

УДК 631.416

Д. Н. ИВАНОВ, Л. П. ОРЛОВА

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБМЕННОЙ АДСОРБЦИИ КАТИОНОВ $\text{Cu} - \text{Ni}$, $\text{Co} - \text{Ni}$ НА ЧЕРНОЗЕМЕ И ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ

Приведены экспериментальные данные по изучению закономерностей обмена меди — никеля, кобальта — никеля на черноземе и дерново-подзолистой почве. Показано, что отношение поглощенных почвой катионов $\text{Co} - \text{Ni}$ пропорционально их отношению в равновесном растворе, а при поглощении почвами $\text{Cu} - \text{Ni}$ эта пропорциональность нарушается. Установлено, что медь поглощается изучаемыми почвами больше, чем никель и кобальт, а никель больше, чем кобальт, или в равных с ним количествах.

За последнее время возрос интерес к изучению обменных реакций таких средних и тяжелых элементов, как медь, кобальт, цинк, свинец, кадмий и др. [8—11, 13—15]. Настоящая работа посвящена изучению количественных закономерностей обмена катионов $\text{Cu} - \text{Ni}$, $\text{Co} - \text{Ni}$ и является продолжением ранее проведенных исследований по изучению обменных реакций Cu , Co , Mg [5]. Исследования проводили на образце дерново-подзолистой почвы на покровном суглинке (гор. А_{пах} 0—20 см, Московская обл.) и на образце чернозема типичного мощного среднегумусного тяжелосуглинистого на тяжелом лёссовидном суглинке (гор. А_{пах} 0—20 см, Курская обл.). Более подробная характеристика почв опубликована ранее [4, 5].

Цель работы — установить место никеля в ряду поглощения его почвами относительно таких элементов, как медь и кобальт. Поскольку были установлены величины коэффициентов обмена Cu и Co , возникла необходимость выяснить, каковы будут величины коэффициентов обмена этих элементов по отношению к Ni ; при этом известно, что в периодической системе элементов Д. И. Менделеева никель стоит на 28-м месте между кобальтом и медью. В настоящее время интерес к никелю возрос в связи с изучением геохимической среды с точки зрения проблем здравоохранения [1, 6, 12].

При исследовании образцы почв насыщали растворами хлористых солей изучаемых катионов с использованием динамического метода. Навеску почв (4,0 г) помещали в предварительно взвешенные нутч-фильтры № 2 с вложенным в них беззольным фильтром «белая лента». Промывание проводили растворами хлоридов, соотношение пар катионов ($\text{Cu} - \text{Ni}$, $\text{Co} - \text{Ni}$) в которых было следующим: 1 : 9, 5 : 5, 9 : 1. Промывные растворы готовили таким образом, чтобы во всех случаях ионная сила была постоянной и равнялась — 0,1. Величина pH промывных растворов устанавливалась равной 4,0 во избежание выпадения гидроксида меди [3, 4, 13, 15]. Для ускорения промывания использовали водоструйный насос. Для уменьшения испарения промывной жидкости нутч-фильтры закрывали стеклянными крышками. Насыщение образцов заканчивали, когда величины pH исходного и равновесного растворов становились равными. Для вытеснения поглощенных катионов использовали в одном варианте раствор 1*n* хлористого аммония, в другом варианте — раствор 0,1*n* соляной кислоты. Количество катио-

нов, которое удерживается образцами почв механически, учитывали весовым методом. Конечное определение катионов (Cu, Co, Ni) во всех вариантах опытов проводили атомно-абсорбционным методом. По количеству катионов, обнаруженному в растворах-вытеснителях, судили о количестве поглощенных катионов. На основании полученных данных были проведены расчеты констант обмена по формуле Никольского:

$$\frac{X_1^{1/z_1}}{X_2^{1/z_2}} = K \frac{A_1^{1/z_1}}{A_2^{1/z_2}}, \quad (1)$$

где X_1, X_2 — количество поглощенных катионов, *мг·экв/100 г* почвы; z_1, z_2 — валентности обменивающихся катионов; A_1, A_2 — активности катионов.

При использовании разбавленных растворов с постоянной ионной силой для двухвалентных катионов формула (1) принимает следующий вид:

$$K = \frac{X_1^{1/2} \cdot C_2^{1/2}}{X_2^{1/2} \cdot C_1^{1/2}} = \sqrt{\frac{X_1 \cdot C_2}{X_2 \cdot C_1}}, \quad (2)$$

где C_1, C_2 — равновесные концентрации катионов, *мг·экв/л*; K — константа обменной адсорбции.

Все четыре величины, необходимые для вычисления K , определяли экспериментально: X_1 и X_2 — при анализе растворов-вытеснителей, а C_1 и C_2 — из соотношения концентраций в насыщающем растворе. Поскольку ионная сила раствора была постоянной и равнялась 0,1, то и коэффициенты активности были постоянными. Величины констант обмена позволяют судить об относительной энергии поглощения катионов изучаемых элементов почвами, т. е. о величине поглощения одних катионов по сравнению с другими.

Предварительное изучение сорбции — десорбции Co, Cu и Ni на моноионных образцах показало, что по скорости поглощения и количеству их поглощения изучаемые элементы располагаются в следующем порядке: $Cu > Ni > Co$.

При десорбции этих элементов наблюдалась обратная закономерность: сначала десорбировался кобальт, затем — никель, а десорбция меди проходила гораздо медленнее по сравнению с Co и Ni. Та же закономерность отмечалась и при десорбции этих элементов из образцов, насыщенных парами катионов (Cu + Ni, Co + Ni).

При работе с образцами, насыщенными на полную емкость парой катионов, в условиях проведенного опыта для полной десорбции Co и Ni необходимо провести 2—3 последовательные обработки раствором 0,1*н* HCl и 3—5 обработок раствором NH₄Cl, для десорбции меди необходимо провести ~10 последовательных обработок раствором HCl и более 20 обработок раствором NH₄Cl. При использовании вышеназванных растворов-вытеснителей количества десорбируемого ими никеля так же, как и кобальта, практически мало различаются, в то время как количество меди, перешедшей в раствор HCl, было гораздо больше по сравнению с количеством, перешедшим в раствор хлористого аммония. Это связано с различными свойствами изучаемых катионов, и в первую очередь с тем, что медь уже при pH 4,5 может образовывать гидроксиды, в то время как Ni(OH)₂ образуется при pH 6,7—8,2, а Co(OH)₂ при pH 7,2—8,7. Виноградов [1] отмечал, что гидраты Co и Ni начинают образовываться тогда, когда величина pH почвенных растворов достигает значения —6,8. Из полученных экспериментальных данных очевидно, что прочность связи изучаемых катионов с почвой неодинакова; поглощенные никель и кобальт связаны с почвой менее прочно, чем медь.

Таблица 1

Обменное поглощение Cu и Ni почвами из растворов $\text{CuCl}_2 + \text{NiCl}_2$
при ионной силе растворов, равной 0,1 n HCl

Равновесная концентрация, мг-эква/л		Количество катионов, перешедших в раствор-вытеснитель, мг-эква/100 г			$\frac{X_{\text{Cu}}}{X_{\text{Ni}}}$	$\frac{C_{\text{Ni}}}{C_{\text{Cu}}}$	$K = \sqrt{\frac{X_{\text{Cu}} \cdot C_{\text{Ni}}}{X_{\text{Ni}} \cdot C_{\text{Cu}}}}$
C_{Cu}	C_{Ni}	X_{Cu}	X_{Ni}	$X_{\text{Cu}} + X_{\text{Ni}}$			
Раствор-вытеснитель 0,1 n HCl							
Дерново-подзолистая почва							
10	90	3,20	6,00	9,20	0,52	9,0	2,16
50	50	8,45	2,90	11,35	2,91	1,0	1,71
90	10	11,29	0,35	11,64	31,36	0,11	1,77
Чернозем							
10	90	16,15	20,0	36,15	0,81	9,0	2,69
50	50	33,30	9,04	42,34	3,69	1,0	1,92
90	10	43,90	3,02	46,90	14,07	0,11	1,25
Раствор-вытеснитель 1 n NH_4Cl							
Дерново-подзолистая почва							
10	90	3,3	4,8	8,1	0,69	9,0	2,49
50	50	5,6	1,4	7,0	4,0	1,0	2,00
90	10	9,7	0,4	10,1	24,3	0,11	1,64
Чернозем							
10	90	15,6	14,7	30,3	1,0	9,0	3,00
50	50	27,9	6,3	33,2	4,4	1,0	2,10
90	10	36,9	1,0	37,9	36,9	0,1	1,92

Таблица 2

Обменное поглощение Co и Ni из растворов $\text{CoCl}_2 + \text{NiCl}_2$ при ионной силе растворов, равной 0,1

Равновесная концентрация, мг-эква/л		Количество катионов, перешедших в раствор-вытеснитель, мг-эква/100 г			$\frac{X_{\text{Co}}}{X_{\text{Ni}}}$	$\frac{C_{\text{Ni}}}{C_{\text{Co}}}$	$K = \sqrt{\frac{X_{\text{Co}} \cdot C_{\text{Ni}}}{X_{\text{Ni}} \cdot C_{\text{Co}}}}$
C_{Co}	C_{Ni}	X_{Co}	X_{Ni}	$X_{\text{Co}} + X_{\text{Ni}}$			
Раствор-вытеснитель 0,1 n HCl							
Дерново-подзолистая почва							
10	90	0,66	7,70	8,36	0,086	9,0	0,88
50	50	3,98	4,02	8,0	0,99	1,0	0,99
90	10	7,42	1,20	8,62	6,18	0,11	0,83
Чернозем							
10	90	2,32	33,36	35,68	0,0695	9,0	0,79
50	50	13,72	21,00	34,72	0,6535	1,0	0,81
90	10	33,98	5,20	39,18	6,5341	0,11	0,85
Раствор-вытеснитель 1 n NH_4Cl							
Дерново-подзолистая почва							
10	90	0,47	7,40	7,87	0,06351	9,0	0,76
50	50	3,94	4,20	8,14	0,9381	1,0	0,97
90	10	7,10	0,90	8,00	7,8889	0,11	0,93
Чернозем							
10	90	2,47	31,20	33,67	0,07917	9,0	0,84
50	50	17,05	18,90	35,95	0,9021	1,0	0,95
90	10	33,56	4,40	37,96	7,6272	0,11	0,92

Внесение удобрений в почву оказывает влияние на состав и свойства почвенного раствора. С учетом взаимодействия почвенного раствора с коллоидной частью почвы осуществляются важнейшие мероприятия по мелиорации почв (известкование, гипсование, кислование и др.) [2]. Очевидно, при внесении в почву изучаемых катионов в виде удобрений закрепление и вымывание их будет проходить неодинаково. Несмотря на то, что Cu и Co — элементы, близкие по свойствам и положению в периодической системе Д. И. Менделеева, обмен никеля с этими элементами складывается различно. Co и Ni обладают весьма близкими

Таблица 3

Константы обмена, вычисленные для почв при соотношении катионов (Cu:Co, Cu:Ni, Co:Ni), равном 1:1

Почвы	$K_{Cu, Co}^*$		$K_{Cu, Ni}$		$K_{Co, Ni}$	
	раствор-вытеснитель					
	0,1 n HCl	1 n NH ₄ Cl	0,1 n HCl	1 n NH ₄ Cl	0,1 n HCl	1 n NH ₄ Cl
Дерново-подзолистая	3,20	2,40	1,70	2,00	0,99	0,97
Чернозем	2,90	1,75	1,92	2,40	0,81	0,95

* Данные опубликованные ранее [5].

атомными весами и аналогичными электронными структурами, что определяет большое сходство их физических и химических свойств; медь же в отличие от этих элементов имеет иную электронную структуру. У никеля и кобальта $3d$ -уровень заполнен частично, а у меди — полностью. Наличие свободных орбит и неспаренных электронов определяет их значительную активность и переменную валентность [6].

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 1—3, видно следующее.

1. При обмене катионов Cu—Ni величина K не является постоянной и изменяется в зависимости от соотношений катионов в насыщающем растворе, хотя изменения эти невелики: для дерново-подзолистой почвы K изменяется в 1,5 раза (от 2,2 до 1,7, от 2,5 до 1,6) для чернозема — в 1,5—2,0 раза (от 2,7 до 1,3 от 3,0 до 1,9).

2. При обмене катионов Cu—Ni как для чернозема, так и для дерново-подзолистой почвы величина K больше единицы, т. е. медь поглощается изучаемыми почвами больше, чем никель. Величина K в этом случае практически не зависит от свойств применяемых растворов-вытеснителей; обнаруженные различия невелики, в пределах ошибки опыта.

3. При обмене катионов Co—Ni величина K меньше единицы для изучаемых почв, следовательно, поглощение кобальта происходит в меньших количествах, чем никеля.

4. При обмене катионов Co—Ni величина K практически является величиной постоянной и не зависит от свойств растворов-вытеснителей. Постоянство величины K позволяет проводить расчет зависимости содержания обменных катионов в почвах от их содержания в насыщающем растворе.

5. При соотношении концентраций катионов насыщающих растворов, равном 1 ($C_1—C_2$), изучаемые элементы по энергии поглощения их почвами располагаются в следующем порядке: $Cu > Ni \geq Co$.

6. Полученные данные показывают, что медь поглощается изучаемыми почвами больше, чем Co и Ni, а никель больше, чем кобальт, или в равных с ним количествах. Следовательно, величина поглощения изучаемых элементов почвами (в условиях проведенного опыта) увеличивается с возрастанием порядкового номера элемента в периодической системе Д. И. Менделеева.

Литература

1. *Виноградов А. П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Изд. АН СССР, 1957.
2. *Горбунов Н. И.* Почвенные коллоиды и их значение для плодородия. «Наука», 1967.
3. *Карпухов А. И., Ткаченко В. М.* Влияние комплексообразования на поглощение меди почвами. Агрохимия, 1975, № 2.
4. *Орлова Л. П., Иванов Д. Н.* Десорбция катионов меди и кобальта из чернозема и дерново-подзолистой почвы. Почвоведение, 1974, № 2.
5. *Орлова Л. П., Иванов Д. Н.* Количественные закономерности обменной адсорбции катионов Cu—Co , Cu—Mg , Co—Mg на черноземе в дерново-подзолистой почве. Почвоведение, 1976, № 2.
6. *Перельман Ф. М., Зворыкин А. Я.* Кобальт и никель. «Наука», 1975.
7. *Шоу Д. М.* Геохимия микроэлементов кристаллических пород. «Наука», 1969.
8. *Banin A., Shaked D.* Effects of ionic strength on ion activity in soils. J. Theoret. Sci., № 3, 1974.
9. *Bunzl K., Schmidt W., Sansoni B.* Kinetics of ion exchange in soil organic matter. IV. Adsorption and desorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , and Ca^{2+} by peat. Soil Sci., v. 27, № 1, 1976.
10. *Fülep J.* Chromatographic interpretation of cation exchange processes in soil columns treated with Na-salt solutions. Agrokém és talaj, v. 23, 1974.
11. *McLaren, Crauford D. V.* Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils. Soil Sci., v. 24, № 2, 1973.
12. *Mitchell R. L.* Trace elements in soils and factors, that affect their availability. Geol. Soc. Amer. Bul., v. 83, № 4, 1972.
13. *Nabhan H. M., Cottenie A.* Effects of salts, soil pH and humic acids on the retention and release of trace elements in soil. Meded. Fac. Landbouwwetensch. Rijksuniv. Gent, v. 38, № 2, 1973.
14. *Steger H. F.* On the mechanisms of the adsorption of trace copper by bentonite. Clays and Clay Miner., v. 21, № 6, 1973.
15. *Verloo M., Kiekens L., Cottenie A.* Experimental study of Z and Cu mobility in the soil. Meded. Fac., 1968.

Почвенный институт
им. В. В. Докучаева

Дата поступления
14.IV.1977 г.

D. N. IVANOV, G. P. ORLOVA

QUANTITATIVE LAWS OF EXCHANGE ADSORPTION OF Cu—Ni AND Co—Ni CATIONS ON CHERNOZEMS AND SODDY-PODZOLIC SOILS

The paper deals with the experimental data on the study of the laws of exchange reactions between cuprum and nikel, and cobalt and nikel on chernozems and soddy-podzolic soils. It has been shown that the ratio of adsorbed by the soil Co—Ni cations is proportional to their ratio in the equilibrium solution, but this proportionality is disturbed in case of Cu—Ni adsorption. It has been found that the soils studied adsorb cuprum in larger amounts than nikel and cobalt, and that nikel is adsorbed in equal or larger amounts than cobalt.