


---

# SOIL CHEMISTRY

---

---



N. N. Miroshnychenko  Dr. Sci. (Biol.)  
O. A. Kutz

UDK 631.416.9

---

*National Scientific Centre «O. N. Sokolovsky Institute  
for Soil Science and Agrochemistry Research»,  
Chajkovska str., 4, Kharkov, Ukraine, 61024*

---

## SELECTIVE ABSORPTION OF HEAVY METALS BY SOIL AND HUMIC ACIDS AT DIFFERENT pH LEVELS

**Abstract.** Studying processes of sorption-desorption of heavy metals from soil and its individual components allow to predict long-term effects under conditions of multielement contamination. Cations of heavy metals are showing competitive relationship due to their specific adsorption by components of the soil absorption complex, in particular humic acids. Interaction of chernozem podzolized heavy loam, isolated preparation of humic acids and soil residue after its removal with the solution which contain sulphates of Zn, Cd, Ni, Co and Cu in equal ratio were simulated at different pH levels. The task of research was to compare selective absorption of some heavy metals in soil and humic acids at pH values from 3 to 9. The experiment was performed by mixing 10 g of soil material or 0.1 g of humic acid with 100 ml of buffer solution, adding 10 ml 0.01 n equal mixture of Cd, Zn, Ni, Co, Cu and 2-hour exposure. Humic acids were extracted from this soil by 0.1 n NaOH after decalcification using 0.05 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Crystalline Copper sulphate, Zinc, Nickel, Cobalt, Cadmium were used to prepare the solution level of heavy metals. Ammonium acetate-buffer solutions with different pH (3.0, 5.0, 7.0, 9.0) were obtained by varying the ratio CH<sub>3</sub>COOH and NH<sub>4</sub>OH.


The experiment showed that competitive relationship between heavy metal in soil and humic acids. Copper has the highest specificity adsorption, Cobalt – the smallest. Under acidic and strongly acidic reaction content of Zn, Cd, Ni in equilibrium solution is close enough. The absorption of copper was increased by 50 % from strongly acidic to neutral reaction. Under alkaline conditions Cobalt and Copper were practically absent in the solution.

Has been found that the absorption of heavy metals by soil decreases in sequence: Cu, Zn > Cd, Ni > Co. The selectivity of the absorption of heavy metals by humic acids was less marked, but the ability to sorption has the similar sequence: Cu > Zn > Ni > Cd > Co. The residue of soil after removal of humic acids has a high affinity for copper ions, which was absorbed twice from each other metals.

Has been proved experimentally that selective adsorption of heavy metals in soil significantly depends on the pH, decreasing under acidic and strongly acidic conditions where hydrogen is successfully competing with them for exchange places in soil absorption complex.

Deviation from the equivalent absorption (20 %) of each heavy metal in soil accounted for 15.0–26.0 % in acidic pH and 1.6–45.4 % in alkaline pH. After the interaction of heavy metals with humic acids in the most acidic medium fluctuations content elements in the equilibrium solution was 15.7–25.3 %, while the highest pH 11.0–26.7 %. Overall, the decrease of sorption capacity for humic acids elements can be placed in the following order: Cu > Zn > Ni > Cd > Co. This sequence is saved by a narrow ratio solution: adsorbent.

---

 Tel.: +38057-704-16-64, e-mail: ecosoil@meta.ua

DOI: 10.15421/041607

Thus, under condition of polyelement contamination migration of Cobalt in soil may be more intensive than Zink, Cadmium, Nickel and a lot more than Copper, especially in alkaline pH.

**Key words:** soil, humic acids, heavy metals, absorption, pH.

УДК 631.416.9

**Н. Н. Мирошніченко** д-р біол. наук

**Е. А. Куц**

*Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. А. Н. Соколовського», ул. Чайковська, 4, г. Харків, Україна, 61024, тел.: +38057-704-16-64, e-mail: ecosoil@meta.ua*

### **СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПОЧВОЙ И ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УРОВНЯХ pH**

**Аннотация.** В условиях полиэлементного загрязнения почвы катионы тяжелых металлов проявляют конкурентные взаимоотношения вследствие их специфической адсорбции отдельными составляющими почвенного поглощающего комплекса, в частности, гуминовыми кислотами. При разных уровнях pH было смоделировано взаимодействие чернозема оподзоленного тяжелосуглинистого, выделенного препарата гуминовых кислот и остатка почвы после его удаления с раствором, содержащим сульфаты Zn, Cd, Ni, Co и Cu в равноэквивалентном соотношении. Установлено, что сорбция отдельных элементов почвой уменьшается в последовательности: Cu, Zn > Cd, Ni > Co. Селективность поглощения тяжелых металлов гуминовыми кислотами выражена меньше, но способность к сорбции имеет схожую последовательность: Cu > Zn > Ni > Cd > Co. Остаток почвы после удаления гуминовых кислот имеет высокое сродство с ионами меди, которой поглощается вдвое больше каждого из других металлов. Экспериментально доказано, что селективная сорбция тяжелых металлов в почве существенно зависит от pH, уменьшаясь в кислой и сильнокислой среде, где водород успешно конкурирует с ними за обменные места в почвенном поглощающем комплексе.

**Ключевые слова:** почва, гуминовые кислоты, тяжелые металлы, сорбция, pH.

УДК 631.416.9

**М. М. Мірошніченко** д-р біол. наук

**О. А. Куц**

*Національний науковий центр «Інститут ґрунтознавства та агрохімії ім. О. Н. Соколовського», вул. Чайковська, 4, м. Харків, Україна, 61024, тел.: +38057-704-16-64, e-mail: ecosoil@meta.ua*

### **СЕЛЕКТИВНІСТЬ ПОГЛИНАННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ҐРУНТОМ ТА ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ ЗА РІЗНИХ РІВНІВ pH**

**Анотація.** В умовах поліелементного забруднення ґрунту катіони важких металів проявляють конкурентні взаємовідносини унаслідок їхньої специфічної адсорбції окремими складовими ґрунтового поглинального комплексу, зокрема, гуміновими кислотами. За різних рівнів pH було змодельовано взаємодію чорнозему опідзоленого важкосуглинкового, виділеного препарату гумінових кислот та залишку ґрунту після його видалення із розчином, що містить сульфати Zn, Cd, Ni, Co і Cu у рівно еквівалентному співвідношенні. Встановлено, що сорбція окремих елементів ґрунтом зменшується у послідовності: Cu, Zn > Cd, Ni > Co. Селективність поглинання важких металів гуміновими кислотами виражена менше, але здатність до сорбції має схожу послідовність: Cu > Zn > Ni > Cd > Co. Залишок ґрунту після видалення гумінових кислот має високу спорідненість до іонів міді, якої поглинається вдвічі більше за кожний з інших металів. Експериментально доведено, що селективна сорбція важких металів у ґрунті істотно залежить від pH, зменшуючись у кислому та сильно кислому середовищі, де гідроген успішно конкурує з ними за обмінні місця у ґрунтовому поглинальному комплексі.

**Ключові слова:** ґрунт, гумінові кислоти, важкі метали, сорбція, pH.

## ВСТУП

Органічна речовина ґрунту та безпосередньо гумінові кислоти (ГК) є визначальною складовою у забезпеченні більшості екологічних функцій ґрунтів (Teut, 1991), у тому числі їхньої здатності акумулювати та депонувати шкідливі для живих компонентів екосистем токсичні речовини (Dergacheva, 2012), регулювати кругообіг хімічних елементів у ландшафтах та процеси водної міграції (Dobrovolskiy, 2006), мобілізації важкодоступних та розсіяних елементів для живлення рослин (Fokin, 1996) тощо. У зв'язку з цим поглиблені дослідження процесів сорбції-десорбції важких металів з ґрунту та ГК дозволяють завчасно прогнозувати віддалені наслідки забруднення земель важкими металами, або, навпаки, їх виснаження на есенціальні мікроелементи.

Як відомо, техногенне забруднення у переважній більшості випадків має поліелементний характер. Через це оцінка небезпеки та прогноз наслідків такого забруднення має враховувати чимало чинників, що пов'язані як із хімічною формою елементів у складі забруднюючої речовини, так і буферні властивості ґрунтів (Pin, 1985). На жаль, через змінність взаємодії ґрунту та полікомпонентної суміші важких металів, змодельовати та надійно спрогнозувати ці процеси важко, тому дослідження спрямовуються на вивчення ролі окремих складових ґрунту, серед яких одне з визначальних місць належить гумусовим речовинам (Minkina, 2009).

Загалом, сорбція важких металів гумусовими речовинами ґрунту є високо специфічною та залежить від карбоксильних та фенольних груп, що залучаються до метал-гумусових комплексів (Angehrn-Bettinazzi, 1989). За низьких рН (менше 6) гумусові речовини збільшують поглинання міді оксидами Fe та Al за рахунок утворення нових адсорбційних центрів, а за високих значень – зменшують через утворення аквакомплексів, що не сорбуються (Tipping, 1983). Комплекси із Pb та Cu більш стабільні, ніж із Cd та Zn (Gao, 1999). Останні мають тенденцію пов'язуватися із більш низькомолекулярними органічними сполуками, унаслідок чого є більш міграційно небезпечними (Bogúvka, 2008). Різна здатність окремих металів до специфічної адсорбції призводить до їхніх конкурентних відносин, які посилюються за зростання рівня забруднення (Ladonin, 2000). Зокрема, мідь та свинець, маючи найбільшу спорідненість до реакційних центрів, перш за все, гумусових речовин, успішно конкурують з цинком та кадмієм, що веде до зменшенню сорбції останніх (Ladonin, 2003; Ponizovskiy, 1999). З іншого боку, видалення органічної речовини з ґрунту призводить до зменшення коефіцієнтів селективності обміну, яке може складати від 3 до 300 разів для Zn та Co (Anisimov, 2011).

Слід зазначити, що залежно від різких змін рН, що відбуваються під дією добрив, меліорантів, поливних вод або різноманітних полютантів, окремі функціональні групи периферичної частини ГК можуть знаходитися як в іонізованій, так і в молекулярній формі. У випадку зрушення рН змінам підлягають не тільки окремі складові компоненти ГК, а всі групи сполук та функціональні групи, що входять до їх складу. Тобто, за одних умов молекули ГК здатні до захвату іонів хімічних елементів, а за інших – до утворення розчинних компонентів (Korolev, 2012). Оскільки відомо, що характер взаємодії гумінових кислот з металами та міцність зв'язку залежить від рН (Ladonin, 1997), метою даної роботи було вивчення адсорбції важких металів ґрунтом та гуміновими кислотами із рівноеквівалентного розчину за різних кислотно-основних умов. Задачею досліджень було порівняння селективності поглинання окремих важких металів ґрунтом та притаманними йому гуміновими кислотами за зміни рН у широкому інтервалі значень.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Як об'єкт було використано зразки орного шару чорнозему опідзоленого важкосуглинкового з такими вихідними характеристиками: рН водний – 5,7, рН сольовий –

5,2, загальний гумус за І. В. Тюриним – 4,1%. Сутність експерименту полягала у спостереженні за зміною співвідношення ВМ у рівноважному розчині після його взаємодії з ґрунтом та виділенням з нього препаратом гумінових кислот за різного рН.

Гумінові кислоти з цього ґрунту виділяли методом екстракції 0,1 н NaOH після проведення багаторазової декальцинації за допомогою 0,05 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Виділення проводили до візуально слабкого забарвлення екстракту. Препарат гумінових кислот отримували шляхом осадження отриманого золю концентрованою сірчаною кислотою H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з подальшим промиванням дистильованою водою, висушуванням за 60 °С до постійної ваги та розтиранням у агатовій ступці.

Для приготування рівноеквівалентного розчину важких металів використовували кристалогідрати сульфатів міді, цинку, нікелю, кобальту, кадмію. Ацетатно-амонійні буферні розчини з різним рН (3,0, 5,0, 7,0, 9,0) було отримано шляхом різного співвідношення CH<sub>3</sub>COOH та NH<sub>4</sub>OH.

Експеримент передбачав змішування 10 г ґрунту або 0,1 г препарату ГК із 100 мл буферного розчину, додавання 10 мл 0,01 н рівноеквівалентної суміші ВМ, перемішування та 2-годинну експозицію. Надалі у фільтраті з отриманої суспензії визначали вміст ВМ за методом атомно-абсорбційної спектроскопії з іонізацією у полум'ї ацетилен-повітря, визначення рН проводили іонометрично. Експеримент проводили у триразовій повторності.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Взаємодія буферного розчину із сульфатами важких металів привносить певні умовності в експеримент, оскільки при цьому відбувається зрушення рН від розрахункового значення за рахунок гідрогену, що активно вивільняється гідролітично кислими солями (утвореними слабкими основами Me(OH)<sub>2</sub> та сильною кислотою H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). У кислому середовищі це зміщує рівновагу у лужний бік: з 3,0 до 3,95, з 5,0 до 5,76, у нейтральному та лужному – у кислий бік: з 7,0 до 6,4, з 9,0 до 7,0. Для того, щоб запобігти такому звуженню інтервалу рН, на першому етапі готували суспензію ґрунту з буферним розчином, яка за обраного співвідношення ґрунт:розчин = 1:10 зберігала кислотно-основну рівновагу на заданих рівнях з коливаннями ± 0,1 одиниць рН.

При взаємодії розчину рівноеквівалентної суміші ВМ із суспензією ґрунту змінюються умови рівноваги між іонами H<sup>+</sup> і Me<sup>2+</sup> у рідкій та твердій фазі та, відповідно, змінюється рН. Специфічність цих змін у тому, що порівняно з вихідною суспензією рН підвищується в кислому середовищі та знижується у лужному (табл. 1). Це означає, що гідроген у кислому середовищі успішно конкурує з катіонами важких металів за обмінні місця у ГПК. За нейтральних та лужних умов, навпаки, превалює вивільнення у розчин H<sup>+</sup>-іонів під час обміну на іони важких металів (Ladonin, 1997, 2000). Через ці обставини поглинання важких металів ґрунтом є не бінарним, а трикатіонним обміном (Ponizovskiy, 2001).

Таблиця 1

**Концентрація важких металів та зміна рН після взаємодії 10 ммоль/л їхньої рівноеквівалентної суміші із 10 г ґрунту**

вихідний	рН рівноважний	Концентрація важких металів у рівноважному розчині, ммоль/л				
		Zn	Cd	Ni	Co	Cu
3	4,1	0,92 ± 0,01	1,26 ± 0,01	1,04 ± 0,01	1,22 ± 0,09	1,56 ± 0,01
5	6,0	0,92 ± 0,03	1,26 ± 0,06	1,04 ± 0,02	1,31 ± 0,12	1,15 ± 0,08
7	6,6	0,87 ± 0,02	1,05 ± 0,02	0,99 ± 0,02	1,36 ± 0,05	0,92 ± 0,10
9	7,1	0,15 ± 0,01	0,57 ± 0,03	0,61 ± 0,04	1,13 ± 0,09	0,04 ± 0,01
HIP <sub>05</sub>		0,09	0,14	0,12	0,41	0,33

Фільтрат рівноважного розчину містить як вільні іони металів, так і їхні сполуки з розчинними фракціями органічних речовин. За кислого та сильно кислого

середовища вміст Zn, Cd, Ni у рівноважному розчині достатньо близький, а суттєві зміни відбуваються тільки за рН 9, коли спостерігається різке зниження їхнього вмісту. Ще більші зміни поглинання притаманні міді, поглинання якої на 50 % збільшується при переході від сильно кислого до нейтрального середовища, а в лужному середовищі майже вся мідь зв'язується сорбційно або хімічно. На зміну концентрації Co різні значення реакції середовища не вплинули.

Унаслідок специфіки гумінових кислот, різноманітні індивідуальні складові яких містять чимало кислотних радикалів і також особливостей процедури отримання їх препарату (осадження сірчаною кислотою відбувається за рН 2–3). З цієї причини рН рівноважного розчину був більш низьким за усіх змодельованих рівнів. Підвищення рН відбувалося лише за рН вихідного розчину 3,0, а за інших рівнів кислотності після взаємодії препарату ГК з важкими металами гідроген додатково витискується до розчину (табл. 2).

Таблиця 2

**Концентрація важких металів та зміна рН після взаємодії 10 ммоль/л їхньої рівноеквівалентної суміші із 0,1 г препарату гумінових кислот**

вихідний	рН рівноважний	Концентрація важких металів у рівноважному розчині, ммоль/л				
		Zn	Cd	Ni	Co	Cu
3	3,7	1,38 ± 0,05	2,05 ± 0,04	1,71 ± 0,09	2,23 ± 0,05	1,43 ± 0,11
5	4,6	1,43 ± 0,04	1,90 ± 0,04	1,81 ± 0,08	2,31 ± 0,10	0,91 ± 0,01
7	5,2	1,25 ± 0,04	1,63 ± 0,12	1,49 ± 0,08	1,99 ± 0,11	0,82 ± 0,07
9	5,9	1,33 ± 0,02	1,90 ± 0,04	1,64 ± 0,01	2,08 ± 0,02	0,86 ± 0,04
<i>HIP</i> <sub>05</sub>		0,2	0,39	0,4	0,45	0,32

З отриманих результатів видно, що після сорбції важких металів їхня концентрація у фільтраті зменшується у такій послідовності: за вихідного рН 3 – Co > Cd > Ni > Cu, Zn, а за рН 5–9 – Co > Cd > Ni > Zn > Cu. Для Zn, Ni та Co мінімум поглинання ГК відбувається за рН 5, для Cu та Cd – за рН 3. За рН розчину 7 спостерігається максимальне поглинання всіх елементів, а за рН 9 – кількість їх знову зменшується.

Відомо, що характер взаємодії ГК з металами та міцність зв'язку залежать від реакції середовища, причому ця залежність непрямої, що обумовлено наявністю в молекулі ГК функціональних груп з різними константами іонізації. Зі збільшенням рН і включенням до процесу комплексоутворення функціональних груп зі зниженими кислотними властивостями стійкість утворення комплексів зростає. Зміна складу і стійкості комплексів важких металів з ГК під час збільшення рН відбувається за рахунок послідовного заміщення протонів фенольних груп ГК і утворенням гідроксокомплексів (Ladonin, 1997).

Також слід врахувати конкурентну взаємодію іонів металів за реакційні центри під час сумісної присутності у рівноеквівалентній суміші, оскільки це призводить до їх перерозподілу між різними реакційними центрами. Виходячи з табл. 2, видно, що міді гуміновими кислотами поглинається більше за усіх рівнів рН, перешкоджаючи поглинанню інших іонів металів (Ladonin, 1997, 2000).

Враховуючи звуження діапазону рН рівноважного розчину після взаємодії препарату ГК із рівноеквівалентною сумішшю важких металів, було повторено цю частину експерименту, використовуючи більшу наважку (1 г) та буферні розчини з рН від 5 до 11. В результаті збільшення наважки після взаємодії до рівноважного розчину витискувалося більше гідрогену, а за використання буферного розчину з рН 11 вдалося отримати достатньо сталу лужну реакцію розчину (табл. 3).

Наведені дані підтверджують, що співвідношення концентрації окремих елементів у рівноважному розчині Co > Cd > Ni > Zn > Cu є сталою ознакою специфіки їх поглинання гуміновими кислотами у кислому середовищі. Відбулося

також аналогічне зменшення поглинання міді за вихідного рН 9 (рівноважне значення 5,3). Поряд з цим, за лужних умов кобальт та мідь практично відсутні у розчині. Очевидно, що це є наслідком не 100 %-вого поглинання, а хімічного осадження гідроксидів. Як відомо, рН повного осадження  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  становить 7,1,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  – 8,0,  $\text{Co}(\text{OH})_2$  – 9,2,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  – 9,5,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  – 9,7. З цих позицій зрозуміла відсутність у розчині міді, кобальту та нікелю, а наявність цинку та кадмію може бути пов'язана із утворенням стійких комплексних сполук цих елементів.

Таблиця 3

Концентрація важких металів та зміна рН після взаємодії 10 ммоль/л їхньої рівноеквівалентної суміші із 1 г препарату гумінових кислот						
вихідний	рН	Концентрація важких металів у рівноважному розчині, ммоль/л				
	рівноважний	Zn	Cd	Ni	Co	Cu
5	4,2	1,38 ± 0,15	1,78 ± 0,01	1,53 ± 0,01	1,86 ± 0,35	1,10 ± 0,09
7	4,9	1,38 ± 0,14	1,78 ± 0,01	1,63 ± 0,30	2,00 ± 0,17	1,26 ± 0,16
9	5,3	1,22 ± 0,15	1,53 ± 0,06	1,53 ± 0,39	1,75 ± 0,25	0,52 ± 0,05
11	9,8	0,25 ± 0,01	0,30 ± 0,01	0	0	0
HIP <sub>05</sub>		0,51	0,10	0,80	0,77	0,36

На відміну від ґрунту та гумінових кислот, концентрація окремих елементів у рівноважному розчині після взаємодії із залишком ґрунтового матеріалу зменшувалася в цілому за іншою послідовністю:  $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cu}$ , причому у лужному середовищі за рН 8,5–9 відбувалося різке збільшення присутності вільного кадмію, міді та цинку, а за рН 10,4–11 – переважно кадмію (табл. 4).

Таблиця 4

Концентрація важких металів та зміна рН після взаємодії 10 ммоль/л їхньої рівноеквівалентної суміші із 1 г залишку ґрунту після видалення гумінових кислот						
вихідний	рН	Концентрація важких металів у рівноважному розчині, ммоль/л				
	рівноважний	Zn	Cd	Ni	Co	Cu
5	4,6	1,60 ± 0,08	1,76 ± 0,11	1,36 ± 0,17	1,52 ± 0,17	0,78 ± 0,16
7	5,8	1,60 ± 0,05	1,64 ± 0,05	1,60 ± 0,62	1,58 ± 0,40	0,68 ± 0,05
9	8,5	2,14 ± 0,26	4,30 ± 1,46	1,70 ± 0,10	1,19 ± 0,17	1,16 ± 0,50
11	10,4	0,86 ± 0,41	4,20 ± 0,94	0,79 ± 0,01	0	0
HIP <sub>05</sub>		0,97	3,4	1,16	0,75	0,84

Проведений експеримент дозволяє оцінити конкурентні взаємовідносини важких металів щодо їхнього поглинання ґрунтом в цілому та органічною речовиною у формі гумінових кислот, зокрема. Для зручності абсолютні значення виразили у вигляді частки від сумарної іонної сили розчину після поглинання ґрунтом та ГК елементів з рівноеквівалентної суміші. Найбільша частка відповідає слабкій конкурентній здатності елементу, та, відповідно, посиленню його міграційної здатності у випадку поліелементного забруднення.

З рис. 1 видно, що за кислої реакції середовища частка Zn, що залишається у рівноважному розчині, є мінімальною, а частка міді – навпаки, найбільшою. Загалом же, конкуренція поглинання окремих елементів є невеликою, оскільки частка кожного з них у розчині складає в межах 15–26 %. У нейтральному та лужному середовищі сорбція ґрунтом елементів відрізняється набагато більше, зменшуючись у такій послідовності:  $\text{Cu}, \text{Zn} > \text{Cd}, \text{Ni} > \text{Co}$ . Відносно високе поглинання Cu ґрунтом при рН 9 може бути зв'язане не тільки зі взаємодією елементу з ґрунтовими компонентами (органічними та мінеральними комплекси), а з утворенням нерозчинного осаду  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , котрий під час фільтрування залишився на фільтрі. Є. І. Караванова вказує, що у складі органічних комплексів метали залишаються в рідкій фазі ґрунту,

тоді як неорганічні іонні форми утворюють малорозчинні сполуки та випадають в осад. Так, у водному розчині, що містить іони міді, осад  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  випадає при значення рН 5,4–5,6, а в ґрунтовому розчині, де присутні органічні речовини, – при значення рН біля 10 (Karavanova, 2004).

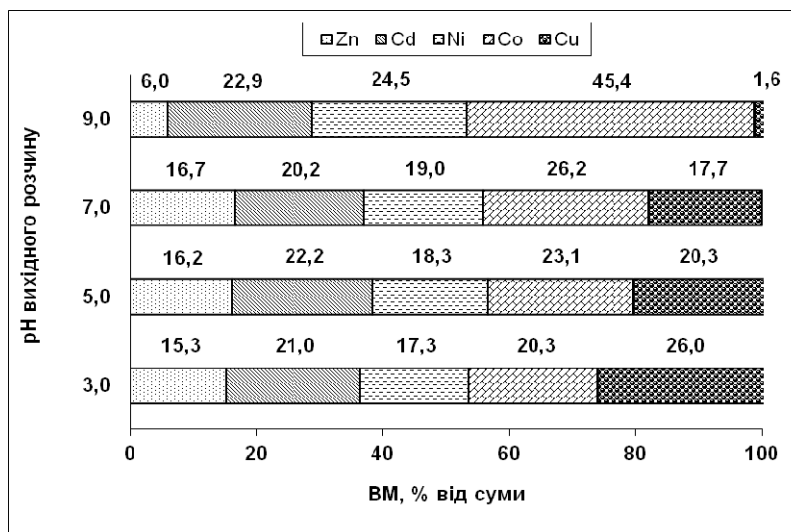


Рис. 1. Частка важких металів у рівноважному розчині після взаємодії їхньої рівноеквівалентної суміші з ґрунтом

Як показує проведений експеримент, селективність поглинання важких металів гуміновими кислотами виражена менше. Зокрема, після взаємодії рівноеквівалентного розчину із 0,1 г препарату ГК у найбільш кислому середовищі коливання вмісту елементів у рівноважному розчині склали 15,7–25,3 %, а за найвищого рівня рН 11,0–26,7 % (рис. 2).

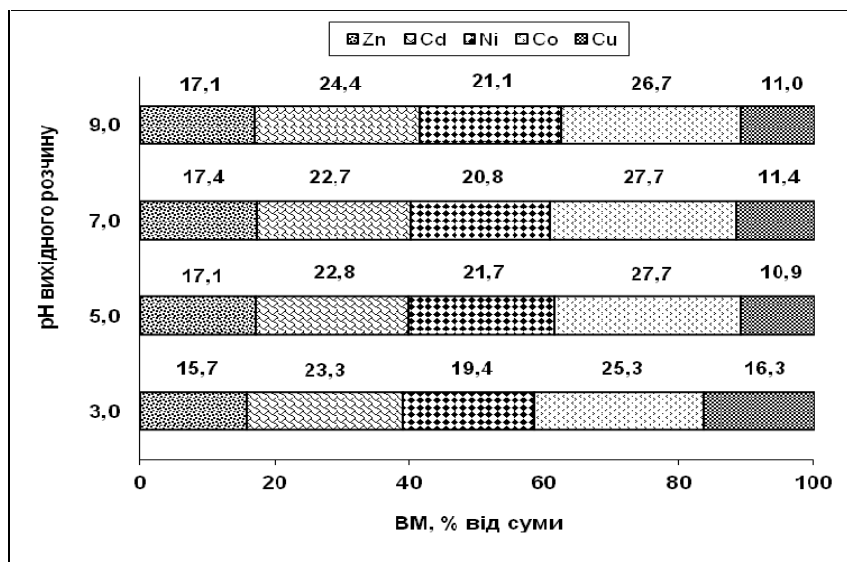


Рис. 2. Частка важких металів у рівноважному розчині після взаємодії їхньої рівноеквівалентної суміші з препаратом ГК

Загалом, за зменшенням здатності до сорбції гуміновими кислотами елементи можна розташувати у такій послідовності:  $Cu > Zn > Ni > Cd > Co$ . За більш вузького співвідношення розчин : адсорбент (взаємодія з 1 г препарату ГК) ця послідовність зберігається.

Таким чином, експеримент однозначно засвідчив істотний внесок конкурентних взаємовідносин катіонів важких металів щодо їхньої адсорбції ґрунтом, що слід враховувати за поліелементного забруднення, особливо в умовах нейтрального та лужного середовища. За рахунок цього міграційна небезпека кобальту збільшується, а міді – зменшується. Отримані результати не дають підстав стверджувати, що селективність поглинання пов'язана лише із гуміновими кислотами, оскільки це явище зберігається й після їх видалення.

## ВИСНОВКИ

1. Селективна сорбція важких металів у ґрунті залежить від реакції середовища. Конкуренція елементів за сорбційні місця у найменшій мірі проявляється за рН 3–5. З підвищенням рН сорбція ґрунтом окремих елементів відрізняється більш чітко, зменшуючись у такій послідовності:  $Cu, Zn > Cd, Ni > Co$ .

2. Селективність поглинання важких металів гуміновими кислотами виражена менше, але здатність до сорбції має схожу послідовність:  $Cu > Zn > Ni > Cd > Co$ . Залишок ґрунту після видалення гумінових кислот зберігає високу спорідненість до іонів міді, поглинання якої відбувається вдвічі більше, ніж  $Zn, Ni, Cd$  та  $Co$ .

3. Прогнозується, що за умов поліелементного забруднення міграція кобальту в ґрунті може бути більш інтенсивною, ніж цинку, кадмію, нікелю, та набагато більшою, ніж міді, особливо у лужному середовищі.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ / REFERENCES

- Anghern-Bettinazzi, C., Thoni, L., Hertz, J., 1989. An attempt to evaluate some factors affecting the heavy metal accumulation in a forest stand, *International Journal of Environment Analytic Chemistry*, 35, 69–79.
- Anisimov, V. S., Kochetkov, I. V., Kruglov, S. V., Aleksahin, R. M., 2011. Vliyanie organicheskogo veshchestva na parametryi selektivnoy sorbsii kobalta i tsinka pochvami i vyidelennyih iz nih ilistyimi fraktsiyami [Influence of organic matter on parameters of selective absorption of cobalt and zinc in soils and isolated from their clay fractions]. *Eurasian Soil Science* 6, 675–684 (in Russian).
- Borůvka, L., Drábek, O., 2008. Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. *Plant, Soil and Environment* 50(8), 339–245.
- Dergacheva, M. I., Nekrasova, O. A., 2012. Nasyishennost mikroelementami guminovyyih kislot pochv raznogo vozrasta i usloviy formirovaniya [Saturation of humic acids from soils of different ages and conditions of formation by trace elements]. *Heavy metals and Radionuclides in Environment. Materials of the VII International scientific-practical conference. Semipalatinsk* 1, 110–115 (in Russian).
- Dobrovolskiy, V. V., 2006. Guminovyye kisloty i vodnaya migratsiya tyazhelyih metallov [Humic acid and water migration of heavy metals]. *Eurasian Soil Science* 11, 1315–1321 (in Russian).
- Fokin, A. D., Karpuhin, A. I., Radzhabova, P. A., 1996. Mikrobiologicheskaya destruktivnaya organizatsiya organicheskogo veshchestva kak faktor mobilizatsii trudnorastvorimyyih mineralnyih soedineniy [Microbial degradation of organic matter as a factor in the mobilization of sparingly soluble mineral compounds]. *Izvestia of Timiryazev Agricultural Academy* 3, 97–104 (in Russian).
- Gao, K. Z., Pearce, J., Jones, J., Taylor, C., 1999. Interaction between peat, humic acid and aqueous metal ions. *Environmental Geochemistry and Health* 21, 13–26.
- Ilin, V. B., 1985. Tyazhelye metallyi v sisteme pochva-rastenie [Heavy metals in the soil-plant system]. *Nauka, Novosibirsk* (in Russian).
- Karavanova, E. I., Shapiro, A. D., 2004. Vliyanie vodorastvorimogo organicheskogo veshchestva na pogloschenie tsinka dervno-podzolistoy pochvoy [The effect of water-soluble organic substances on the absorption of zinc in sod-podzolic soil]. *Eurasian Soil Science* 3, 301–305 (in Russian).



- Korolev, A. N., 2012. Osobennosti sorptsii Pb, Cd, Zn guminovymi kislotami kashtanovyih pochv [Peculiarities of sorption of Pb, Cd, Zn in humic acids of chestnut soils]. Heavy metals and Radionuclides in Environment. Materials of the VII International scientific-practical conference. Semipalatinsk 1, 176–186 (in Russian).
- Ladonin, D. V., 1997. Vzaimodeystviya guminovyih kislot s tyazhelyimi metallami [The interaction of humic acids with heavy metals]. Eurasian Soil Science 7, 806–811 (in Russian).
- Ladonin, D. V., 2000. Konkurentnyie vzaimootnosheniya ionov pri zagryaznenii pochvy tyazhelyimi metallami [Competitive relationships of ions in soil under heavy metals contamination]. Eurasian Soil Science 10, 1285–1293 (in Russian).
- Ladonin, D. V., Plyaskina, O. V., 2003. Fraktsionnyiy sostav soedineniy medi, tsinka, kadmiya i svintsa v nekotoryih tipah pochv pri polielementnom zagryaznenii [Fractional composition of copper, zinc, cadmium and lead compounds in certain types of soil under polyelement contamination]. Bulletin of Moscow University 1, 8–16 (in Russian).
- Minkina, T. M., Motuzova, G. V., Nazarenko, O. G., 2009. Sostav soedineniy tyazhelyih metallov v pochvah [Composition of heavy metal compounds in soils]. Everest, Rostov-na-Donu (in Russian).
- Ponizovskiy, A. A., Mironenko, E. V., Kondakova, L. P., 2001. Zakonomernosti pogloscheniya svintsa (II) pochvami pri rN ot 4 do 6 [Regularities of the absorption of lead (II) in soils with a pH of from 4 to 6]. Eurasian Soil Science 7, 817–822 (in Russian).
- Ponizovskiy, A. A., Studenkina, T. A., Mironenko, E. V., 1999. Pogloschenie ionov medi (II) pochvoy i vliyanie na nego organicheskikh komponentov pochvennyih rastvorov [The absorption of copper ions (II) in soil and the effect of organic components of soil solutions on it]. Eurasian Soil Science 7, 850–859 (in Russian).
- Teyt, R., 1991. Organicheskoe veschestvo pochvy [Organic matter of soil]. Mir, Moscow (in Russian).
- Tipping, E., Griggith, J., Hilton, J., 1983. The effect of adsorbed humic substances on the uptake of copper (II) by goet-hite. Chroatica Chemica Acta 5, 613–621.

*Стаття надійшла в редакцію: 26.05.2016*