се подчинява на модела

на Лангмюр (фиг. 7). Стойностите на адсорбционния максимум a и константата на свързваща енергия b са следните:

$a = 714 \text{ mg/kg}$ и $b = 0,25 \text{ l.mg}^{-1}$.

Тези величини показват, че в присъствието на фонев електролит Ca^{2+} йони не са способни да блокират неспецифичната сорбция на медта и е налице слабо изразена специфична сорбция. Очевидно, органичните биополимери не водят до трайно комплексообразуване в стабилни неразтворими комплекси с медта в киселия рН интервал. Роля играе и по-високата концентрация на Ca^{2+} йони спрямо тези на Cu, които потискат йонизацията на силно киселинните карбоксилни групи и причиняват мобилизация на медта в разтвора. Възможно е и блокиране на вариационни заряди на минералния почвен компонент, които биха били свободни за адсорбция на медта.

Изводи

Изследван е адсорбционният капацитет за мед (62 – 2000 mg/kg) от деградирана, замърсена с мед Алувиално-делувиална почва от района на гр. Златица и варианти на същата почва, третирани с различни мелиоранти. Установено е, че адсорбцията от контролната немелиорирана почва и тази, третирана с торф, протича в силно киселия рН интервал 4,4-3,7 и се характеризира с наличие на адсорбционни максимуми 769 и 1000 mg/kg и ниски стойности на константата на свързваща енергия, което е индикация за нисък афинитет на повърхността за мед. При мелиорацията с CaO и CaO, глауконит/фосфорит адсорбцията на медта се подчинява на права (тип С изотерма) и протича в обхват от рН 6,1-4,7. Изчислените разпределителни коефициенти обаче показват нисък афинитет на повърхността за мед. При минералните мелиоранти в слабокиселата рН област (рН 6,1-5,6) при повърхностни натоварвания до 500 mg/kg адсорбцията на медта протича като специфична сорбция и се подчинява на права, характеризираща се с по-високи стойности на разпределителния коефициент K_d , т. е. по-голям афинитет на повърхността и слаба мобилизация на медта. Резултатите показват, че замърсената почва (845 mg/kg) адсорбира допълнително специфично до 500 mg/kg Cu. По-високи товари водят до вкисляване на реакционната среда, повишена мобилизация на медта в разтвора и потискане ефекта на мелиоранта.

Литература

Атанасова, И., Ц. Симеонова. 2013. Адсорбция на мед от Алувиално-ливадни почви под въздействие на минерално торене. *Почвознание агрохимия и екология*, № 1.

Бенкова, М. 2005. Колоидхимични взаимодействия при органоминерална мелиорация на замърсени с тежки метали почви. Дисертация. ИП „Н. Пушкиров“, НЦАН, 140 с.

Ганев, С. 1987. Силно киселинната и слабо киселинната природа на почвената киселинност и оп-

ределяне нормата на варуване на киселите почви. *Горскостопанска наука*, XXIV, 1: 19-26

Койнов, В. 1987. *Почвознание, агрохимия и растителна защита*, Vol. XXII (5), 5-13

Ненова, Л. 2011. Състав и свойства на течната фаза на киселинно и тежкометално натоварени Алувиално-делувиални почви. Дисертация. ИП „Н. Пушкиров“, ССА, София.

Теохаров, М. 2004. Корелация на почвите, тразени в картата и класификацията на България

със Световната референтна база (WRBSR, 2002). *Почвознание агрохимия и екология*, Vol. XXXIX, № 4, 3-12

Atanassova, I. 1995. Adsorption and desorption of Cu at high equilibrium concentrations by soil and clay samples from Bulgaria. *Environmental Pollution*, 87, 17-21

Atanassova, I., M. Okazaki. 1997. Adsorption - desorption characteristics of high levels of copper in soil clay fractions. *Water, Air and Soil Pollution*, 98, 213-228

Atanassova, I. 2003a. Desorption of Cu and Zn by an Acid Planosol. *Ecology and Future*, Vol. 2, No 2, 27-31

Atanassova, I. 2003b. Adsorption and Desorption of Zn at high concentrations by soil and clay samples from Vertisol and Planosol. *Ecology and Industry*, Vol. 5, No 1-3, 187-188

Jarvis, S. C. 1981 Copper sorption by soils at low concentrations and relation to uptake by plants. *J. Soil Sci.*, 32, 257-269

Atanassova, I., Benkova, M., Raichev, T., Jyzefaciuk, G. 2004. Analysis of a technogenically degraded soil using a rapid method for clay fraction separation. In: Modern physical physicochemical methods and their applications in agroecological research. G. Józefaciuk, R. Walczak (Ed). Centre of Excellence for

Applied Physics in Sustainable Agriculture Agrophysics, Nikola Poushkarov ISS, Institute of Agrophysics PAS, p. 7-11

Kurdi, F., H. E. Doner. 1983. Zinc and Copper Sorption and Interaction in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47, 873

McBride, M. B., J. J. Blasiak. 1979. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil. *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 43, 866-70

McLaren, R. G., D. V. Crawford. 1973a. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.*, 24, 172-181

McLaren, R. G., D. V. Crawford. 1973b. Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils. *J. Soil, Sci.*, 24, 443-452

McLaren, R. G., J. G. Williams, R. S. Swift. 1983. The adsorption of copper by soil samples from Scotland at low equilibrium solution concentrations. *Geoderma*, 31, 97-106

McLaren, R. G., D. S. Hogg, R. S. Swift. 1990. Some factors, affecting the availability of native and applied soil copper in New Zealand soils. *Forest Ecol. and Management*, 37, 131,2

Raychev, T., A. Arsova and M. Benkova. 2002. Estimation of quantitative rates for organo-mineral liming heavy metal polluted acid soils. *Bulg. J. Agric. Sci.*, 8: 539-550