

УДК 631.95:631.445.2

**Качмар Н. В.**, к.с.-г.н., старший викладач, **Дацко Т. М.**, к.с.-г.н., доцент,  
**Мазурак О. Т.**, к.т.н., доцент ©

*Львівський національний аграрний університет*

### **ВПЛИВ ІОНІВ СВИНЦЮ ТА КАДМІЮ НА ПИТОМУ ПОВЕРХНЮ ТЕМНО-СІРОГО ОПІДЗОЛЕНОГО ҐРУНТУ**

*Метою проведення досліджень було визначення впливу різних концентрацій свинцю та кадмію на зміну питомої поверхні ґрунту. Об'єктом дослідження був темно-сірий опідзолений ґрунт, до якого було внесено солі свинцю у вигляді  $Pb(CH_3COO)_2$  у концентраціях: 32; 160 і 320 і кадмію –  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$  у концентраціях: 3; 15 і 30 мг/кг ґрунту. Питому поверхню визначали з ізотерм адсорбції (за теорією БЕТ). Під впливом іонів свинцю питома поверхня ґрунту зменшилася, а під впливом кадмію – збільшилася.*

**Ключові слова:** *питома поверхня, свинець, кадмій, ґрунт.*

**Вступ.** Показник питомої поверхні ґрунту визначає найбільш важливі його властивості – фізичні, хімічні, фізико-хімічні, біологічні. З дисперсністю ґрунту пов'язані, наприклад, здатність ґрунту адсорбувати поживні елементи, сорбувати гази, пари води, утримувати ту чи іншу кількість води у вільному стані. Взаємопов'язані з питомою поверхнею і комплекси теплових та повітряних умов у ґрунті [3, 4].

Меліоранти або структуроутворювачі, роль яких у ґрунтах виконують сольові і оксидні мінеральні компоненти, а також забруднюючі речовини різної природи, в тому числі і важкі метали, можуть у значній мірі змінювати поверхневі властивості ґрунтів, а особливо співвідношення активних центрів, гідрофільність і структурні характеристики ґрунтів. Наприклад, при забрудненні ґрунту важкими металами неоднорідність активних центрів на поверхні ґрунту проявляється в специфічності і особливостях конкурентного взаємовідношення іонів [2].

Механізм взаємодії важких металів із ґрунтом є досить складним і суперечливим, а тому питання їх впливу на поверхневі властивості ґрунту, дослідження механізмів впливу адсорбованого свинцю і кадмію на питому поверхню ґрунту є актуальним для сьогодення.

Стрес, який пов'язаний із фітотоксичністю важких металів в рослинному середовищі чи у ґрунтового розчині викликає зміни метаболічних та фізіологічних процесів в рослині, а також є причиною її анатомічних і морфологічних змін. Такі зміни, як правило, викликають зміни питомої поверхні коренів [1, 10].

Метою проведених досліджень було встановлення специфічності впливу досліджуваних металів у різній концентрації на питому поверхню темно-сірого опідзоленого ґрунту.

**Матеріали і методи.** Для визначення інтенсивності впливу іонів свинцю та кадмію на величину питомої поверхні використано ґрунт, який відібрано у перший рік досліджень.

Найбільш простим і найпоширенішим методом визначення питомої поверхні є отримання кривої сорбції води над насиченими розчинами різних солей. Цей метод розроблений авторами: Brunauer S., Emmet P.H., Teller E. (БЕТ) [7]. Як правило, використовують сім найбільш розповсюджених солей з відносними тисками парів ( $p/p_0$ ): LiCl (0,15), CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,35), NaHSO<sub>4</sub> (0,52), NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> (0,67), NH<sub>4</sub>Cl (0,79), KCl (0,86) і K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,98) [5].

У ексикатори, де у спеціальних посудинах знаходились розчини солей, встановлювали бюкси з ґрунтом (наважка 1 – 2 г), періодично їх зважували до встановлення постійної маси. Встановлення рівноваги є досить довгим процесом, який триває не менше двох місяців. Більш швидкого встановлення рівноваги можна досягти, якщо створити розрідження в ексикаторі. Після досягнення рівноваги вологості ґрунту визначали його вологість. Розраховували ізотерму сорбції (якщо попередньо зволожені зразки – то десорбції), по БЕТ і Фарреру – повну і зовнішню питому поверхню, за їх відмінностями – внутрішню [5, 16].

Для графічного вираження ізотерми десорбції водяної пари в координатах БЕТ необхідно спочатку отримати цю ізотерму десорбції для кожного конкретного зразка [4, 6].

*Ізотерма адсорбції БЕТ в лінійній формі виражається наступним рівнянням [8]:*

$$y/a = 1/(a_m C) + x(C-1)/(a_m C) \quad (1)$$

де  $y = x/(1-x)$ ;  $x = p/p_0$ ;  $p$  – це тиск;  $p_0$  (Па) – тиск насиченої пари при вимірювальній температурі  $T$  (К);  $a_m$  (кг/кг) є кількістю адсорбованого адсорбенту при відповідному тиску водяної пари і при відповідній температурі  $T$  (К);  $C = \exp[-(E_a - E_c)/RT]$ , і це є стала в рівнянні при  $E_a$  енергії адсорбції і  $E_c$  енергії конденсації і газовій сталі  $RT$  [14].

Коефіцієнт кореляції, форма якого подається квадратна, був вищий, ніж 0,98. Рівняння БЕТ було виведено на основі моделі адсорбції локалізованої на гомогенній поверхні. Дане рівняння охоплює межі відносних тисків адсорбенту  $p/p_0$  від 0,05 до 0,35. На підставі рівняння (1) статистично визначено ємкість моношару, відповідно до якої обчислено питому поверхню ґрунту  $S$  з рівняння (2):

$$S = L \omega a_m / M \quad (2)$$

де  $L$  (моль) – це число Авогадро;  $\omega$  (м<sup>2</sup>) =  $1,08 \cdot 10^{-19}$  і є площею, яку займає одна молекула водяної пари;  $M$  (кг/моль) – молекулярна маса однієї молекули водяної пари.

**Результати досліджень.** У таблиці 1 представлені результати дослідження питомої поверхні темно-сірого опідзоленого ґрунту, забрудненого свинцем та кадмієм в дозі 1; 5 та 10 ГДК.

Свинець, як і багато інших важких металів, може надзвичайно міцно адсорбуватися ґрунтами. Внаслідок чого змінюються не лише рухомість свинцю, його доступність рослинам і токсичність, а й властивості поверхні ґрунтових частинок, що адсорбують метал [1, 2].

Таблиця 1

**Питома поверхня темно-сірого опідзоленого ґрунту, забрудненого свинцем та кадмієм, м<sup>2</sup>/г**

Варіант	Глибина відбирання зразків ґрунту, см					
	0 – 10	10 – 20	20 – 30	30 – 40	40 – 50	50 – 60
Контроль	30,09	30,41	26,83	30,43	33,87	38,74
1 ГДК Pb <sup>2+</sup>	29,91	30,07	27,73	27,89	37,25	37,71
5 ГДК Pb <sup>2+</sup>	29,12	29,04	28,52	29,42	35,64	37,40
10 ГДК Pb <sup>2+</sup>	28,89	29,75	29,82	31,18	32,98	37,17
<i>НІР<sub>05</sub>, м<sup>2</sup>/г</i>	0,24	0,68	1,28	0,65	1,04	0,91
1 ГДК Cd <sup>2+</sup>	36,34	29,81	28,79	35,45	33,92	40,02
5 ГДК Cd <sup>2+</sup>	30,22	30,77	29,32	33,85	39,24	36,71
10 ГДК Cd <sup>2+</sup>	30,53	30,68	30,22	37,64	37,76	36,46
<i>НІР<sub>05</sub>, м<sup>2</sup>/г</i>	0,43	0,07	0,63	0,48	0,59	0,46

Як свідчать дані (табл. 1), величина питомої поверхні досліджуваного ґрунту залежить від рівня його забруднення.

Найвищим значенням цього показника в орному шарі ґрунту характеризувався варіант досліду 1 ГДК Pb<sup>2+</sup>, що є досить близьким до контролю, а на варіантах 5 і 10 ГДК Pb<sup>2+</sup> ці значення практично рівні між собою, проте нижчі за контроль та попередньо описаний варіант. Порівняно з контролем додаткове внесення свинцю у вибраних дозах (1; 5; 10 ГДК) стало причиною незначного зменшення питомої поверхні в 0 – 20 см шарі ґрунту. Із збільшенням глибини до 40 см спостерігалось явище закономірного зменшення питомої поверхні на контролі і варіанті досліду 1 ГДК Pb<sup>2+</sup>. Передусім це пов'язано із зменшенням вмісту органічних речовин в нижніх шарах ґрунту. Збільшення концентрації свинцю у ґрунті до 10 ГДК навпаки стало причиною незначного збільшення значення досліджуваного показника на даній глибині.

Відомим є факт, що утворення різних хімічних сполук у ґрунті можливе при взаємодії катіонів важких металів з мінеральною і органічною його складовою частиною. При взаємодії з оксидами – гідроксидами заліза і марганцю та цеолітами відбувається необмінне зв'язування свинцю. Поряд із цим ґрунтова органічна речовина володіє здатністю утворювати комплекси з іонами свинцю, в яких частина катіонів може бути заміщена іншими іонами за механізмами іонного обміну [11, 13, 15].

Проте на усіх варіантах досліду спостерігається різке збільшення питомої поверхні в шарі 40 – 60 см, яка порівняно з орним шаром, наприклад, на контролі, збільшилася від 30,25 до 36,30 м<sup>2</sup>/г. Ґрунт, забруднений свинцем у дозі 1 і 5 ГДК, характеризувався на цій глибині наступними значеннями показника: 37,48 і 36,52 м<sup>2</sup>/г, які були подібними до контрольних. Невисокі концентрації важкого металу у ґрунті не стали причиною зміни значення даного

показника на даній глибині, про що свідчить порівняння з контролем. Однак варіант досліду з найвищим рівнем забруднення ґрунту відрізнявся від усіх інших варіантів більшою його питомою поверхнею, яка становила 37,48 м<sup>2</sup>/г. Загальне збільшення питомої поверхні ґрунту на цій глибині, очевидно, пов'язане з присутністю в цьому шарі карбонатів.

Як зазначено в літературних джерелах [6, 9, 12], зміни в структурі ґрунту під впливом високих доз свинцю можуть бути зумовлені процесами коагуляційного структуроутворення високодисперсних частинок ґрунту внаслідок зміни їх поверхневих властивостей у результаті адсорбції.

На відміну від свинцю, кадмій, який був внесений у ґрунт в концентрації 3 мг/кг, зумовив збільшення значення питомої поверхні в кореневмісному шарі до 33,07 м<sup>2</sup>/г. Вона є вищою порівняно з контролем та іншими варіантами досліду. Вибрані концентрації кадмію (5 і 10 ГДК Cd<sup>2+</sup>) не чинили в даному шарі ґрунту негативної дії на досліджуваний показник, який залишався практично на одному рівні з контролем. Збільшуватися питома поверхня починала на глибині 30 см і досягла найвищого значення показника в шарі 50 – 60 см на контролі і на варіанті 1 ГДК Cd<sup>2+</sup> та в шарі 40 – 50 см на варіантах досліду 5 і 10 ГДК Cd<sup>2+</sup>.

Проведені дослідження на темно-сірому опідзоленому ґрунті, забрудненому свинцем і кадмієм, показали, що підвищення дози важких металів у даному ґрунті впливає на його властивості, а як наслідок – і на розвиток рослин.

У роботі встановлено, що насичення ґрунту катіонами свинцю і кадмію приводили до зміни сорбції парів води. Катіони свинцю мають здатність знижувати сорбційну здатність ґрунту, а катіони кадмію її збільшують.

Із сказаного вище можна зробити висновок, що утворення різних поверхневих сполук у забрудненому важкими металами ґрунті відображається на хімічних, структурних і водно-фізичних властивостях ґрунту, що в кінцевому результаті впливає на доступність елементів мінерального живлення і, відповідно, на ріст і розвиток рослин.

При малих дозах свинцю у ґрунті стійкість суспензій забрудненого ґрунту співпадає з контрольними зразками. Як зазначає Г. Н. Курочкіна, більш інтенсивна коагуляція суспензій із незабрудненими ґрунтами настає при дозі катіонів свинцю вище 1000 мг/кг ґрунту. В наших дослідженнях такі високі концентрації забруднення ґрунту не застосовувалися.

**Висновки.** Отже, важкі метали, які були штучно внесені в темно-сірий опідзолений ґрунт здатні змінювати його питому поверхню, зокрема, зменшувати, якщо йдеться про свинцеве забруднення, і збільшувати у разі кадмієвого навантаження, починаючи з глибини 20 см. Проте як за умов свинцевого, так і кадмієвого забруднення ґрунту, спостерігалось чітке підвищення показника на глибині 20 – 30 см на усіх варіантах досліду, в результаті чого значення НР<sub>05</sub> там також найвище.

Проте і результати наших досліджень, і дані різноманітних літературних джерел вказують на те, що, за винятком впливу важких металів, різноманітність

питомої поверхні ґрунту, пов'язана з різним вмістом гумусу, гранулометричним і мінеральним його складом.

### Література

1. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях / Ю. В. Алексеев. – Л. : Агропромиздат, 1987. – 142 с.
2. Гребельна Н. В. Зміни основних параметрів ґрунту під впливом свинцю та кадмію / Н. В. Гребельна., В. В. Снітинський // Вісник Львівського національного аграрного університету : агрономія. – 2008. – № 12 (1). – С. 21–26.
3. Карпачевский Л. О. Экологическое почвоведение / Л. О. Карпачевский. – М. : ГЕОС, 2005. – 336 с.
4. Теории и методы физики почв : кол. монография / [под ред. Е. В. Шеина, Л. О. Карпачевского]. – М. : Гриф и К, 2007. – 616 с.
5. Шейн Е. В. Курс физики : учебник / Е. В. Шейн. – М. : Изд-во МГУ, 2005. – 432 с.
6. Acta Agrophysica 162. Instytut Agrofizyki im. Bohdana Dobrzanskiego PAN w Lublinie. – Lublin : ALF-GRAF, 2008. – Vol. 12, № 2. – 573 p.
7. Brunauer S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller // J. Am. Chem. Soc. – 1938. – P. 309–314.
8. Chiou C. T. The surface area of organic matter / C. T. Chiou, J. F. Lee, S. A. Boyd // Environ. Sci. Technol. – 1990. – № 24. – P. 1164–1166.
9. Determination of proton affinity distributions for humic substances / [Nederlof M. M., De Wit J. C., Riemsdijk W. H., Koopal L. K.] // Environ. Sci. Technol. – 1993. – Vol. 27, № 5. – P. 846–856.
10. Hrebela N. Wpływ jonów kadmu na pozorną powierzchnię właściwą korzeni jęczmienia (*hordeum vulgare*. L) / N. Hrebela, A. Szatanik-Kloc, Z. Sokołowska // Acta Agrophysica 162. – Lublin, 2008. – Vol. 12, № 2. – S. 337–345.
11. International agrophysics // A quarterly journal on physics in environmental and agricultural sciences. Institute of agrophysics, polish academy of sciences. – 2007. – Vol. 21, № 4. – P. 311–422.
12. Jozefaciuk G. Physical chemistry of soil surface and pore properties / G. Jozefaciuk, Z. Sokolowska, M. Hajnos // EU 5<sup>th</sup> Framework Program QLAM-2001-00428. – Lublin : ALF-GRAF, 2004. – P. 148.
13. Matyka-Sarzynska D. Basic problems of agrophysics / D. Matyka-Sarzynska, R. Walczak // EU 5<sup>th</sup> Framework Program QLAM-2001-00428. – Lublin : ALF-GRAF, 2004. – P. 163.
14. Ościk J. Adsorption / J. Ościk. – PWS Ellis Horwood Ltd. Publish. Chichester, 1982. – P. 4–206.
15. Physicochemical management of acid soil polluted with heavy metal / [Raytchev T., Jozefaciuk G., Sokolowska Z., Hajnos M.] // EU 5<sup>th</sup> Framework Program QLAM-2001-00428, Lublin – Sofia ; Lublin : ALF-GRAF, 2005. – P. 93.
16. Polska Norma PN-Z-19010-1. Jakość gleby. Oznaczenie powierzchni właściwej gleb metodą sorpcji pary wodnej (BET). – Warszawa : Polski Komitet Normalizacyjny, 1997. – 193 s.

**Summary****Kachmar N. V., Datsko T. M., Mazurak O. T.***Lviv National Agrarian University***EFFECT OF LEAD AND CADMIUM IONS ON SURFACE AREA OF DARK-GREY PODZOLIC SOIL**

*The aim of investigations was to determine of influence of intensity lead and cadmium stress on changes of surface area of the soil. Object of researches was dark-grey podzolic soil polluted by lead and cadmium. Lead was added to the soil as a  $Pb(CH_3COO)_2$  in the concentration of 32, 160 and 320 mg  $Pb^{+2}$  per kg of the soil and cadmium –  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$  in the concentration of 3; 15 i 30  $Cd^{+2}$  per kg of the soil. From the isotherms, surface area was calculated using BET theory. Under the influence of  $Pb^{+2}$  ions, surface area decreased. Under the influence of  $Cd^{+2}$  ions, surface area increased.*

**Key words:** surface area, lead, cadmium, soil.

Рецензент – д.с.-г.н., професор Буцяк В.І.