

УДК 504.43.054

## Особенности сорбции хрома почвами лесостепной зоны Украинского щита

Кулик С. Н.  
СГГРП "Північгеологія"

Рассматриваются вопросы механизма поглощения хрома почвами лесостепной зоны Украинского щита.

Поведение хрома в почве и его доступность растениям зависят от того, насколько прочно он связан и насколько легко может переходить в раствор под влиянием тех или иных процессов. Изучению механизмов поглощения этого элемента почвами посвящено не так много работ. В связи с этим была поставлена задача исследования – выявление закономерностей и оценка сорбции хрома разными типами почв.

**Объекты и методы.** Исследованы пробы, отобранные из гумусового горизонта (глубина 0–15 см) почв лесостепной зоны УЩ. Физико-химические свойства исследованных почв (средние значения параметров) приведены в табл. 1.

Концентрацию  $Cr$  в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Среднеквадратичная погрешность определения  $Cr$  составляла 6 %. Обработка почвенных проб и подготовка их к исследованию проводилась по стандартной методике [1].

**Кинетика десорбции хрома из почв.** Построены кинетические кривые выхода хрома из разных типов исследуемых почв с таким исходным содержанием, %: серая лесная подзолистая – 0,002; чернозем мощный среднегумусный – 0,085; чернозем среднегумусный выщелоченный – 0,005.

Навески почвы (4 г) заливали 20 мл 0,1 н  $HCl$  ( $T:Ж = 1:5$ ) и доводили до уровня  $pH = 6$ , периодически добавляя 0,1 М  $HNO_3$  или 0,001 М  $KOH$ . Пробу раствора фильтровали через фильтр "синяя лента" и определяли в них концентрацию хрома. Содержание десорбирован-

ного хрома рассчитывали по разности между исходным содержанием и обнаруженным в растворе количеством.

Результаты исследований показали, что для всех типов исследованных почв максимальный выход хрома наступает через 40–50 минут, затем устанавливается равновесие (рис. 1). Характерна незначительная десорбция хрома, составляющая 0,6 % от исходной концентрации.

**Сорбция хрома почвой.** Для обеспечения сопоставимых условий взаимодействия ионов хрома с почвами при минимальном влиянии реакций ионного обмена на сорбцию почв, их предварительно насыщали  $Ca$  из раствора 0,05 н  $Ca(NO_3)_2$ , затем образцы высушивали. Навеску чернозема мощного среднегумусного (4 г) помещали в стакан и добавляли 20 мл раствора  $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$  с исходной концентрацией хрома 20 мг/л, перемешивали в течении заданного времени (5, 10 минут). Колбы с суспензией отстаивались в течении суток и после фильтрования на спектрофотометре КАС–115 М атомно-абсорбционным методом определялась концентрация хрома. По разности между содержанием металла в исходном и исследуемом растворах вычисляли поглощенное количество, отнесенное к единице массы почвы. Равновесная концентрация хрома устанавливалась на протяжении 1,5 – 2 часов.

Исследование кинетики сорбции хрома черноземом мощным среднегумусным показало, что в течении первых 15–20 минут происходит быстрая сорбция хрома, связанная с наличием свободных сорбционных

Таблица 1.

Физико-химическая характеристика почв

Почва	$pH_{водный}$	$EKO$ , ммоль/100 г	Сорг, г/г	ГК на 100 г почвы	Содерж. фракции < 0,001, %	Общее содерж. гумуса, %
Серая лесная подзолистая	6,1	16,2	21,0	1,6	26,1	3,5
Чернозем среднегумусный выщелоченный	6,2	22,0	20,5	1,2	26,9	3,5
Чернозем мощный среднегумусный	6,0	30,2	32,0	1,2	33,9	5,6

Примечание.  $EKO$  – емкость катионного обмена,  $ГК$  – гидролитическая кислотность.

центров. Второй этап, более медленный, отражает полное насыщение реакционных центров поверхности почвы. При указанной исходной концентрации хрома в растворе происходит почти полная сорбция его исследуемой почвой (98 %) (рис. 2).

**Десорбция поглощенного хрома.** Изучение десорбции хрома проведено на том же образце. Оставшийся осадок после проведения исследований по сорбции высушивали и заливали раствором 0,1 н НСІ (Т:Ж = 1:5). Затем изучали кинетику десорбции хрома. Результаты представлены на рис. 2. Установлено, что из чернозема мощного среднегумусного десорбируется 18 % хрома.

**Потенциальная буферная способность почв по отношению к хрому.** Подвижность химического элемента в почвах можно охарактеризовать, используя потенциальную буферную способность (ПБС) почв к рассматриваемому химическому элементу. Она характеризует способность почвы поддерживать определенный уровень концентрации элемента в почвенном растворе при поступлении его в растения или при изменении внешних условий. Почва, буферная способность которой оказывается сниженной или полностью исчерпанной при попадании в нее больших доз вредных химических веществ, надолго или навсегда остается загрязненной.

Имеются разные способы классификации почв по их способности инактивировать тяжелые металлы (ТМ). В качестве критерия для количественной эколого-геохимической оценки устойчивости системы "почва – раствор" и влияния ее на образование мобильных форм ТМ А. И. Самчук и др. [6] использовали коэффициент буферности, который пропорционален сорбционной емкости почвенного поглощающего комплекса и обратно пропорционален изменению рН в системе "почва – раствор". В. Б. Ильин [2] разработал балльную систему оценки инактивационной способности почв с учетом содержания гумуса, физической глины, карбонатов, реакции среды.

Для получения более объективной информации о защитных свойствах почв необходимо иметь количе-

ственные параметры, характеризующие ее буферность по отношению к загрязнению токсичными элементами, а также исследование механизмов сорбции. Т. В. Пампура, Д. Л. Пинский и др. рассмотрели физико-химические механизмы сорбции меди и цинка курским черноземом [4]. Проанализированы кривые распределения ТМ между почвой и раствором, выявлена возможность образования осадков их малорастворимых соединений. В работе Д. Л. Пинского [5] рассмотрена взаимосвязь коэффициентов селективности и максимальной адсорбции ионов  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  с основными показателями состава и свойств почв различного генетического типа (рН, содержание гумуса, ила, несиликатных оксидов железа и емкостью катионного обмена).

Было проведено экспериментальное изучение буферности почв при разных уровнях загрязнения хромом методом построения изотерм адсорбции по Лэнгмюру [3]. Обозначив количество адсорбированных комплексов, приходящихся на единицу массы адсорбента через  $x/m$ , общее количество свободных и занятых мест – через  $C_{\infty}$  (максимальная адсорбция), а концентрацию ионов в растворе – через  $C$ , получим выражение, устанавливающее связь между концентрациями компонентов системы:

$$C + (C_{\infty} - x/m) - x/m, \quad (1)$$

т. е. "свободные места на поверхности адсорбата + адсорбат – поверхностные адсорбированные комплексы". Если к уравнению (1) применить закон действующих масс, то после несложных преобразований получим

$$x/m = C_{\infty} K_d C / (1 + K_d C), \quad (2)$$

где  $K_d$  – константа равновесия Лэнгмюра.

В отличие от уравнения Фрейндлиха, описывающего изотермы адсорбции, выражение (2) описывает ограниченную адсорбцию. При  $C > 0$  получаем:

$$x/m = C_{\infty} K_d C. \quad (3)$$

Концентрация поглощенных ионов пропорциональна концентрации равновесного раствора. Уравнение Лэнгмюра легко преобразуется в линейную форму, которая позволяет по экспериментальным данным рассчитать постоянные параметры уравнения –  $K_d$  и  $C_{\infty}$ . Для этого строят графики функций  $m/x = 1/C_{\infty} + (1/C_{\infty} K_d) (1/C)$ ;  $mC/x = 1/C_{\infty} K_d + C/C_{\infty}$ . Тангенсы углов наклона прямых и отрезки, отсекаемые на оси ординат, дают значения  $1/C_{\infty} K_d$  и  $1/C_{\infty}$ .

В статистических условиях равные навески исследуемых почв приводили в равновесие с растворами, содержащими переменные концентрации химического элемента. После определения равновесной концентрации элемента в растворе и количества поглощенного почвой элемента строился график зависимости между

Таблица 2.  
Потенциальная буферная способность почв

Почва	ПБС
Серая лесная подзолистая	5,1
Чернозем среднегумусный выщелоченный	7,2
Чернозем мощный среднегумусный	10,5

концентрацией элемента в равновесном растворе ( $I$ , мг/кг) и его содержанием в твердой фазе почвы ( $Q$ , мг/кг, рис. 3). Тогда ПБС почвы оценивается так:  $ПБС = Q / I$ .

Экспериментально ПБС определяли в трех почвах, (табл. 1), для двух из которых, с максимальным и минимальным значением ПБС равновесные соотноше-

ния представлены на рис. 2. Установленная закономерность может быть объяснена образованием труднорастворимых гуматов и возрастанием восстановительной способности почв в ряду "серые лесные почвы – чернозем среднегумусный выщелоченный – чернозем среднегумусный".

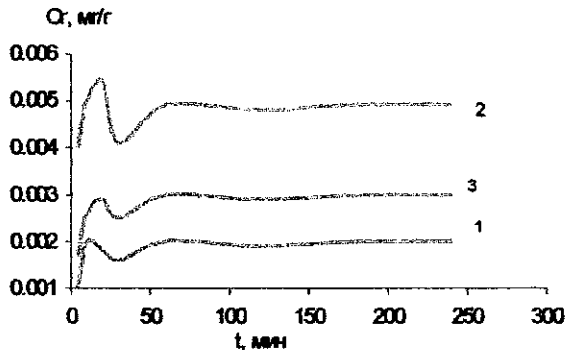


Рис. 1. Кинетика десорбции хрома почвами: 1 – серая лесная подзолистая; 2 – чернозем мощный среднегумусный; 3 – чернозем среднегумусный выщелоченный

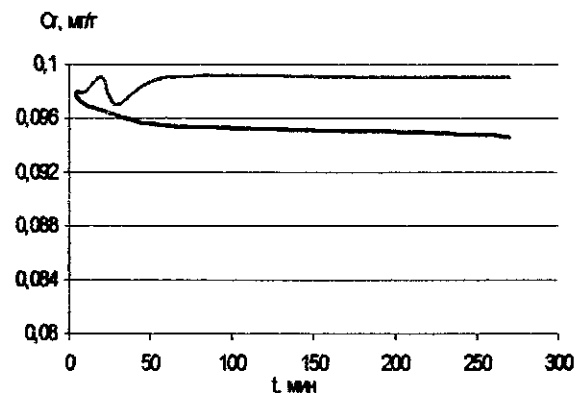


Рис. 2. Сорбция (1) и десорбция (2) хрома черноземом мощным среднегумусным

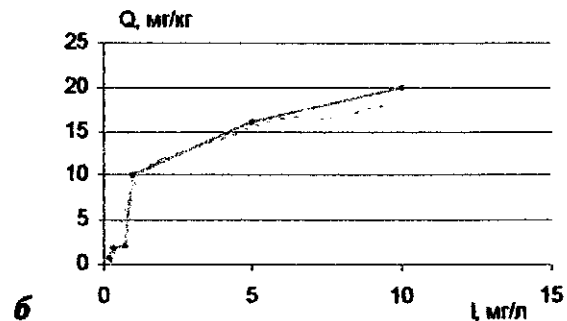
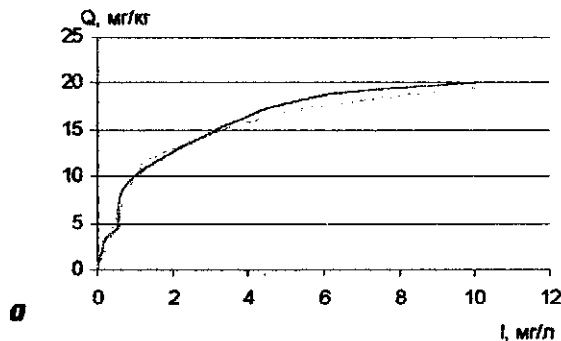


Рис. 3. Соотношение равновесных концентраций хрома в системе "почва – раствор" при разном исходном содержании хрома в растворе; а – чернозем мощный среднегумусный, б – почва светло-серая. Кривые: сплошная – экспериментальная, пунктирная – теоретическая

1. Арипушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1970. – 487 с.
2. Ильин В. Б. Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // *Агрохимия*. – 1995. – № 10. – С. 109–113.
3. Крутлицкий Н. Н. Основы физико-химической механики. – Киев: Вища школа, 1975. – 181 с.
4. Пампура Т. В., Пинский Д. Л., Остроумов В. Г. и др. Экспериментальное изучение буферности чернозема при загрязнении медью и цинком // *Почвоведение*. – 1993. – № 2. – С. 104–111.
5. Пинский Д. Л. Коэффициенты селективности и величины максимальной адсорбции  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  почвами // *Почвоведение*. – 1995. – № 4. – С. 420–428.
6. Самчук А. И., Бондаренко Г. Н., Долин В. В. Физико-химические условия образования мобильных форм токсичных элементов в почвах // *Минерал. журн.* – 1998. – 20, № 2. – С. 48–59.

Розглянуто питання щодо механізму поглинання хрому ґрунтами лісостепової зони Українського щита.

The problems of the gear of absorption of chromium by soils of woodland a zone of the Ukrainian shield esteemed.