

УДК 631.8

Я. О. Свіщова, О. М. Будвицька

Харківський національний аграрний університет ім. В.В. Докучаєва

## УСТАНОВЛЕННЯ АДСОРБЦІЙНОЇ ЗДАТНОСТІ РІЗНИХ ТИПІВ ҐРУНТІВ ДО КАТІОНУ МАНГАНУ

*Розглянуто адсорбційну здатність катіону мангану на чорноземі типовому міцному малогумусному, чорноземі типовому середнезмитому, урбаночорноземі глибокому середньосуглинковому. Досліджено кінетику адсорбції. Побудовано криві адсорбції та розраховано константи адсорбції. Установлено, що інтенсивність адсорбції залежить від обмінної кислотності ґрунту та вмісту фізичної глини.*

*Ключові слова: манган, адсорбція, коефіцієнти адсорбції.*

**Актуальність.** Манган – один з мікроелементів, що необхідний для життя всіх рослини. Він підвищує вміст хлорофілу, синтез аскорбінової кислоти (вітаміну С), сприяє руху цукру в плоди, пришвидшує їх розвиток та стабільність до стресів, регулює водневий режим рослини. За умови недостатньої кількості мангану порушуються співвідношення елементів мінерального живлення рослин. З іншого боку, надлишкове надходження мангану може призвести до токсикації рослини та небезпечно впливає на щитовидну залозу людини і тварин. Таким чином, внесення цього мікроелементу в ґрунт здатну якісно впливати на якість сільськогосподарської продукції [1].

Багаторічні дослідження у більшості випадків присвячені вивченню розподілу мангану в різних типах ґрунтів залежно від ландшафту та вздовж ґрунтового профілю. Обговорені форми знаходження, характер міграції та акумуляції [2–7]. Проведено дослідження вмісту рухомих та обмінних форм мангану під впливом систематичного внесення мінеральних, органічних та вапняних добрив [8]. Але для повного розуміння та аналізу отриманих даних, можливості подальшого їх практичного використання необхідне детальне вивчення хімізму процесів потрапляння мангану до ґрунту, його закріплення на ґрунтовій поверхні, установлення можливого зв'язку між типом внесеного добрива та кількістю рухомих форм. Роботи з дослідження адсорбційних процесів, опис та аналіз за допомогою різних моделей, розрахунків адсорбційних параметрів проводилися на прикладі кобальту, цинку [9], кадмію та купруму [10], плюмбуму [11, 12]. У роботах [11, 13] розглянуто вплив аніонів на адсорбцію катіонів цих металів.

**Об'єкти та методи дослідження.** Дослідження проводили на відібраних пробах ґрунту 0–20 см: чорнозем типовий міцний малогумусний (далі ґрунт I), чорнозем типовий середнезмитий (далі ґрунт II), урбаночорноземі глибокому середньосуглинковому (далі ґрунт III). Встановлення вмісту рухомих форм  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ , та рН проводили методом прямої потенціометрії з використанням нітрат-, хлорид-, фторид- селективних електродів [14]. Гранулометричний склад встановлювали за стандартними методиками [15]. Отримані результати наведено в табл. 1. Для вивчення кінетики адсорбційних процесів ґрунт заливався розчином з певною концентрацією катіону мангану, встановлювали кількість катіонів в розчині через певний проміжок часу. Уміст  $\text{Mn}^{2+}$  в розчинах встановлювали за допомогою спектрофотометричної методики [16]. Вивчення адсорбційних процесів проводили для діапазону концентрацій манган-сульфату ( $\text{MnSO}_4$ ) від  $6,6 \cdot 10^{-4}$  до  $1,32 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Дослідження адсорбційних процесів з концентраціями  $\text{MnSO}_4$ , нижчими за  $6,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л та вищими за  $1,32 \cdot 10^{-2}$  моль/л, ускладнюється у зв'язку зі зростанням похибки вимірювання. Крім того, у концентраціях порядку  $1,32 \cdot 10^{-2}$  манган уже має токсичну

дію на рослини. Кількість катіонів, що адсорбувалася, знаходили за зміною складу вихідних розчинів після досягнення системою рівноважного стану. Усі реактиви, що використовувалися, були кваліфікації хч.

### 1. Результати аналізу ґрунту

	$NO_3^-$ , мг/л	Cl, мг/л	F, мг/л	pH	Загальний гумус, %	Обмінна кислотність	Фізичний пісок, %	Фізична глина, %
Ґрунт I	46	5	0,19	7,2	4,0	1,7	64,6	35,4
Ґрунт II	25	5	0,27	6,8	5,6	1,5	65,7	34,3
Ґрунт III	51	42,5	0,35	7,7	3,7	0,5	48,5	51,4

**Результати та їх обговорення.** Дані кінетики адсорбції  $MnSO_4$  в концентрації  $1,32 \cdot 10^{-3}$  моль/л наведено в табл. 2. Як бачимо, адсорбційну рівновагу встановлено вже після 30 хв взаємодії ґрунту з розчином, що містить  $Mn^{2+}$ . А протягом години манган майже повністю адсорбується на поверхні, коефіцієнт адсорбційної здатності дорівнює 0,94. Така ж сама ситуація спостерігається для всіх типів ґрунтів, що досліджено, і для всіх інших концентрацій  $MnSO_4$  з вивченого діапазону. Це дозволяє зробити висновок, що манган починає поглинатися рослиною вже за годину після внесення мікродобрив у ґрунт. Такі дані співвідносяться з даними, що отримані Хоффом, у дослідженні адсорбції  $Mn^{2+}$  поверхнею листа сої: максимальна адсорбція спостерігалася протягом перших 30 хв після нанесення [17].

### 2. Кінетика адсорбції мангану з розчину $C(MnSO_4) = 1,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Час витримки, хв	Кількість ( $Mn^{2+}$ ) у фільтраті	Кількість ( $Mn^{2+}$ ), який адсорбовано
5	$6,32 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$
10	$5,92 \cdot 10^{-5}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$
15	$5,45 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$
20	$4,94 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$
30	$4,63 \cdot 10^{-5}$	$1,27 \cdot 10^{-3}$
60	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$
120	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$
24 години	$1,12 \cdot 10^{-5}$	$1,31 \cdot 10^{-3}$

Нами досліджено адсорбційну здатність  $Mn^{2+}$  різними типами ґрунтів. Користуючись даними кінетики адсорбції, кожен ґрунт витримувався в розчині з певною концентрацією  $MnSO_4$  протягом 60 хв. Кількість адсорбованого поверхнею  $Mn^{2+}$  наведено в табл. 2 та використано для побудови кривих адсорбції Ленгмюра (1) та Фрейндліха (2):

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{Q_{\max}} + \frac{1}{\kappa_L \cdot Q_{\max}}, \quad (1)$$

де  $q$  – кількість іонів, що адсорбовано одиницею маси ґрунту,  $мг-екв/кг$ ;  $Q_{\max}$  – максимальна адсорбція іонів на одиницю маси ґрунту,  $мг-екв/кг$ ;  $C$  – рівноважна концентрація іонів у розчині,  $мг-екв/л$ ;  $\kappa_L$  – показник, що характеризує силу зв'язку центрів адсорбції з катіоном Мангану:

$$\log q = \log \kappa_F + n \log C, \quad (2)$$

де  $\kappa_F$  – коефіцієнт Фрейндліха, що характеризує міру адсорбційної здатності катіону.

Кількість іонів, що адсорбовано одиницею маси ґрунту розраховано за формулою:

$$q = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m}, \quad (3)$$

де  $C_i$  – початкова концентрація катіону мангану,  $мг-екв/мл$ ;  $C_e$  – рівноважна концентрація металу в розчині,  $мг-екв/мл$ ;  $V$  – об’єм рівноважного розчину, мл;  $m$  – маса ґрунту, г

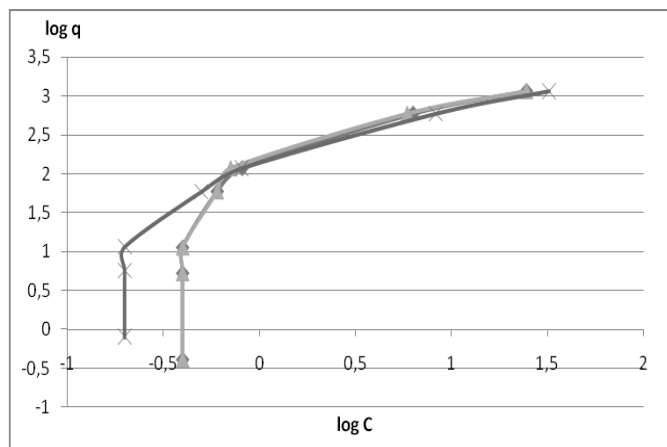
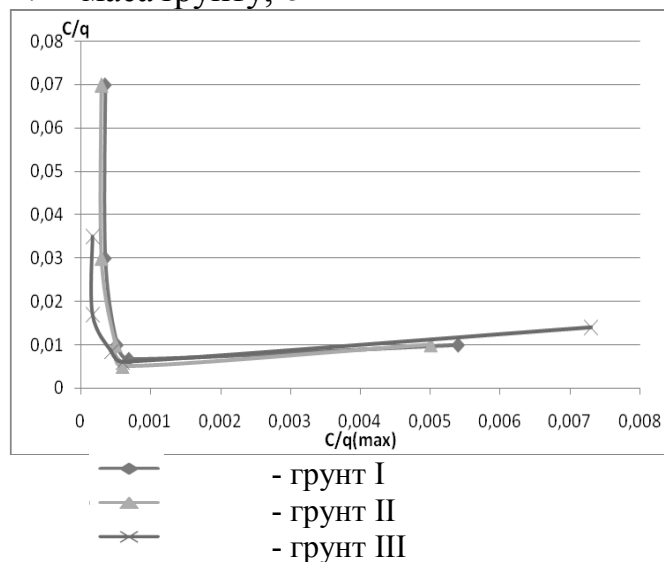


Рис. 1 Ізотерми адсорбції Ленгмюра

Рис. 2 Ізотерми адсорбції Фрейндліха

Як бачимо, криві за обома рівняннями мають перегиб, що свідчить про неоднорідний характер поверхні. Криві за рівнянням Фрейндліха в цьому випадку більш інформативні. Наявність відносно пологої ділянки (рис. 2) показує що всі типи ґрунтів мають насичення за умов однієї і тієї ж концентрації мангану приблизно  $3 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Після цієї концентрації катіону всі криві продовжують повільно зростати, що може свідчити про два різні механізми адсорбції: за малих концентрацій катіону мангану – іонообмінна адсорбція, а за великих концентрацій починається так звана фізична адсорбція. Різниця між кривими на початку процесу свідчить про різну кількість адсорбційних місць на поверхні та переважно електростатичну взаємодію між поверхнею та іонами, коли всі адсорбційні місця на поверхні зайняті, то подальше утворення адсорбційних шарів за рахунок Ван-дер-Ваальсовської взаємодії має схожий вигляд.

### 3. Параметри адсорбції

	Ґрунт I	Ґрунт II	Ґрунт III
$K_L$	$1,2 \pm 0,4$	$1,85 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,3$
$K_F$	$2,5 \pm 0,4$	$2,5 \pm 0,4$	$5,6 \pm 0,3$

За отриманими кривими розраховано значення  $\kappa_L$  та  $\kappa_F$ . Дані табл. 3. свідчать що найбільшу адсорбційну здатність до катіону мангану має ґрунт III. Це можна пов’язати за рахунок більшого вмісту фізичної глини у зразку III порівняно з I та II, що сприяє акумуляції мангану у вільних місцях глинистих мінералів [18]. На адсорбцію впливає вміст гумусу, що має у своєму складі різноманітні функціональні групи (переважно аніонні), що також сприяють адсорбції. З даних табл. 3 останній зразок має порівняно найменший вміст гумусу при високих значеннях  $\kappa_L$  та  $\kappa_F$ . Підвищення адсорбційної здатності добре узгоджується зі зростанням обмінної кислотності ґрунту, що підтверджує переважаючий електростатичний фактор в адсорбції за малих концентрацій катіону.

**Висновок.** Для опису та прогнозування адсорбційних процесів, крім вмісту фізичної глини та гумусу, треба враховувати обмінну кислотність ґрунтів.

- Бібліографічний список 1.** Ермохин Ю. И. Основные критерии агроэкологической оценки действия микроэлементов в системе почва-растение-животное / Ю. И. Ермохин, А. В. Синдирева // Проблемы агрохимии и экологии. – 2008. – № 3. – С. 19–22. **2.** Тертишина А. В. Латерально-радіальний розподіл мікроелементів у силових темно-сірих опідзолених ґрунтах / А. В. Тертишина, В. В. Мірошніченко // Біологічні системи. – 2012. – Т. 4. – Вип. 2. – С. 213–218. **3.** Цветкова Н. М. Рівень вмісту магранцю в ґрунтах урбосистем індустріальних міст степового Придніпров'я / Н. М. Цветкова, А. А. Дубініна // Вісник Дніпропетров. ун-ту. Біологія. Екологія. – 2008. – Т. 1. – Вип. 16. – С. 204–209. **4.** Азаренко Ю. А. Влияние процессов почвообразования на содержание и распределение микроэлементов в почвах лесостепной и степной зон Омской области / Ю. А. Азаренко // Вестник Алтай. госу. аграр. ун-та. – 2011. – № 3(77). – С. 26–31. **5.** Спицина С. Ф. Варьирование валового содержания микроэлементов в почвах Алтайского края / С. Ф. Спицина, В. Г. Бахарев // Вестник Алтай. госу. аграр. ун-та. – 2010. – № 4(66). – С. 27–30. **6.** Андрейчик М. Ф. Содержание валовых форм тяжелых металлов и микроэлементов в почвах сельскохозяйственных угодий республики Тыва / М. Ф. Андрейчик, Н. П. Аюшинов, В. М. Соловьева // Вестник КрасГАУ. – 2010. – № 3. – С. 35–39. **7.** Баликин Д. Н. Марганец, медь, молибден и бор в почвах среднегорных котловин Алтая / Д. Н. Баликин, А. В. Пузанов // Мир науки, культуры, образования. – 2007. – № 4(7). – С. 27–30. **8.** Клышевская С. В. Изменение содержания микроэлементов в почве при агромелиорации / С. В. Клышевская // Вестник КрасГАУ. – 2010. – № 10. – С. 45–48. **9.** Анисимов В. С. Влияние органического вещества на параметры селективной сорбции кобальта и цинка почвами и выделенными из них илистыми фракциями / В. С. Анисимов, И. В. Кочетков, С. В. Круглов, Р. М. Алексахин // Почвоведение. – 2011. – № 6. – С. 675–684. **10.** Круглов С. В. Параметры селективной сорбции Co, Cu, Zn и Cd дерново-подзолистыми почвами и черноземом / С. В. Круглов, В. С. Анисимов, Г. В. Лаврентьева, Л. Н. Анисимова // Почвоведение. – 2009. – № 4. – С. 419–428. **11.** Минкина Т. М. Влияние сопутствующего аниона на поглощения цинка, меди и свинца черноземом / Т. М. Минкина [и др.] // Почвоведение. – 2009. – № 5. – С. 560–566. **12.** Ендовецкий А. П. Коэффициенты ассоциации и активность ионов кадмия и свинца в почвенных растворах / А. П. Ендовецкий, В. П. Калинин, В. Б. Ильин, О. О. Иваненко // Почвоведение. – 2009. – № 2. – С. 218–225. **13.** Ткаченко В. М. Изучение механизма поглощения почвами ионов меди, связанных с разными лигандами / В. М. Ткаченко // Агрохимия. – 1986. – № 3. – С. 74–77. **14.** Кальвода Р. Электрохимические методы в контроле окружающей среды / Р. Кальвода. – М.: Химия, 1990. – 238 с. **15.** Практикум з ґрунтознавства / [Д. Г. Тихоненко, В. В. Дегтярьов, С. В. Крохін та ін.]. – Х.: Майдан, 2009. – 448 с. **16.** Определение подвижных соединений марганца по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИАНО: ГОСТ Р 50682-94. – [Чинний від 1995-07-01]. **17.** Хофф Л. Химические методы определения почвенного марганца, доступного для растений / Л. Хофф, Х. Медерский // Микроэлементы. – М.: Изд. иностр. л-ры. – 1962. – С. 151–160. **18.** Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва-растения / В. Б. Ильин. – Н.: Наука «Сибирское отделение», 1991. – 150 с.

*Свищова Я. А., Будвицька Е. Н.*

#### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАЗНЫХ ТИПОВ ПОЧВ К КАТИОНУ МАРГАНЦА**

*Рассмотрена адсорбционная способность катиона марганца по отношению к чернозёму типичному мощному малогумусному, чернозёму типичному среднесмытому, урбаночернозёму глубоком середнесуглинистом. Исследована кинетика адсорбции. Построены кривые адсорбции, рассчитаны константы адсорбции. Показано, что интенсивность адсорбции зависит от обменной кислотности и содержания физической глины.*

*Ключевые слова: марганец, адсорбция, коэффициенты адсорбции.*

*Svishchova J. A., Budvitskay E. N.*

#### **DEFINITION OF ADSORPTIVE CAPACITY OF DIFFERENT TYPES OF SOILS TO A MANGANESE CATION**

*In paper it is viewed adsorptive capacity of a cation of manganese in relation to black earth typical powerful a little humus, to black earth typical medial washed off, black earth of urbanization penetrating medial the loamy. It is explored adsorption kinetics. Curve adsorptions are built, adsorption constants are counted. It is shown that intensity of adsorption depends on an exchange acidity and the content of physical clay.*

*Keywords: manganese, adsorption, adsorption coefficients*