

ВЛИЯНИЕ БИОЧАРА ИЗ ОТХОДОВ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА НА ИЗМЕНЕНИЕ pH ПОЧВЫ ПРИ ПОГЛОЩЕНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

М.В. Бурачевская¹, Т.М. Минкина¹, Т.В. Бауэр², И.П. Лобзенко¹, В.И. Северина¹

¹ Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

² Федеральный исследовательский центр Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

Введение. Как антропогенные, так и природные процессы приводят к распространению химического загрязнения почв. Одной из серьёзнейших проблем становится загрязнение почв тяжёлыми металлами (ТМ), которые не только снижают урожайность сельскохозяйственных культур, но и негативно влияют на здоровье человека и животных. Главная опасность ТМ – накопление в почве до токсических уровней и слабая деградация с течением времени. Из всех предложенных методов ремедиации химически загрязнённых почв особое внимание заслуживает применение сорбентов. Особенностью их действия является регулирование воздействия поллютантов путём снижения подвижности (Koptsik, 2014). Помимо этого, сорбенты могут являться дополнительными источниками питательных веществ для растений, а также позволяют удерживать больше влаги в доступной для растений форме (Zimmerman et al., 2011). Одними из наиболее эффективных и экологически безопасных сорбентов является биоуголь (биочар). Кроме того, стремление современного общества снизить зависимость от ископаемого топлива, а также снизить выбросы парниковых газов привело к активизации деятельности по поиску и разработке технологий для получения большего количества энергии из возобновляемых ресурсов. Помимо иммобилизации ТМ внесение биочара оказывает положительное влияние на химические свойства почвы, такие как изменения pH, емкости катионного обмена (ЕКО), содержания элементов питания (Amonette and Joseph 2009; Zimmerman et al., 2011).

Почва представляет собой мощную буферную систему, способствующую сохранению реакции среды. Адсорбция металлов снижает возможности данной системы противостоять изменению pH почвы. Механизм адсорбции ТМ, ее количественные закономерности во многом определяются значениями pH. Цель работы – изучить влияние внесения биочара на pH в черноземе обыкновенном при модельном загрязнении Cu и Zn.

Объекты и методы. Для эксперимента использован верхний слой (0–20 см) чернозема обыкновенного карбонатного тяжелосуглинистого на лёссовидном суглинке, отобранном в Октябрьском районе Ростовской области (ООПТ «Персиановская заповедная степь»). Почва характеризуется следующими физическими и химическими свойствами: Сорг – 3,7 %; pH – 7,3; обменные катионы ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) – 36,0 смоль(экв)/кг; ЕКО – 37,1 смоль(экв)/кг; CaCO_3 – 0,1 %; содержание физической глины – 53,1 %, ила – 32,4 %, Cu – 44,3 мг/кг; Zn – 83,4 мг/кг.

В почву был добавлен биочар из шелухи риса, полученный на кафедре почвоведения и оценки земельных ресурсов Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону. Биочар получали путём ступенчатого пиролиза, включающего стадии просушки сырья, предварительной термической обработки и непосредственно пиролиза. Конечная температура обработки составила 700 °С, время выдержки – 45 минут. Выход биочара из шелухи риса – 34 %. К образцам почвы был добавлен биочар, в дозе 2,5 масс %.

В работе использован метод неизменных навесок (5 г) и переменных концентраций (от 0,05 до 1,0 мМ/л). Исследуемые растворы металлов приготовлены из солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «химически чистые». Значения pH были определены потенциометрическим методом в исходных растворах солей металлов разных концентраций. При достижении равновесного состояния после добавления почвы с биочаром в растворы солей и взбалтывания в течение часа и суточного отстаивания в суспензии была измерена pH. Чтобы оценить различия в поглощении Cu(II), Zn(II) почвой с внесенным биочаром из шелухи риса и выявить возможные механизмы взаимодействия металлов с ними, в ходе эксперимента были измерены значения pH равновесных и соответствующих им исходных растворов ТМ.

Результаты и дискуссия. При растворении солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ происходит изменение pH исходных растворов за счет процессов гидролиза (табл.). Величина pH исходных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ постепенно уменьшается от 6,2 до 3,9, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ – от 6,4 до 5,9 по мере увеличения их концентрации.

Таблица – Значения рН исходных (рН_и) и равновесных растворов (рН_р) нитратных солей ТМ в зависимости от их концентрации в растворе

С исх, мМ·л ⁻¹	Cu(II)			Zn(II)		
	рН _р	рН _и	ΔрН	рН _р	рН _и	ΔрН
0,05	7,4	6,2	1,2	7,5	6,4	1,1
0,08	7,4	5,8	1,6	7,4	6,3	1,1
0,1	7,3	5,4	1,9	7,3	6,2	1,1
0,3	7,2	5,0	2,2	7,3	6,1	1,2
0,5	7,0	4,7	2,3	7,3	6,0	1,3
0,8	6,7	4,3	2,4	7,1	6,0	1,1
1,0	6,6	3,9	2,7	7,1	5,9	1,2

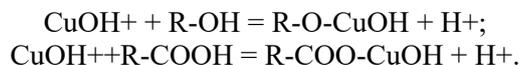
концентрационном интервале. Причем значения последних во всем диапазоне концентраций выше величин рН исходных растворов, что обусловлено высокой буферностью твердой фазы адсорбента. Доминирующим процессом, очевидно, является общее повышение рН суспензий за счет связывания протонов поверхностью твердой фазы по ионообменному механизму. В этом же направлении работает растворение присутствующего в почве в небольших количествах СаСО₃. По разности между максимальными и минимальными значениями рН равновесных растворов ТМ располагаются в порядке: Cu (0,8) > Zn (0,4). Таким образом, при поступлении в почву солей Cu(II) произошло большее снижение рН равновесного раствора, чем при внесении солей Zn(II) (табл.) в связи с его меньшей способностью к комплексообразованию. Цинк также менее склонен к образованию гидроксокомплексов и, вероятно, это обуславливает меньший выход в раствор дополнительных ионов Н⁺. Положительная связь между образованием специфической сорбции и гидроксокомплексов ТМ и уменьшением рН в системе почва-раствор отмечена в работах (Горбатов и Зырин, 1988; Ладонин, 2000).

Во всем диапазоне внесённых концентраций ТМ различия в значениях рН равновесных и исходных растворов нитратов Zn(II) были ниже, чем таковых для Cu(II). Так, при высоком содержании поглощённых катионов Cu(II) разница (ΔрН) между значениями рН исходных и конечных растворов нитратов металла достигает 2,7 единиц (табл.). В случае с нитратом Zn(II) максимальные различия в уровне рН исходных и равновесных растворов составляет 1,2 единиц. Следовательно, среди рассматриваемых металлов исследуемая почва с внесённым биочаром проявляет большую буферность при загрязнении ее азотнокислыми солями Cu(II).

Контакт исходных растворов с почвами приводит к двум эффектам: (1) скачкообразному изменению рН, благодаря буферной способности почв, составом углеродистого сорбента и приливаемого раствора металла, свойствами поглощаемого катиона, и (2) последующему постепенному снижению рН равновесных растворов при увеличении количества поглощенных катионов ТМ. Характер зависимости рН от количества поглощенного металла определяется, главным образом, составом твердой фазы: присутствием в ней карбонатов и водорода, способного к обмену с катионами ТМ (Пинский и др., 2014). Аналогичные причины изменения рН растворов в результате сорбционных процессов в почвах выявлены в исследованиях М.Е. Mesquita and J.M. Vieira e Silva (2002). Определенное влияние могут также оказывать процессы, протекающие в жидкой фазе при изменении ее состава в результате адсорбции катионов ТМ и переходу в раствор катионов другого вида. При количестве поглощенных ТМ, близких к их максимальной адсорбции, разница между значениями рН исходных и конечных растворов может достигать 2,5–3,0 единиц и устойчиво сохраняться длительное время (Davis and Leckie, 1978).

Вытеснение обменного водорода при поглощении катионов ТМ, по-видимому, играет важную роль в подкислении равновесных растворов. Его наличие в почвах связано, прежде всего, с присутствием в твердых фазах обменных центров слабокислотной природы (Пинский и др., 2018). В результате протонирования эти центры меняют знак заряда. Например, изоэлектрическая точка (ИЭТ) аморфного Al₂O₃ находится в области рН 7,5–8,0, α-AlOOH (бемит) – в области рН 6,5–9,4, природный магнетит (Fe₃O₄) – в области рН 6,3–6,7, а аморфный оксид железа (Fe₂O₃) – в области рН 7,0–8,6 (Пинский, 1997). Это значит, что в обычных условиях почвообразования значительная часть поверхности этих компонентов насыщена ионами Н⁺ (Понизовский и др., 1999). Другой возможной причиной снижения значений рН может быть взаимодействие гидроксокомплексов ТМ с частицами почвенных минералов, приводящее к достраиванию октаэдрического слоя и выделению в раствор ионов водорода (Ладонин, 1997).

Вследствие адсорбции MeOH^+ или Me^{2+} органическим веществом также происходит вытеснение в раствор протонов из молекул гуминовых кислот. Так, в результате специфического взаимодействия CuOH^+ с поверхностно-функциональными группами (гидроксильными (R-OH) и карбоксильными (COOH)) органического вещества происходит вытеснение в раствор ионов водорода (Agbenin and Olojo, 2004):



Внесение биочара всегда сопровождается более или менее существенным повышением pH почвы, что обусловлено несколькими причинами. Во-первых, биочар сам по себе имеет щелочную реакцию (pH 9,4). Также, существенное значение имеет температура пиролиза. На примере биочаров из остатков конокарпуса (*Conocarpus*) было показано, что при возрастании температуры пиролиза резко повышается pH получаемого биочара – от 6,69 при 200 °C до 9,67 при 400 °C и 12,38 при 800 °C. Это повышение было напрямую связано с возрастанием зольности получаемых биочаров (Al-Wabel, 2013).

Во-вторых, биочар имеет большое количество отрицательно-заряженных функциональных групп, которые также могут связывать ионы водорода, приводя к сдвигу pH в щелочную сторону (Brewer, Brown, 2012). Так, показано (Igalavithana et al., 2017), что в загрязненных свинцом почвах повышение pH, связанное с внесением биочара приводило к уменьшению биодоступности металла и положительному влиянию на микробиологические процессы. Сходные данные по снижению биодоступности ТМ, связанному с увеличением pH при внесении биочара были получены и для Cu(II), Zn(II) и Cd(II) (Lu et al., 2017).

Таким образом, поглощение Cu(II), Zn(II) черноземом обыкновенным, в который внесен биочар, сопровождается уменьшением pH равновесных растворов: более заметно при адсорбции Cu(II). Степень подкисления зависит от концентрации и свойств катиона металла и свойств адсорбента (буферными свойствами почвы, щелочной реакцией среды биочара и наличия на его поверхности большого количества функциональных групп).

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-2244.2020.5 и РФФИ в рамках научного проекта № 19-34-60041.

Литература

- Горбатов В.С., Зырин Н.Г. Адсорбция Zn, Pb, Cd почвой и кислотно-основное равновесие // Вестник Московского университета. Серия 17: Почвоведение. – 1988 – № 3. – С. 21–25.
- Ладонин Д.В. Особенности специфической сорбции меди и цинка некоторыми почвенными минералами // Почвоведение. – 1997. – № 12. – С. 1478–1485.
- Ладонин Д.В. Конкурентные взаимоотношения ионов при загрязнении почвы тяжелыми металлами // Почвоведение. – 2000. – № 10. – С. 1285–1293.
- Пинский Д.Л. Ионнообменные процессы в почвах. – П.: Изд-во ОНТИ ПНЦ РАН, 1997. – 166 с.
- Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Невидомская Д.Г., Манджиева С.С., Бурачевская М.В. Поглощение меди черноземными почвами и почвообразующими породами юга России // Геохимия. – 2018. – № 3. – С. 280–289.
- Пинский Д.Л., и др. Особенности поглощения Cu(II), Pb(II) и Zn(II) черноземом обыкновенным из растворов нитратов, хлоридов, ацетатов и сульфатов // Почвоведение. – 2014. – № 1. – С. 22–29.
- Понизовский А.А., Студеникина Т.А., Мироненко Е.В. Поглощение ионов меди (II) почвой и влияние на него органических компонентов почвенных растворов // Почвоведение. – 1999. – № 7. – С. 850–859.
- Agbenin J.O., Olojo L.A. Competitive adsorption of copper and zinc by a Bt horizon of a savanna Alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter // Geoderma. – 2004. – Vol. 119(1–2). – P. 85–95.
- Al-Wabel M.I., Al-Omran A., El-Naggar A.H., Nadeem M., Usman A.R. Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes // Bioresource technology. – 2013. – Vol. 131. – P. 374–379.
- Amonette J.E., Joseph S. Characteristics of Biochar: Microchemical Properties. In: Lehmann J., Joseph S. (eds.): Biochar for Environmental Management Science and Technology. – Earthscan: London, 2009. – P. 33–43.
- Brewer C.E., Brown R.C. Biochar A. Sayigh (Ed.). Comprehensive Renewable Energy // Elsevier, Oxford, 2012. – P. 357–384.
- Davis J.A., Leckie J.O. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metals uptake by hydrous oxides // Environmental Science and Technology. – 1978. – Vol. 12(12). – P.1309–1315.
- Igalavithana A.D., et al. Heavy metal immobilization and microbial community abundance by vegetable waste and pine cone biochar of agricultural soils // Chemosphere. – 2017. – Vol. 174. – P. 593–603.
- Koptsik G.N. Problems and prospects concerning the phytoremediation of heavy metal polluted soils: A review // Eurasian Soil Science. – 2014. – № 47 (9). – P.923–939.
- Luo X., Lin Y., Wang C., Yin X., Mosa A., Lv J., Sun H., Sorption of vanadium(V) onto natural soil colloids under various solution pH and ionic strength conditions // Chemosphere. – 2017. – Vol. 169. – P. 609–617.
- Mesquita M.E., Vieira e Silva J.M. Preliminary study of pH effect in the application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu–Zn competitive adsorption // Geoderma. – 2002. – Vol. 106. – P. 219–234.
- Zimmerman A.R., Gao B., Ahn M.Y. Positive and negative carbon mineralization priming effects among a variety of biochar-amended soils // Soil Biology and Biochemistry. – 2011. – Vol. 43. – P. 1169–1179.