

ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЇ КОБАЛЬТУ ДЕЯКИМИ ТИПАМИ
ГРУНТІВ УКРАЇНИ

О.І.КАРНАУХОВ, кандидат хімічних наук, В.М. ГАЛІМОВА науковий
співробітник,

Національний аграрний університет

С.В. КАВЕЦЬКИЙ доктор сільськогосподарських наук,

Інститут екогігієни і токсикології ім. Медведя МОЗУ

С.О.ГОНЧАР науковий співробітник, О.В. БУРОВ науковий співробітник, І.В.

СУРОВЦЕВ кандидат технічних наук

Міжнародний науково-навчальний центр інформаційних технологій і систем
(МННЦІТiС)

Вивчена сорбція кобальту в орних горизонтах різних ґрунтів залежно від концентрації сорбтива із водних розчинів та 0,002М CaCl₂. Побудовані ізотерми обміну, розраховані коефіцієнти селективності, встановлена кореляція між сорбцією кобальту та вмістом органічної сполуки в ґрунтах.

Метали – мікроелементи, кобальт, коефіцієнт селективності, сорбція, ґрунт

У сучасних умовах інтенсивної системи землеробства важлива роль відведена широкому використанню мікродобрив. Поряд з позитивною дією на розвиток і продуктивність сільськогосподарських культур метали-мікроелементи схильні до кумуляції в орних горизонтах ґрунтів, що підвищує екологічне навантаження в системі ґрунт – рослина – тварина – людина. Стан металів - мікроелементів у ґрунтовому профілі визначається генетичними особливостями ґрунтів і залежить від співвідношення органічних речовин і мінерального субстрату. Складність і багатофакторність процесів міграції мікроелементів дозволяє накреслити лише загальні тенденції транспорту і біогеохімічні цикли.

Рухомість металів - мікроелементів у ґрунтовому профілі лімітується міцною сорбцією катіонів на поверхні ґрунтових колоїдів, утворенням малорозчинних у воді і слабких кислотних сполук (сульфатів, фосфатів, карбонатів) комплексують з природними лігандами [16,17].

Вказані процеси негативно впливають на надходження металів - мікроелементів в рослини, оскільки лише незначна частка їх залишається в рухомому стані і проявляє фізіологічну активність.

При систематичному внесенні мікродобрив відбувається їх накопичення в одних горизонтах ґрунтів і мікробіогенні метали стають потенційними токсикантами.

Нині дослідження фіксації металів у ґрунтовому профілі є важливим в експериментально – теоретичному аспекті при з'ясуванні питань оптимізації мікроелементного живлення рослин, а також при розв'язанні екологічних задач, пов'язаних із зрошуванням природними і стічними водами.

Кобальт у мікрокількостях позитивно впливає на якість і врожайність сільськогосподарських рослин, але у великих кількостях належить до забруднювачів навколишнього середовища.

Потреба в кобальті виявлена для ґрунтів центральних і західних районів України, де вміст його рухомих форм становить менше 1 мг/кг [2,10].

Солі кобальту – хлориди і сульфати, які використовуються як кобальтові добрива, мають низькі коефіцієнти використання рослинами (не перевищує 0,2 – 1,0 %) [1].

Отже, основна маса металу закріплюється ґрунтом і за певних умов – зниження рН ґрунтового розчину, зменшення вмісту гумінових кислот і фульвокислот, переходить у водорозчинні форми у великих концентраціях і негативно впливає на ґрунтову мікрофлору, мікробіологічний склад ґрунту і зрештою на ріст і розвиток рослин. Дослідження сорбційних рівноваг кобальту в ґрунтах набуває систематичного характеру [14]

В зв'язку з цим наша робота була спрямована на вивчення закономірностей процесів сорбції кобальту з розчину різними типами ґрунтів України.

Методика дослідження. Для дослідження використано ґрунти з різними фізико – хімічними і агрохімічними характеристиками (табл. 1).

Таблиця 1 Агрохімічні характеристики досліджуваних ґрунтів

№ п/п	Ґрунт	$pH_{(H_2O)}$	$pH_{(KCl)}$	% гумусу	МКО мг-екв/100г
1	Дерново-середньо-підзолистий	6,5	6,10	1,80	4,46
2	Сірий лісовий	6,45	6,05	2,63	21,1
3	Темно-сірий лісовий	6,70	6,10	3,84	32,5
4	Чернозем лучний	7,15	6,55	6,12	34,4

Зразки відбирали з одного горизонту 0-20 см. Вимірювання сорбційних рівноваг виконані в статичному режимі в водних розчинах і в розчинах хлориду кальцію.

Кальцій знаходиться на початку ліотропного ряду і тому характеризується низькою мобільністю. Переважна сорбція кальцію порівняно з іншими катіонами – ґрунтовним поглинальним комплексом зумовлена високою концентрацією заряду – відношенню великого радіусу гідратованого іону кальцію 1,04 [4] до подвійного позитивного заряду, а також здатністю до хелатизації деякими органічними сполуками гумусу. Таким чином, серед розповсюджених гомовалентних катіонів ґрунту, кальцій може створювати найбільшу конкуренцію кобальту в сорбційній рівновазі.

Дослідження сорбції кобальту з розчинів хлориду кальцію моделюють реальні ситуації, коли підвищений вміст кальцію зумовлений генетичними особливостями ґрунту, внесенням фосфорних добрив, його вапнуванням або гіпсуванням.

Зразки ґрунту висушували на повітрі до постійної маси, видаляли механічні і рослинні домішки і просівали крізь сито з отворами діаметром 1мм. Наважки масою 1г вміщали у конічні колби на 100см³, заливали бідистилятом –

розчином 0,002 М CaCl₂. Після інтенсивного збовтування суспензії залишали на 4 год., для встановлення остаточної рівноваги. Для підтримування постійних значень іонної сили розчинів до водних суспензій додавали розрахункові кількості 0,1М розчину NaCl. Загальний об'єм розчинів становить 50 см³. Потім кожен серію розчинів додавали розчин хлориду кобальту в таких кількостях: 2,36; 4,72; 9,43; 14,2; 23,6; 41,3; 3,82; 5,141 мг у перерахунку на 1000 см³ розчину. Загальний вміст іонів Ca²⁺ і Co²⁺ у всіх випадках не досягав МКО.

Виготовлені суспензії збовтували протягом 24 год., фільтрували крізь щільний фільтр і в фільтраті визначали рівноважну концентрацію кобальту методом інверсійної хронопотенціометрії на приладі М-ХА 1000-5 на графітовому електроді [6, 7, 8, 9].

Попередніми дослідженнями встановлено, що системи набувають стану хімічної рівноваги протягом 24 год. У процесі дослідів рН розчинів контролювали до і після встановлення сорбційної рівноваги і, оскільки цей показник не зазнавав суттєвих змін, у роботі він не враховувався. Всі вимірювання виконували при кімнатній температурі.

Для інтерпретації експериментальних даних широко застосовуються основні рівняння сорбційних рівноваг – рівняння Ленгмюра і Фрейндліха [5].

Обидві ці моделі адекватно описують експериментальні дані [8]. Багаточисельні дослідження свідчать, що рівняння ізотерми сорбції Ленгмюра дає задовільну кількісну оцінку сорбційним рівновагам у діапазоні низьких концентрацій сорбтиву, в той час як рівняння Фрейндліха характеризує сорбційні процеси у більш широких концентраційних інтервалах [3].

Одержані в роботі дані подані графічно в логарифмічній інтерпретації рівняння Фрейндліха (рівняння 1, рис. 1, 2).

$$\lg \frac{m}{g} = \lg K + n \lg C, \quad (1)$$

де m – кількість сорбованого кобальту, мг;

g – наважка ґрунту, г

C – рівноважна концентрація кобальту в розчині, мг/л;

K і n – константи, що залежать від природи адсорбенту (грунту), адсорбтиву і температури.

Лінійний характер графіків $\lg \frac{m}{g} - \lg C$ аргументує правомірність вибраної трактовки результатів. З графіків були визначені константи рівняння Фрейндліха: n – тангенс кута нахилу прямих $\lg \frac{m}{g} - \lg C$; K – відрізки, що відсікаються цими прямими на осі ординат. Ці дані наведені в табл. 2.

2 Значення параметрів n і K рівняння Фрейндліха для досліджуваних ґрунтів

№ п/п	Ґрунт	n		K	
		H ₂ O	CaCl ₂	H ₂ O	CaCl ₂
1	Дерново-середньо-підзолистий	6,5	6,10	1,80	4,46
2	Сірий лісовий	6,45	6,05	2,63	21,1
3	Темно-сірий лісовий	6,70	6,10	3,84	32,5
4	Чернозем лучний	7,15	6,55	6,12	34,4

Для всіх типів ґрунтів і різних концентрацій іонів кобальту в розчинах розраховані коефіцієнти розподілу (селективності) обмінних реакцій іонів кобальту з поглинутими кальцієм і натрієм.

$$K_s = \frac{m}{c}, \quad (2)$$

де m – кількість кобальту, яка зв'язана з сорбентом (ґрунтом);

c – рівноважна концентрація іонів кобальту в розчині (табл. 3)

Характер ізотерм сорбції і значення коефіцієнтів селективності свідчать про високу спорідненість кобальту до всіх досліджуваних ґрунтів.

З підвищенням вмісту органічної речовини в ґрунті сорбційний ефект посилюється, про що свідчить збільшення відповідних коефіцієнтів селективності (табл. 3), а також зростання показника K в рівнянні Фрейндліха, який можна розглядати як „коефіцієнт сорбції” при одиничній рівноважній концентрації кобальту в розчині. Порівняння таблиць 1:3 вказує, що і з збільшенням вмісту органічної речовини в ґрунті у 1,6; 2,6; 3,3 рази коефіцієнти селективності відповідно зростають у 1,3 – 1,8; 1,4 – 2,6; 2,2 – 4,8

раза. Підвищена сорбція кобальту ґрунтами з більшим вмістом органічної речовини є наслідком утворення відносно стійких зв'язків координаційного типу з поверхневими функціональними групами ґрунтового поглинального комплексу органічної природи.

3. Значення коефіцієнтів селективності поглинання кобальту для досліджуваних ґрунтів

Концентрація Co, мг/л	Коефіцієнти селективності поглинання кобальту для ґрунтів							
	Дерново – середньопідзолистого		Сірого лісового		Темно-сірого лісового		Чорнозему лучного	
2,36	9,72	0,45	18,7	0,65	20,5	1,11	25,2	5,48
4,72	6,86	0,22	8,83	0,50	12,1	0,83	21,5	5,23
9,43	5,45	0,20	8,52	0,42	9,05	0,71	11,9	4,50
14,2	3,00	0,18	6,10	0,34	8,25	0,55	12,7	1,85
23,6	2,06	0,17	3,83	0,31	5,46	0,32	9,93	1,42
41,3	0,97	0,13	1,81	0,21	2,90	0,29	3,47	1,25
82,5	0,91	0,06	1,52	0,15	1,64	0,21	2,30	0,86
141,5	0,60	0,04	1,22	0,07	1,24	0,10	2,15	0,72

Наведений експериментальний матеріал у графічному вигляді (див. рис. 1, 2) дає змогу зробити висновок про однакову природу процесів, які контролюють сорбцію кобальту з водних розчинів, а також з розчинів хлориду кальцію для різних ґрунтів в області відносно низьких концентрацій сорбтиву.

Але у випадку сорбції кобальту з розчинів хлориду кальцію тільки одна ізотерма для чорноземного ґрунту прямолінійна, а ізотерми для інших ґрунтів з нижчим вмістом органічної речовини мають перелом. Аналогічний характер сорбційних закономірностей широко відомий у літературі [5, 12, 15]. Наявність перелому на ізотермах сорбції кобальту мабуть є наслідком енергетичної неоднорідності обмінних центрів ґрунтового поглинального комплексу.

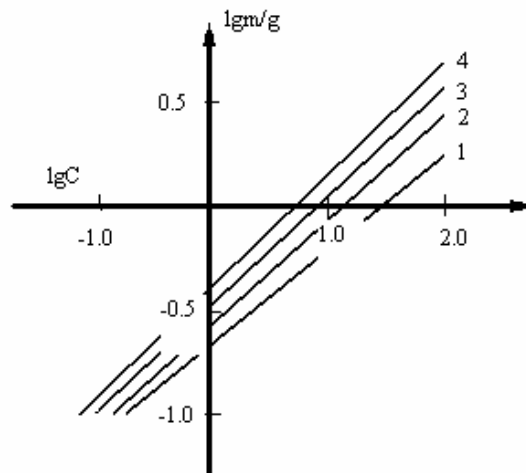


Рис. 1. Ізотерми сорбції кобальту (логарифмічний варіант рівняння Фрейндліха) різними типами ґрунтів з водних розчинів (нумерація кривих відповідає нумерації ґрунтів у табл. 1).

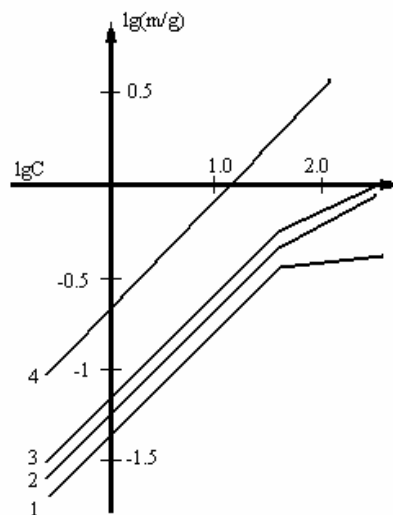
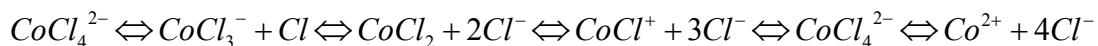


Рис. 2. Ізотерми сорбції кобальту (логарифмічний варіант рівняння Фрейндліха) різними типами ґрунтів з водних розчинів CaCl_2 (нумерація кривих відповідає нумерації ґрунтів у табл. 1).

Нижні частинки ізотерм відповідають вищій енергії зв'язку металу з ґрунтовим поглинальним комплексом, але і з заповненням таких „вигідних” сорбційних центрів переважно іонами кобальту і частково іонами кальцію починає проявлятися сорбція з меншим енергетичним ефектом, що відображається верхньою прямолінійною ділянкою ізотерм. З рис. 2, видно, що сорбційних центрів з високою енергією зв'язку кобальту з поглинальним

комплексом пропорційна вмісту органічної речовини в ґрунті в розчинах, що містять іони кальцію, сорбція кобальту зменшується у 2-4 рази порівняно з водними системами. Цей факт може бути зумовлений не тільки концентрацією іонів, але й утворенням ряду відносно слабких хлоридних комплексів кобальту:



Сорбція аніонних комплексів обмежена в зв'язку з переважно катіонною функцією ґрунтового поглинального комплексу. Існування катіонних комплексів CoCl^+ призводить до збільшення радіуса іона, що сорбується, зменшення частини заряду, а також зниження сорбційного ефекту [13]. Таким чином, при оцінці міграційної активності кобальту в ґрунтовому профілі необхідно враховувати не тільки характеристики ґрунту, а й наявність хлорид – іонів та інших речовин, які мають лігандні здатності. Незворотні сорбційні процеси можуть бути суттєво пригнічені за допомогою ефектів конкурентного комплексоутворення, теоретичні основи яких були розглянуті нами раніше [10].

Створення банку даних, аналогічних наведеним у роботі, систематизація і узагальнення їх є актуальною задачею. На їх базі можливе фундаментальне фізико – хімічне і математичне прогнозування транслокації і метаболізму мікроелементів та інших важких металів, прийняття оптимальних рішень при складанні систем удобрення, розробки наукових основ охорони навколишнього середовища.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Афанасьев В.А. Повышение эффективности минеральных удобрений на орошаемых лугопастбищных угодьях в Нечерноземной зоне РСФСР. М, 1982. – 60с.
2. Головина Л.П., Рыбалки на А.В.Ю, Кисель Т.И. Баланс микроэлементов в системе почва-удобрение-растение в условиях дерново - подзолистых почв левобережного полесья УССР. Агрoхимия., 1985, №2 С82-90.
3. Горбатов В.С., Зырин Н.Г., Обухов А.И. Адсорбция почвой цинка, свинца и кадмия // Вестн. моск. ун-та, сер 17. Почвоведение, 1988, №1. – С. 10-16.
4. Дракин С.И. Расстояние Me-H₂O в кристаллогидратах и радиусы ионов в водном растворе // Журнал структурной химии 1963, №4, С.514-520.
5. Звонарев Б.А., Зырин Н.Г. Закономерности сорбции ртути почвами. Изотермы сорбции ртути гумусовыми горизонтами почв // Вестн. моск. ун-та, сер Почвоведение. 1983. №1. – С52-58.
6. Карнаухов А.И., Ткаченко В.М., Набиванец Б.И. Экстракционно – потенциометрическое определение кобальта в поли фосфатах // Изв. Вузов СССР, сер Химия и хим.. технологии. – 1986, 29, №3. С.42-45.
7. Карнаухов А.И., Ткаченко В.М., Набиванец Б.И. Исследование поглощения почвами комплексных ионов цинка. Агрoхимия. 1978 №11 – С127–131.
8. Карнаухов О.І., Галімова В.М. Електрохімічний програмно-комп'ютерний прилад екомоніторингу важких металів // Збірник праць з техн.. хімії. – Київ, 1997. С21-24.
9. Карнаухов О.І., Галімова В.М., Галімов К.Р. Використання графітових електродів у методі інверсійної хронопотенціометрії // Науковий вісник НАУ. – 2003. - №65. – С.27-35

10. Карнаухов О.І., Галімова В.М., Галімов К.Р., Гончар С.О. Програмно – комп’ютерний прилад для визначення важких металів в ґрунтах // Аграрна наука і освіта. – 2001. - №3-4 С.38-44.
11. Кореньков Д.А. Продуктивность использования минеральных удобрений М. Россельхозиздат. 1985, 78с.
12. Краткая химическая энциклопедия. М. «Сов. энциклопедия», 1963, т 2, с. 613.
13. Пинский Д.Л., Фиала К., Моцик, Душкина Л.Н. Исследование механизма поглощения меди, кадмия и свинца лугово – черноземной карбонатной почвой // Почвоведение, 1986, 11. – С58-66.
14. Ринькис Г.Я., Нолендорф В.Ф. Сбалансированное питание растений микро- и микроэлементами. Рига. «Зинатна», 1982. – 301с.
15. Ринькис Г.Я., Фрейберг Г.М. Органическое вещество почвы – фактор, снижающий поступление ряда микро- и макроэлементов в растения. – в кн.. Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. Улан-Уде, 1968. – С261-271.
16. Podmanabham Comporative Study adsorption-desorption behaviour of copper (II), zinc (II), cobalt (II) and lead (II) of the goethite – Solution interfase || Aust. J. Soil Des., 1983. 21, p 515-525
17. Rand hava P.S., Biswas C.R., Vig A.C., Sinha M.K., Cobalt adsorption and desorption behaviour of some soils., J. Indian Soc. Soil Sci. 1984, 32, p 67-73.
18. Riffaldi R., Levi –Ninzi R., Soldatini B.F. Pb adsorption by soils || Shpecific adsorption. – Water, Air and Soil Pollat., 1976, 6 p 119-128
19. Rona R.P., Karsol B.D. Sorption and release of cadmium in some sewage irrigated soils., J. Indian Sjc Soil Sci, 1983/ 31. - №3, P.439-443.

Исследование сорбции кобальта некоторыми типами почв Украины

*А.И Карнаухов., кандидат химических наук, Галимова В.М. научный сотрудник,
Национальный аграрный университет*

*С.В. Кавецкий доктор сельскохозяйственных наук,
Институт экогигиены и токсикологии им. Медведя МОЗУ*

*С.А. Гончар научный сотрудник, А.В. Буров научный сотрудник, И.В. Суровцев
кандидат техн. наук,
Международный научно-учебный центр информационных технологий и систем
(МНУЦИТИС)*

Изучена сорбция кобальта пахотными горизонтами различных почв в зависимости от концентрации сорбтива из водных растворов и 0,002М CaCl₂.

Построены изотермы обмена, рассчитаны коэффициенты селективности и установлена корреляция между сорбцией кобальта и содержанием органического вещества в почвах.

Металлы – микроэлементы, кобальт, коэффициент селективности, сорбция, почва

Research of cobalt sorption of some type soils of Ukraine

A. Karnauhov, V. Galimova

National Agricultural University of Ukraine

Kavetskiy S.V., Institute of ecohyhyene and toxicology named after Medved

S. Gonchar, A. Burov, I. Surovtsev, International Scientific-education Centre of information technologies and systems, Kiev

Research of cobalt sorption of ploughing horizon soils depending on concentration sorbted substance and solution 0.002 V CaCl₂ was studded.

Isotherms of an exchange were constructed, selectivity coefficients of exchange reaction between zinc and bio-humus, saturated by calcium, were presented.

Metals-microelements, cobalt, selectivity coefficients, sorption, soil.