

УДК 631.4

Н. Ф. Чешко

ННЦ «Інститут ґрунтознавства та агрохімії імені О.Н. Соколовського»

ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПІДХОДУ ДО ОЦІНКИ РУХОМОСТІ АЛЮМІНІЮ В ҐРУНТАХ

Для оцінки кислотно-основних умов як чинника рухомості алюмінію в ґрунті випробувано можливість побудови кривих алюміній-буферності ґрунту; показано їх інформативність щодо встановлення специфіки поведінки алюмінію в ґрунтовому середовищі. Показано, що рівень рН, відповідний до повного унерухомлення алюмінію в ґрунті, відзначає функціональну нейтральність ґрунту, за якої речовина ґрунту не впливає на кислотність його водної фази, врівноваженої з атмосферним повітрям. Знайдено залежність рН повного унерухомлення ґрунтового алюмінію від вапняного потенціалу.

Ключові слова: ґрунт, алюміній, рухомість, буферна здатність, ґрунтові процеси, кислотність, нейтральність, термодинаміка, вапняний потенціал.

На теперішній час, як відомо, визнані три основні функції ґрунту в довкіллі: акумулятивна, бар'єрна і переносу речовини. Ці функції вочевидь можна звести до тих чи інших проявів рухомості речовини у ґрунті. У свою чергу рухомість речовини у ґрунті визначають міжфазні переходи. Відомо, що їх перебіг залежить великою мірою від стану поверхні розділу.

Алюміній (найбільш поширений у ґрунті представник своєї хімічної групи) є амфотерна речовина, що утворює кристалічні мінерали, аморфний півтораоксид і широкий спектр комплексів та розчинних сполук. Тому це – елемент, що за своєю хімічною природою належить до посередників між кислотами і лугами, між твердою і рідкою фазами, між аморфною і кристалічною речовиною. Відтак він великою мірою формує стан поверхні ґрунтової частинки, а отже, різноманітні прояви його рухомості певною мірою формують також умови рухомості інших елементів.

Алюміній є третім елементом у земній корі після кисню та кремнію і водночас у живій речовині він типовий мікроелемент (0,005 %) [1]. З огляду на все викладене вище оцінка рухомості алюмінію являє особливу цікавість.

Для дослідження акумулятивно-дисипативних властивостей алюмінію в ґрунті нами застосовано принципи визначення буферних властивостей ґрунту комбіновано з термодинамічним підходом. Активність іонів та рН вимірювали потенціометрично, за стандартизованою методикою «ННЦ «ІГА». Алюміній визначали у ґрунтах двома методами з метою зпівставлення рухомості різних класів алюмінієвих сполук. Алюміній за Соколовим – титруванням у буферному розчині з рН 4,6, близьким до ґрунтового – можна трактувати як розчинений або активний алюміній. Алюміній, визначений за методикою ЦІНАО з екстрагуванням хлоридом калію прийнятий у світовій практиці [2] як обмінно-увібраний алюміній. Для дослідження алюміній-буферності ґрунтів до кислотно-основних навантажень застосовували обробіток ґрунту за прописом рН-буферності (ДСТУ 4456:2005) з подальшим визначанням умісту рухомого (обмінно-увібраного) алюмінію за методом ЦІНАО у фільтраті і, окремо, у висушеному обробленому ґрунті. Це дозволило оцінити стабільність алюмінію в

грунті окремо до кислотних і до основних навантажень, а водночас і післядію кислотних і основних навантажень різної інтенсивності, графічні результати такого дослідження можна взяти за характеристику алюміній-буферності ґрунту.

Дослідження проводили на таких ґрунтах: дерново-підзолистий цілина (Волинська обл), дерново-підзолистий оглеєний (Волинська обл.) дерново-підзолистий розорений (Волинська обл.), ясно-сірий опідзолений поверхнево-оглеєний, (Львівська обл.), чорнозем опідзолений важкосуглинковий (Харківська обл).

Дані визначення рухомого алюмінію в досліджених ґрунтах, наведені в табл. 1 засвідчують, що метод Соколова показав дуже низький (у межах похибки) вміст активного алюмінію в усіх досліджених ґрунтах. Водночас обмінно-увібраний алюміній міститься в дерново-підзолистому та ясно-сірому ґрунті в помітній кількості – відповідно 0,55 та 0,33 мілімоля алюмінію на 100 г ґрунту – і, отже, здатний за певних умов переходити в розчин.

1. Уміст розчинного (за Соколовим) і обмінно-увібраного (за методом ЦІНАО) алюмінію в кислих ґрунтах

Ґрунт	Розчинний Al	Обмінний Al
	ммоль/100 г ґрунту	
Ясно-сірий опідзолений поверхнево оглеєний	<0,01	0,33
Дерново-підзолистий	<0,01	0,04
Дерново-підзолистий цілинний	<0,01	0,55
Дерново-підзолистий оглеєний	<0,01	0,02

Результати визначення кислотно-основної алюміній-буферності ясно-сірого і дерново-підзолистого ґрунтів наведено відповідно на рис. 1 і 2. Пунктиром наведено графіки залежності від обсягу кислотних та лужних добавок для вмісту рухомого алюмінію у висушеному ґрунтовому залишку (реекстракція).

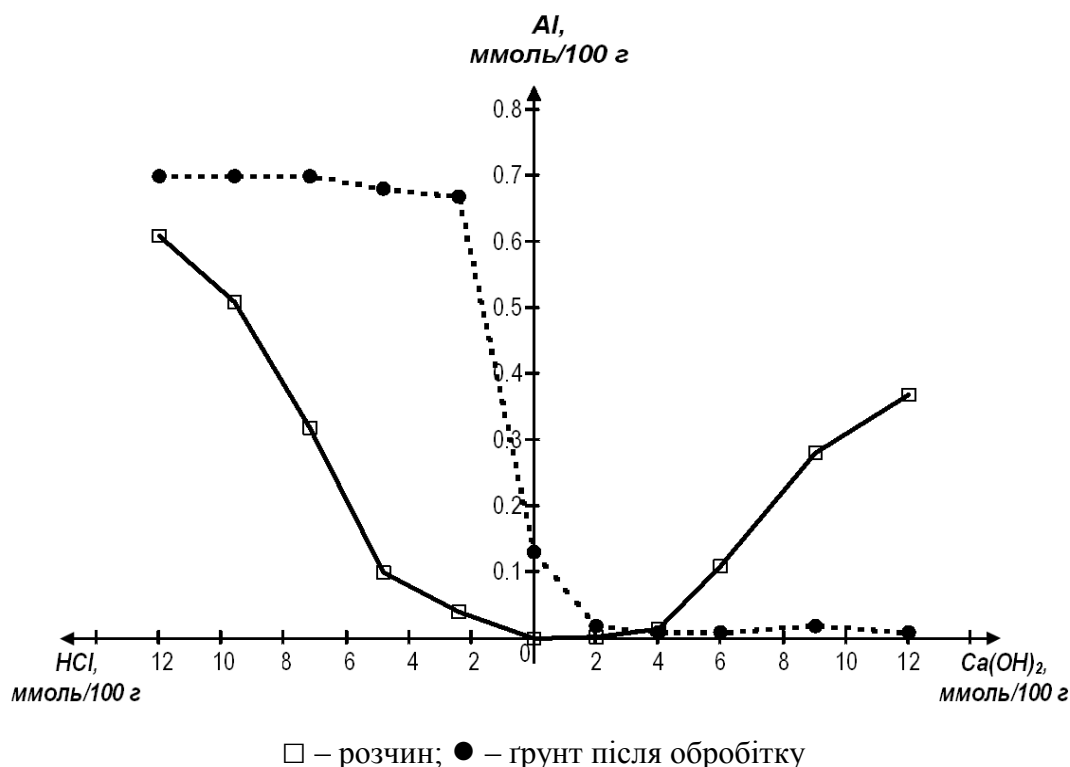
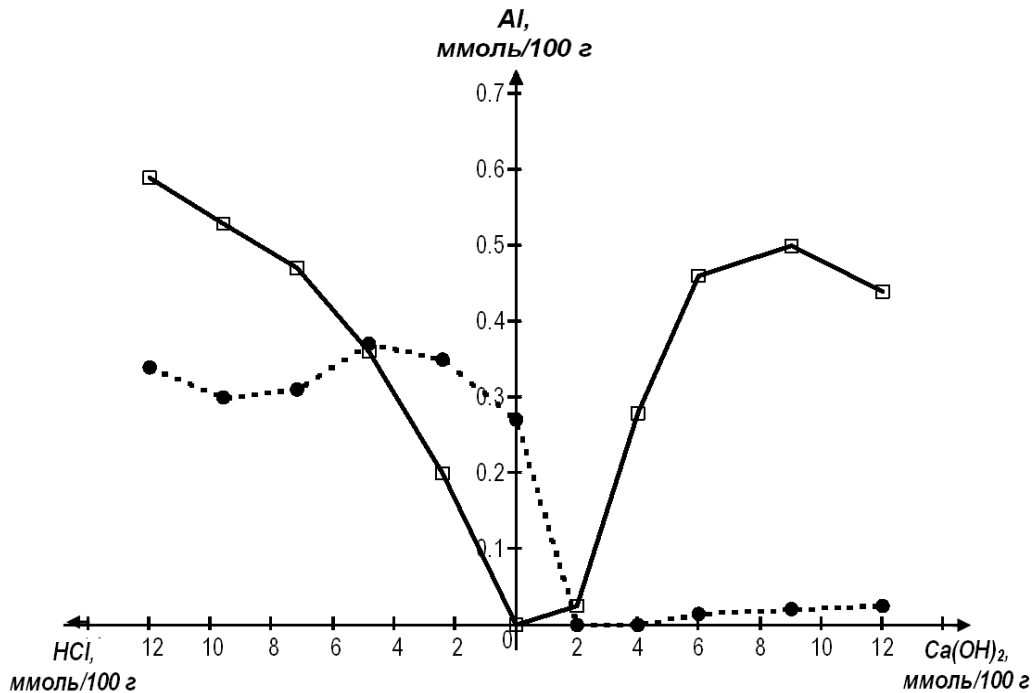


Рис. 1. Алюміній-буферність до кислотно-основних змін у ясно-сірому ґрунті

Зпівставлення нахилу отриманих алюміній-буферних кривих дозволяє порівняти буферність алюмінію в дерново-підзолистому та в ясно-сірому ґрунтах. За числовий параметр крутизни, тобто рухомості, узяли відношення вмісту алюмінію в розчині до дози добавки в точці верхнього перегину кривої, це становить відповідно для дерново-підзолистого та ясно-сірого ґрунту 0,080 та 0,025 у лужному крилі і 0,065 та 0,053 у кислотному. Отже, алюміній у першому ґрунті істотно більш рухомий, ніж у другому.



□ – розчин; ● – ґрунт після обробки

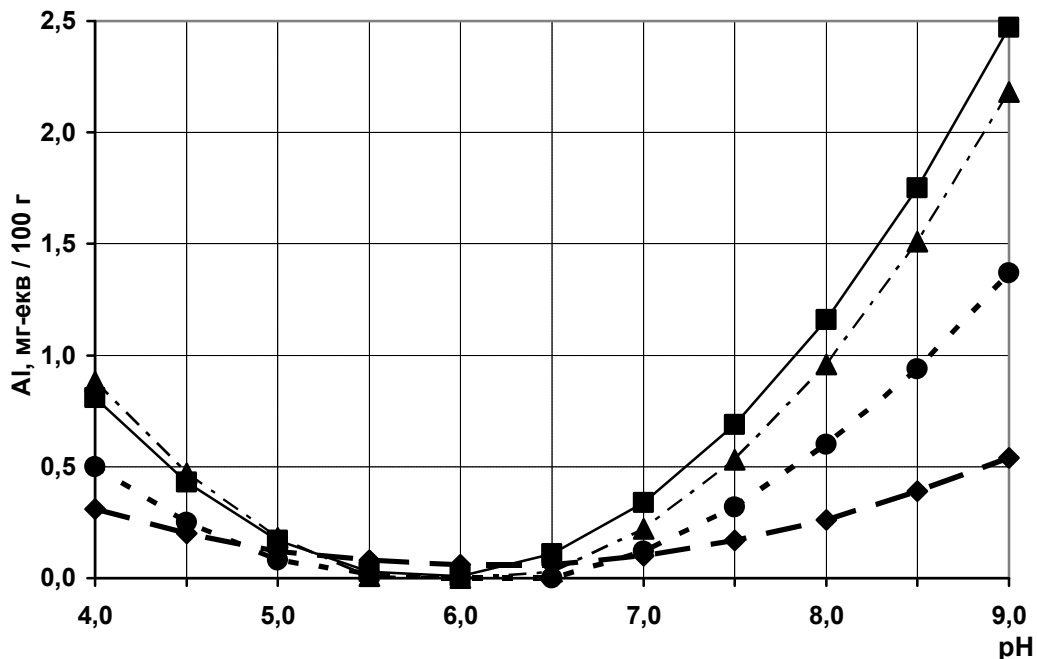
Рис. 2 Алюміній-буферність до кислотно-основних змін у дерново-підзолистому ґрунті

Результати визначення у залишковому ґрунті після обробки (пунктирна лінія) засвідчили, що дія луґу повністю переводить алюміній у розчин, практично не впливаючи на вміст рухомого алюмінію у твердій фазі, тоді як кислотний обробіток одночасно із збагаченням розчину підвищує вміст рухомого алюмінію у твердій фазі, тобто, вірогідно, змінює її поверхневу структуру. Зокрема, може відбуватися кислотний гідроліз алюмосилікатів.

Окрему увагу привертає несиметричність буферних кривих щодо точки хімічної нейтральності. Проміжок практично повного унерухомлення алюмінію (менше від ~0,02 ммоль на 100 г ґрунту переходить у розчин) становить за рН, визначеним у тих самих суспензіях, приблизно 3,5–9,2 для ясно-сірого ґрунту і приблизно 4,1–6,8 для дерново-підзолистого – менш рН-буферного і більш кислого. Звертає на себе увагу, особливо у разі дерново-підзолистого ґрунту, несиметричність цього інтервалу відносно точки хімічної нейтральності (рН = 7), яка б мала бути індикатором нейтральності, а отже нерозчинності амфотерного алюмінію. Перехід ґрунтового алюмінію в нерозчинну форму, відтак, зумовлений іншими чинниками, крім хімічної нейтральності середовища.

На рис. 3 показано (фондові матеріали) залежність умісту алюмінію у буферній витяжці з деяких сірих та дерново-підзолистих ґрунтів від рН.

Дані рис. 3 засвідчують, що в усіх досліджених ґрунтах область амфотерності, і відтак осадження алюмінію зміщена щодо точки кислотно-основної нейтральності (рН = 7) і лежить в інтервалі від рН ~ 5 до рН ~ 6,7, який є наближено симетричним щодо точки рН ~ 5,5, яка відповідає рівновазі водно-повітряної карбонатної системи. Серед значної кількості досліджених ґрунтів у жодному разі це значення не перевищило 6,5, а в основному тримається у межах 5,6–5,9. Явище зсуву точки повного видалення з розчину $Al(OH)_3$ у бік менших стосовно термодинамічної рівноваги значень рН спостерігалось досить давно. У роботі [3] показано механізм такого явища – через утворення полімерів алюмогідроксильних частинок. Для ґрунтів такий механізм залишається гіпотетичним з причини труднощів його діагностування, але амфотерна (нерозчинна) форма алюмінію у ґрунтовому розчині утворюється саме в ґрунті з рН-водним близьким до рН = 5,5.



■ – дерново-підзолистий супіщаний, ▲ – сірий слабоопідзолений легкосуглинковий, ● – темно-сірий опідзолений легкосуглинковий, ◆ – дерново-слабопідзолистий глинисто-піщаний.

Рис. 3. Залежність рухомого алюмінію від кислотності у дерново-підзолистих та сірих ґрунтах

Саме цей рівень рН водного середовища є особливою точкою в умовах поверхні Землі. Рівноважні фізико-хімічні умови, що сформувалися на ній як наслідок хімічного складу атмосфери і обсягу її енергетичного і матеріального обміну з суміжними середовищами, є термодинамічно стійкими (відхилення від рівноважного стану залишаються до певної межі оборотними). Щодо кислотності це означає стійкість у певних межах показника рН ґрунту, який за необхідністю вимірюють у водній фазі.

Як згадувалося в попередніх роботах, найзначнішою щодо рН-буферності

ґрунту є водно-повітряна карбонатна система. Відомо, що рН чистої води (яка за своїм хімізмом є нейтральна і без вбирання атмосферної вуглекислоти мала б рН = 7,0), коли вода врівноважена з атмосферним повітрям, становить приблизно 5,5. Це значення, отже, є рівноважним характеристичним рівнем кислотності води для умов земної поверхні. Матеріал, який спричинить зсув реакції водного середовища у бік більш кислої, є, таким чином, усі підстави вважати кислотним, а такий, що спричинить підлугування – основним. Такий матеріал, що не вплине на рівень кислотності води за умов фізико-хімічної рівноваги з атмосферою, слід тоді назвати нейтральним. Тому доцільно постає визначити нейтральний ґрунт (зауважмо: не хімічно нейтральний, а функціонально нейтральний) як такий, матеріал якого не впливає на кислотність його водної фази. Тоді функціонально нейтральним є ґрунт, рН-водний якого становить близько 5,5. Саме цю функціональну нейтральність відзначає точка осадження алюмінію, де ґрунт, зокрема щодо ґрунтового алюмінію, є функціонально нейтральним, оскільки в ньому повністю збалансовані фізико-хімічні механізми компенсування «зайвої» кислотності рівноважного з атмосферою розчину.

Нами встановлено наскрізну для основних типів ґрунтів України регресійну залежність рН повного осадження алюмінію від вапняного потенціалу ґрунту (рН – 0,5рСа), з коефіцієнтом кореляції 0,915:

$$\text{pH}_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 7,54 - 0,4 (\text{pH} - 0,5\text{pCa}) \quad (1)$$

Легко помітити, що цей вираз матиме очевидний фізичний зміст, якщо подати його у формі:

$$\text{pH}_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 7 - a (\text{pH} - 0,5\text{pCa}) \quad (2)$$

У такій формі вираз описує кислотність, надлишкову над хімічною нейтральністю розчину. Коефіцієнт *a* показує частку вапняного потенціалу, що «відволікається» на нейтралізацію «надлишкової» кислотності, спричиненої атмосферною вуглекислотою. Значення *a* може характеризувати стан рівноваги з СО₂ атмосфери. Таким чином, отриману формулу можна розглядати як критеріальне рівняння, у якому лише коефіцієнти уточнено за допомогою регресійного аналізу.

Рівняння також визначає рН максимальної стабільності поверхні щодо урухомлення алюмінію, а можливо (виходячи з наведених вище результатів за кривими алюміній-буферності) – і щодо кислотного гідролізу правомірним здається припущення, що в області лужних навантажень оксидні відклади алюмінію, які формуються на поверхні частинки (у вигляді аморфного осаду або обмінно-увібраних алюміній-аніонів), захищають частинку від агресивних чинників середовища, схоже з тим, як плівка окису алюмінію захищає від розкладу металевий алюміній. У такому разі рівняння (1) може бути корисним не лише з погляду видалення з ґрунтового розчину токсичного алюмінію, але і з погляду екологічної стабільності ґрунту.

На основі формули (1) запропоновано метод нейтралізації токсичного алюмінію в ґрунті, який базується на застосуванні кривої рН-буферності для визначення потрібної дози вапна за визначеним через вапняний потенціал ґрунту рівнем рН_{Al(OH)₃}.

Висновки. Уперше запропоновано методику визначення алюміній-буферності

грунту. Показано, що рівень рН, відповідний до повного унерухомлення алюмінію в ґрунті, відзначає функціональну нейтральність ґрунту, за якої речовина ґрунту не впливає на кислотність його водної фази, урівноваженої з атмосферним повітрям. Знайдено залежність значення рН повного унерухомлення ґрунтового алюмінію від вапняного потенціалу, і на її основі розроблено метод нейтралізації токсичного алюмінію в ґрунті.

Бібліографічний список: 1. Перельман А. И. Атомы спутники / А. И. Перельман. – М., Наука. – 1990. – 176 с. 2. Соколова Г. А. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе / Г. А. Соколова, И. И. Толпешта, С. Я. Трофимов. – М., 2007. – 95 с. 3. Dalal R. C. Hydrolysis products in solution and exchangeable aluminium in acidic soils / R. C. Dalal // Soil Science. – 1975. – № 119–127. – 131 p.

Чешко Н. Ф.

ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО ПІДХОДУ ДО ОЦІНКИ РУХОМОСТІ АЛЮМІНІЮ В ҐРУНТАХ

Для оцінки кислотно-основних умов як чинника рухомості алюмінію в ґрунті випробувана можливість побудови кривих алюміній-буферності ґрунту; показана їх інформативність щодо встановлення специфіки поведінки алюмінію в ґрунтовому середовищі. Показано, що рівень рН, відповідний до повного унерухомлення алюмінію в ґрунті, відзначає функціональну нейтральність ґрунту, за якої речовина ґрунту не впливає на кислотність його водної фази, урівноваженої з атмосферним повітрям. Знайдено залежність рН повного унерухомлення ґрунтового алюмінію від вапняного потенціалу.

Ключевые слова: почва, алюминий, подвижной, буферная способность, ґрунтовые процессы, кислотность, нейтральность, термодинамика, известковый потенциал

Cheshko N. F.

THE USE OF THERMODYNAMIC APPROACH TO THE ASSESSMENT OF THE ALUMINUM MOVABILITY IN SOILS

For assessment of the acid-base conditions as a cause of aluminum movability in soil the feasibility is approbated of the aluminum-buffer capacity curves building; the information value of those is demonstrated in regard of the aluminum behavior in soil. The pH level of complete immobilization of aluminum in soil is shown as the indicator of soils functional neutrality under the conditions of which the matrix of soil displays no effect upon the acidity of its water phase, that last being in equilibrium with atmosphere air. The relationship is found between the pH level of complete immobilization of soil aluminum and lime potential.

Keywords: soil, aluminum, movability, buffer capacity, soil processes, acidity, neutrality thermodynamics, lime potential, equilibrium.