

УДК 544.726:504.53

ВПЛИВ КЛИНОПТИЛОЛІТУ НА ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ҐРУНТІВ

Мільович С.С., Гомонай В.І., Маркович О.В.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», м. Ужгород, вул.Підгірна, 46.

Ґрунт у сільському господарстві є основним засобом виробництва. А з точки зору охорони навколишнього середовища та екології, ґрунт потрібно розглядати як один з найбільш важливих природних ресурсів. Він знаходиться у постійній взаємодії з іншими екологічними системами. Тому дії, направлені на ґрунт, часто позначаються на стані повітря, природних вод та біосфери[1].

Крім інгредієнтів природного походження, до складу ґрунтів входять також численні неорганічні та органічні сполуки, які є продуктами промислової та сільськогосподарської діяльності людини[2].

Забруднення екосистем важкими металами при застосуванні промислових, транспортних та аграрних технологій є негативним втручанням у функціонування агросистем; воно призводить до кількісних та якісних змін, які проявляються у зменшенні урожайності та погіршенні якості агропродукції, що негативно впливає на якість існування людини. Необхідність прогнозування найближчих та віддалених наслідків цих забруднень зумовлена порушенням функціонування агроценозів як біологічних систем, а також надходженням токсикантів до трофічних ланцюгів.

Купрум та Плюмбум – хімічні елементи, які вносяться в ґрунт у надлишкових кількостях завдяки діяльності людини. Вони відносяться до групи високотоксичних металів, які можуть викликати гостре отруєння теплокровних організмів[3].

Сорбції на клиноптилоліті та застосуванню його у сільському господарстві присвячено багато робіт [4-7],

але більшість з них описує один важкий метал.

Метою даної роботи було дослідження можливості покращення якості ґрунтів за допомогою клиноптилоліту Сокирницького родовища, а саме пониження вмісту Купруму та Плюмбуму при їх одночасній присутності.

Методика експерименту

В даній роботі було імітовано в лабораторних умовах, модель природного компоненту – ґрунтового покриву, який був забруднений іонами важких металів – Cu^{+2} та Pb^{+2} , а основною метою є вивчення зміни концентрації зазначених металів, а також зміни рН при додаванні клиноптилоліту, який можна б було застосовувати для покращення якості ґрунтів, а саме хімічних властивостей. Другим завданням є дослідження транслокації металів з ґрунту у рослини. Для дослідження транслокації використовували овес (*Avena L.*).

Ґрунт для досліджень відібрано в Міжгірському р-ні с. Майдан.

Для дослідження використовувався мінерал клиноптилоліт з Сокирницького родовища. Розмір фракції цеолітового борошна становив 3-4мм.

Підготовку ґрунту до аналізу проводили згідно [8]. Для визначення вмісту рухомих форм Cu^{+2} та Pb^{+2} у ґрунті використовували водну витяжку, потенційно рухомих – ацетатно-амонійну витяжку, а валовий вміст важких металів визначали у мінералізатах одержаних згідно [9].

Купрум визначали фотометрично з диетилдитіокарбаматом Натрію, а Плюмбум – з дітизоном згідно [5].

Купруму та Плюмбуму з розрахунку щоб їх концентрація у ґрунті складала 200 мг/кг ґрунту(не враховуючи фоновий вміст).

Схему досліду приведено у таблиці 1.

Одержані результати та їх обговорення

Для експериментального дослідження ґрунт штучно забруднювали іонами

Таблиця 1

Схема досліду

Умовне позначення проби	Додано клиноптилоліту % (мас.)	Кількість внесеного Pb ²⁺ , мг/кг	Кількість внесеного Cu ²⁺ , мг/кг	Тривалість досліду, діб
1	0	200	200	30
2	2	200	200	30
3	4	200	200	30
4	6	200	200	30
5	8	200	200	30
6	10	200	200	30
7	12	200	200	30
8 (Контроль)	0	0	0	30

Дослідження зміни рН представлені на рисунку 1. рН контрольного зразка складало 5,9.

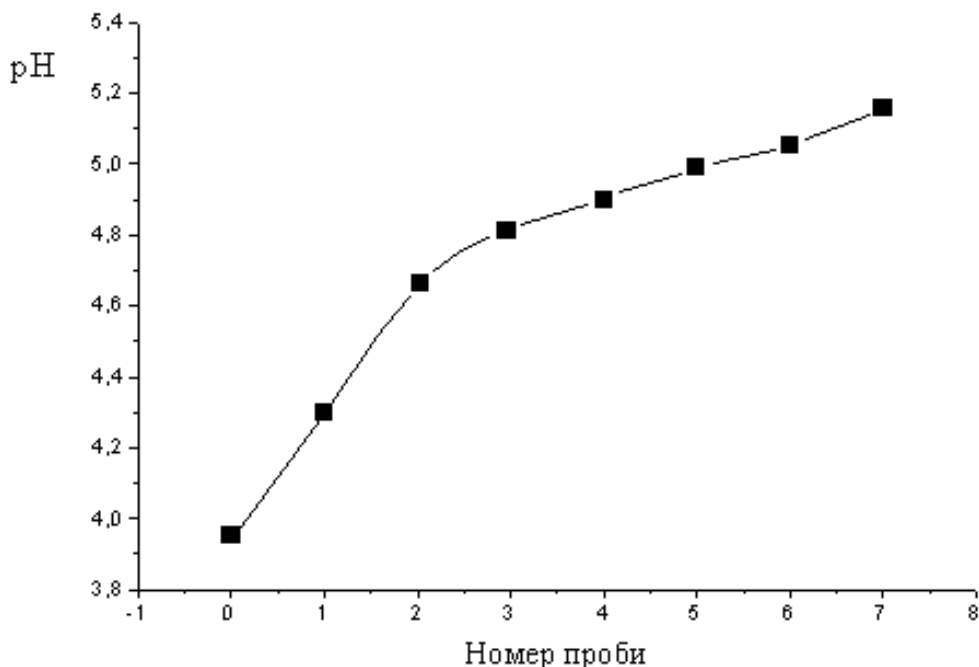


Рис.1. Зміна рН ґрунту при додаванні клиноптилоліту

рН водної витяжки з ґрунту зростає з 3,9 до 5,2, що дає можливість

використовувати клиноптилоліт для підвищення кислотності кислих ґрунтів. Слід

значити, що стрімке зростання рН спостерігається до 3 проби, після чого зростання продовжується, але з меншою швидкістю.

Зміна концентрації іонів Купруму представлена у таблиці 2

Таблиця 2

Зміна концентрації іонів Купруму

Умове позначення проби	Кількість внесеного Cu^{2+} , мг/кг	Концентрація у водній витяжці, мг/кг	Концентрація у ацетатно-амонійній витяжці, мг/кг	Валовий вміст, мг/кг
1	200	2,6	50,7	211,4
2	200	2,3	42,1	195,6
3	200	1,9	36,4	183,2
4	200	1,7	32,6	167,3
5	200	1,5	28,3	158,7
6	200	1,3	24,7	150,4
7	200	1,3	23,2	144,5
Контроль	0	0,09	0	15,1

Як видно з таблиці відбувається пониження як валового вмісту Cu^{+2} так і рухомих (водна витяжка) та потенційно рухомих форм (ацетатно-амонійна витяжка) Купруму. Пониження концентрації іонів Купруму у водній витяжці складає 50%, а

концентрація потенційно рухомих форм Купруму зменшується на 54%. Валовий вміст іонів Купруму понижується також на 31%.

Зміна концентрації іонів Плюмбуму представлена у таблиці 3

Таблиця 3

Зміна концентрації іонів Плюмбуму

Умове позначення проби	Кількість внесеного Pb^{2+} , мг/кг	Концентрація у водній витяжці, мг/кг	Концентрація у ацетатно-амонійній витяжці, мг/кг	Валовий вміст, мг/кг
1	200	3,0	40,1	220,6
2	200	2,6	36,5	207,3
3	200	2,2	24,3	185,4
4	200	1,9	19,1	169,5
5	200	1,6	17,1	155,8
6	200	1,4	15,8	144,4
7	200	1,3	13,6	139,5
Контроль	0	0,1	0	16,9

Дані таблиці 3 свідчать, що відбувається пониження як валового вмісту Pb^{+2} так і рухомих (водна витяжка) та потенційно рухомих форм (ацетатно-

амонійна витяжка) Плюмбуму. Пониження концентрації іонів Плюмбуму у водній витяжці складає 56%, а концентрація потенційно рухомих форм Плюмбуму

зменшується на 66%. Валовий вміст іонів Плюмбуму понижується на 36%..

Аналізуючи таблиці, бачимо, що відносно пониження концентрації для іонів Плюмбуму у всіх випадках перевищує пониження концентрації для іонів Купруму. Але оскільки пониження концентрації йде по іонообмінному механізму, більш повну картину дає пониження концентрації представлено у молях чи мгеквівалентах.

Розрахунок сорбції проводився за формулою:

$$a = \frac{C_1 - C_2}{m}, \text{ де}$$

C_1 – початкова концентрація, ммоль/г;

C_2 – кінцева концентрація, ммоль/г;

m – маса сорбенту, г,

a частку (у відсотках) використання адсорбційної ємності клиноптилоліту γ :

$$\gamma = \frac{a_c \cdot 100}{a_{\text{сдд}}}, \text{ де}$$

a_c - сорбція відповідного іону, ммоль/г;

$a_{\text{сдд}}$ - сорбція всіх досліджуваних іонів.

ммоль/г.

Результати дослідження сорбції представлені на рисунку 2.

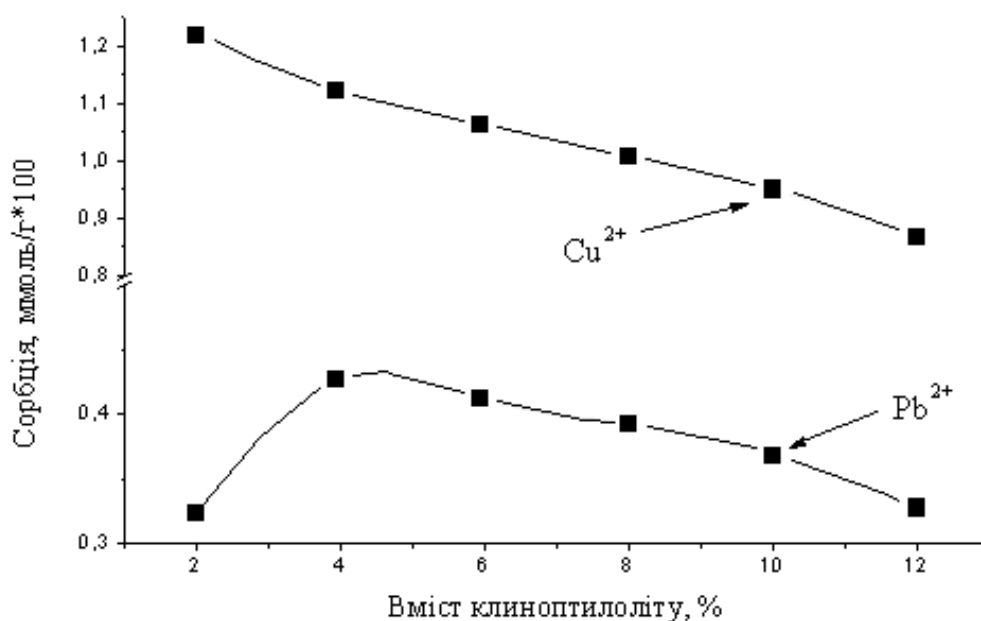


Рис.2. Залежність величини сорбції від вмісту клиноптилоліту у ґрунті.

Як видно з рисунку сорбція іонів Купруму перевищує сорбцію іонів Плюмбуму приблизно у три рази. Додавання клиноптилоліту у кількості більше 6% призводить до зниження сорбції у розрахунку на одиницю маси сорбенту. Максимальна сорбція для іонів Купруму (при умовах досліду) спостерігається при вмісті клиноптилоліту 2% і складає 0,012 ммоль/г сорбенту, а для іонів Плюмбуму при – 4% і складає 0,0043 ммоль/г.

Оскільки у досліджуваних іонів майже однакові радіуси іонів[10] і вони втричі менші за розмір вхідних вікон клиноптилоліту, то геометричних перепон для протікання іонообмінної сорбції немає. Тому протікання іонного обміну буде залежати тільки від хімічних факторів, а отже можна стверджувати про більшу селективність іонного обміну по іонам Купруму.

Аналізуючи частку використання адсорбційної ємності клиноптилоліту (Рис.3.) бачимо, що вміст клиноптилоліту майже не

впливає на неї, а іони Плюмбуму використовують близько 27-28 % ємності.

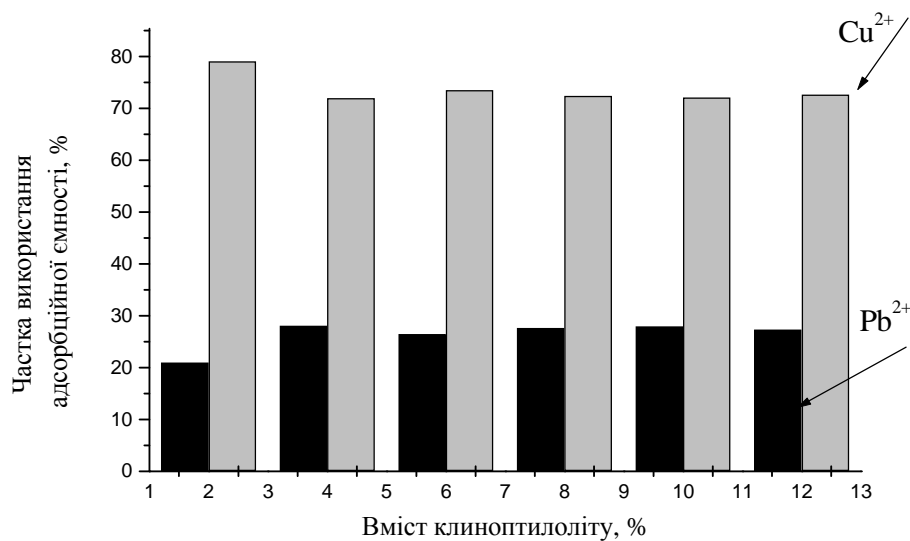


Рис.3. Залежність частки використання адсорбційної ємності від вмісту клиноптилоліту у ґрунті.

Вміст іонів Купруму та Плюмбуму у рослинах представлено на рис.4.

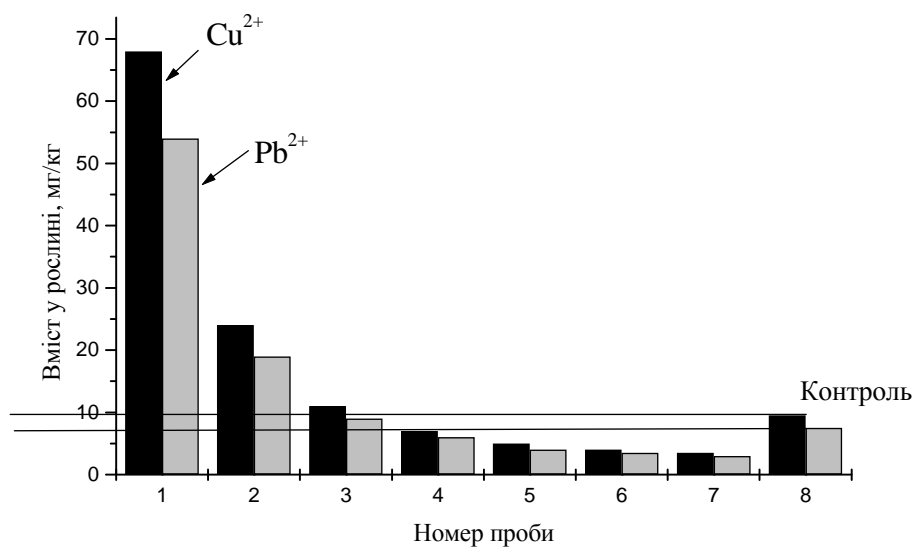


Рис.4. Вміст іонів важких металів у рослинах при проростанні у забрудненому ґрунті

При проростанні на забрудненому ґрунті (проба 1) вміст іонів Купруму та Плюмбуму у рослинах складає 68 та 54 мг/кг

відповідно. Цей показник приблизно у 7 разів перевищує значення у контрольному, досліді.

Як видно з рисунку, збільшення вмісту клиноптилоліту призводить до пониження вмісту іонів Купруму та Плюмбуму у розчинах. Досягти вмісту іонів, на рівні контрольного зразку вдається при додаванні близько 5% клиноптилоліту.

Висновки

1. Досліджено вплив клиноптилоліту на вміст Купруму та Плюмбуму у ґрунтах, і відмічено його пониження.

2. Показано позитивний вплив внесення клиноптилоліту на рН ґрунтів.

3. Показано можливість покращення якості рослинної продукції (по вмісту Купруму та Плюмбуму) за допомогою клиноптилоліту.

4. Виявлено, що для достатнього пониження концентрації іонів Купруму та Плюмбуму та рослинах оптимальний вміст клиноптилоліту буде становити 4–6%.

5. Показано що вміст клиноптилоліту не впливає на використання адсорбційної ємності клиноптилоліту а іони Плюмбуму використовують близько 27-28 % ємності.

Література

1. Агрохимикаты в окружающей среде . / Э. Хайниш, Х. пауке, Г. Д. Нагель, Д. Ханзен / : Пер. с нем. и предисл. Н. Г. Ракипова.- М.: Колос, 1979,- 357 с.
2. Б. Й. Набиванець, В. В. Сухан, Л. В. Карабіна. Аналітична хімія природного середовища.- К.: Либідь, 1996. – 304 с.

3. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I–IV групп: Справ. изд. / А. Л. Бандман, Г. А. Гудзовский, Л. С. Дубовицкая и др./ Под ред. В. А. Филова и др.- Л.: Химия, 1988,- 512 с.

4. Самохвалова ВЛ Применение антидотов при загрязнении системы "почва-растение" тяжелыми металлами // *Екологія та ноосферологія*.-2004.-Т. 15.-С. 49-58.

5. Климаковська НО Особливості поведінки важких металів у системі "ґрунт-рослина" // *Агроєкологічний журнал*.-2005.-№ 3.-С. 86-88

6. Адсорбція Ть(III) на кислотну модифікованому закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, О. Вивюрська, Г. Грищук, Я. Каличак. / *Вісник Львів. Ун-ту. Серія хім.* – 2010. – Вип. 51. – С. 151 – 160.

7. S.S. Milyovich, V.I. Gomonaj, L.Yu. Gorajevskiy, I.M. Plastunyak, R. Leboda. Influence of clinoptilolite and fertilizers prepared on its basis on soil properties and wheat productivity // *X Ukrainian-Polish Symposium. Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application. September 26-30, 2006 Lviv - Uzliissia, Ukraine. Lviv 2006. Proceeding, part 1, p.248-249.*

8. ГОСТ 26929–94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсических элементов. Взамен ГОСТ 26929-86; Введ. 01.01.96.- М.: Изд-во стандартов, 1955.- С.20-30

9. ГОСТ 17.4.4.02- 84. Охрана природы. Почвы. Метод отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа. Введ. 01.01.86.- М.: Изд-во стандартов, 1985.- 12с.

10 Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. – Л.: Химия, 1978.–392с.

INFLUENCE OF CLINOPTILOLITE ON SOME PROPERTIES OF SOILS

Milyovich S.S., Gomonaj V.I. Markovich O.V.

Uzhgorod State University, Pidhirna Str. 46. Uzhgorod. UKRAINE

Influence of clinoptilolite on content of ions of copper and lead in soils, translocation of investigational ions in the system "soil-plant" was researched. Results can be used for the improvement of quality of the state of soils and vegetable products.