

УДК 543.3:546.72

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ КИСЛОТНОСТІ ҐРУНТІВ НА ВМІСТ В НИХ РУХОМИХ ФОРМ ФЕРУМУ НА ПРИКЛАДІ ҐРУНТІВ ЗАКАРПАТСЬКОЇ ОБЛАСТІ

Сухарев С.М., Дудко А.В.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46

Спостереження за станом ґрунтів надано належне значення в державній системі моніторингу довкілля. В Україні проводиться картографування території за кислотністю ґрунтів, визначаються зони так званої Ферумної аномалії.

Дані по ферумізації території України описані в національній доповіді про стан навколишнього природного середовища. На рис.1 представлені ділянки, на яких згідно [1] спостерігається ферумізація ґрунтів.

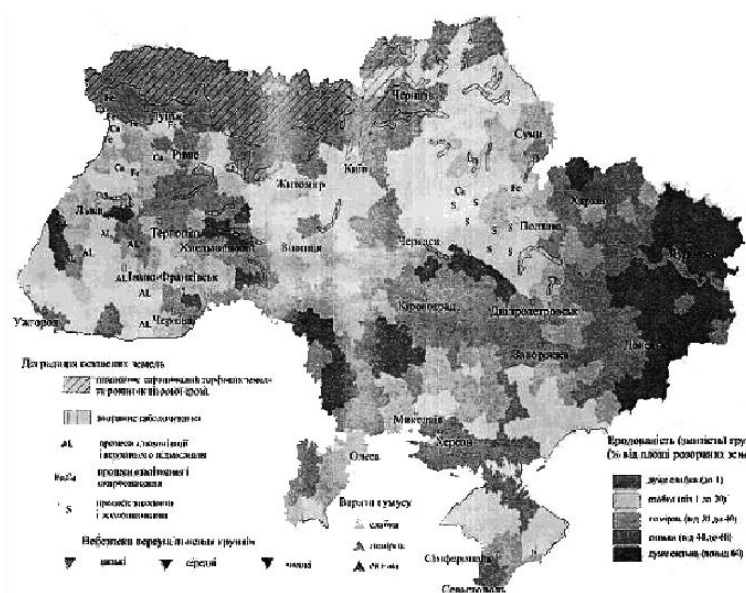


Рис 1. Деградація ґрунтів України [1]

Основним антропогенним джерелом забруднення Ферумом є так звані локальні техногенні аномальні зони металургійних комбінатів. У твердих викидах яких міститься від 22 000 до 31 000 мг/кг Феруму. Внаслідок цього в призонні ґрунти потрапляє до 300-400 мг/кг Феруму, а в с/г культурах накопичується Ферум (наприклад в суніці 18,5 мг/кг при контрольних 3,9 мг/кг). Велику небезпеку

становлять стічні води промислових підприємств та атмосферні опади, під час яких антропогенні забруднюючі речовини проникають на глибину понад 20-30 см.

Ферум складова частина глинистих кислих ґрунтів [2]. Процес закислення ґрунтів приводить до розчинення в кислому середовищі нерозчинних у воді сполук Феруму, які приймають участь в іонообмінних процесах. При середніх значеннях рН він

знаходиться в формі комплексів з органічними кислотами, що містяться в ґрунті. Відомо, що при пониженні рН на одиницю, концентрація розчиненого Феруму зростає в 10-15 разів.

Загальноприйнятої схеми розділення сполук Феруму на форми не існує. В основному для їх розділення використовують хімічні і біохімічні методи, проте вони не дозволяють виділити одну форму, не зачіпаючи іншу. Використання рентгеноструктурного, термічного і інших мінералогічних аналізів дає уявлення про якісний склад мінералів, але недостатньо інформує про їх кількісні співвідношення.

У даній роботі ми дотримувалися наступної системи розділення Феруму в ґрунті.

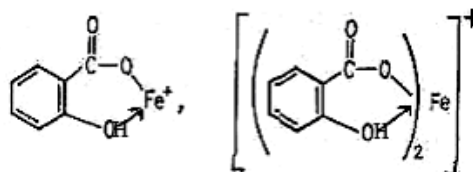
Валовий вміст Феруму складається з двох основних груп сполук:

- силікатного, входить до складу кристалічних ґраток первинних і вторинних мінералів;
- несилікатного, або вільного, що не знаходиться в кристалічних ґратках мінералів.

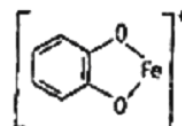
Якщо відносно силікатного Феруму понятійних розбіжностей немає, то відносно вільного вони існують. Дуже часто як синонім вільного Феруму застосовується поняття рухомий Ферум, що не правильно, тому що велика частина сполук Феруму, об'єднаних цим поняттям, нерозчинні і нерухомі, і не можуть мігрувати.

Рухомий Ферум, або рухомі Ферумні з'єднання, - поняття, прикладене переважно до орґано-мінеральних і водорозчинних форм сполук [4].

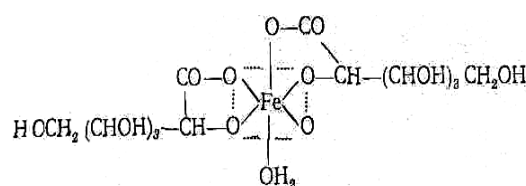
Ферум легко утворює комплекси з багатьма органічними сполуками [5]. Відомі різні саліцилати Феруму:



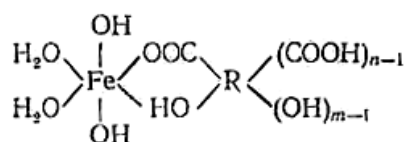
Типовими є продукти взаємодії в лужному середовищі з фенолами, наприклад пірокатехіном:



Значний інтерес для хімії ґрунтів представляє глюконат Феруму:



Розповсюджені також цитратні, тарtratні і багато інших типів комплексів. Стійкість комплексів різна, істотно залежить від величини рН, але їх утворення цілком можливе при розкладанні органічних залишків, що істотно підвищує міграційну здатність Феруму в ґрунтового профілі. Комплекси утворюються і з гумусними кислотами. Будова їх аналогічна алюмінієвим комплексам і може бути виражена формулою:



Органічні комплекси сполук Феруму в ґрунтах знаходяться в різному ступені розподілу в залежності від їх молекулярної маси. Найпоширеніші з них комплекси з $M_r = 10 \div 100$ тис. (див табл. 1)

Таблиця 1. Середній ступінь зв'язування Феруму (II) в комплексні сполуки в ґрунтах

Молекулярна маса комплексів, тис.	100	100-10	10-1	≤ 1
Зв'язування	29,0	32,7	5,3	3,0

Якщо в ґрунтових процесах Fe грає роль найважливішого макроелемента, то для рослин він служить мікроелементом. Причому прояв його ролі не однозначний, а змінюється залежно від виду рослини.

Не дивлячись на те, що Ферум давно визнано одним з необхідних елементів життєдіяльності рослин, багато питань щодо його ролі в живленні рослин залишаються неясними або спірними.

Одне з кардинальних питань – які форми сполук Феруму споживають рослини і який механізм цього споживання?

Токсичність Феруму на рослині угрупування вивчено ще слабше але відомо, що при заміні його іонами водню або розчиненні сполук трьох валентного Феруму, кореневі волоски спочатку руйнуються, а потім відмирають [6].

Отже, проблема контролю вмісту Феруму і особливо його рухомих форм є важливою. Тому метою нашої роботи було встановлення взаємозалежності між такими факторами, як кислотність ґрунту та вміст в ньому рухомих форм Феруму.

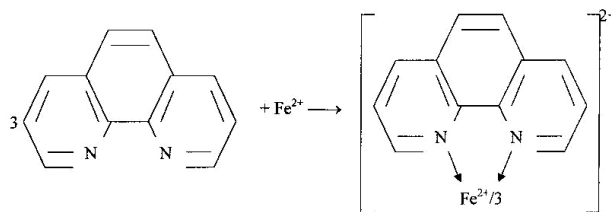
Експериментальна частина

Експериментальна робота складається із двох основних складових – це визначення різних видів кислотності ґрунтів, а також визначення у водній витяжці з ґрунту вмісту рухомих форм Феруму за методикою ГОСТ.

Ґрунти відбирались в різних районах Закарпатської області з метою охоплення максимальної кількості типів ґрунтів з різною кислотністю. Це зроблено з метою виявити загальну тенденцію зміни кислотності ґрунтів і вмісту в них рухомих форм Феруму. Також приділялася увага типу рослинності, що росте на ділянці відбору проб з метою мінімізувати вплив рослин на концентрацію Феруму. Ґрунт відбирався на території 8 районів Закарпатської області [7].

Кислотність ґрунту в залежності від її типу визначалася шляхом обробки ґрунту: - 1 М розчином хлориду калію (обмінна кислотність), 1 М розчином ацетату натрію (гідролітична кислотність) або дистильованою водою (актуальна кислотність) [8].

Іонні форми Феруму визначалися фотометрично з 1,10- фенантроліном. Іони Феруму (II) з 1,10-фенантроліном утворюють при pH 2-9 інтенсивно забарвлену у червоно-оранжевий колір комплексну сполуку, придатну для їх фотометричного визначення:



Іони Феруму (III) з цим реактивом утворюють сполуку, яка не заважає фотометричній реакції з іонами Феруму.

При аналізі ґрунтів на загальний вміст іонів Феруму (II,III), спочатку визначають за допомогою з 1,10-фенантроліну Ферум (II). Потім в окремій пробі відновлюють гідроксил аміном Ферум (III) до ступеня окислення +2 та проводять фотометричне визначення. Вміст Феруму (III) розраховують за різницею [9].

Комплексна сполука стійка у водних розчинах протягом кількох місяців. Молярний коефіцієнт світлопоглинання при 510 нм дорівнює 11000 чутливість визначення Феруму становить 0,05 мг/л витяжки [9].

Результати та їх обговорення

Таким чином після проведених аналізів ми можемо підійти до головної мети в нашій роботі: а саме, до встановлення взаємозв'язку між різними типами кислотності ґрунту та вмістом в них рухомих форм Феруму. Отримані результати показали, що практично всі ґрунти низовини Закарпаття мають кислий характер по обмінній та актуальній кислотності та нейтральний характер по гідролітичній кислотності. Дане явище можна легко пояснити тим, що в основному гідролітична кислотність залежить від інтенсивності іонно-обмінних реакцій, що проходять за участю Алюмінію, на який закарпатські ґрунти багаті. Щодо вмісту Fe, (рухомих форм), то концентрація Fe в ґрунті коливалася в межах від 478,5 до 1558,2 мг/кг.

Для зручності оцінювання закономірностей впливу кислотності ґрунтів на вміст рухомих форм Феруму, представлені графічні залежності вмісту Феруму від певного типу кислотності ґрунту (див. рис. 2.-4).

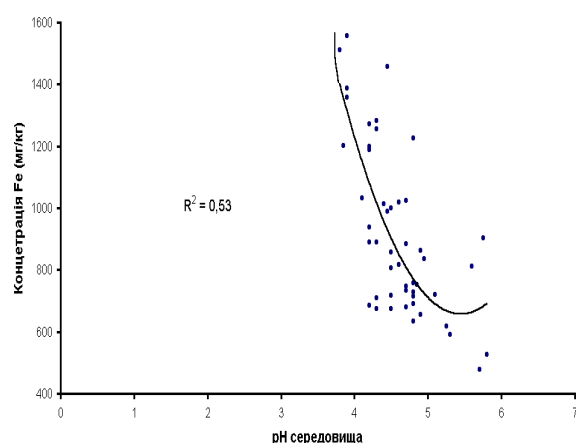


Рис. 2. Залежність вмісту рухомих форм Fe від обмінної кислотності ґрунту

Як видно з представленого рисунку практично відсутня будь-яка залежність між вмістом рухомих форм Fe та обмінною кислотністю ґрунту. Про це свідчить і коефіцієнт кореляції. Це можна пояснити тим, що нами не був врахований вміст Al^{3+} , який вносить суттєвий вклад в формування обмінної кислотності

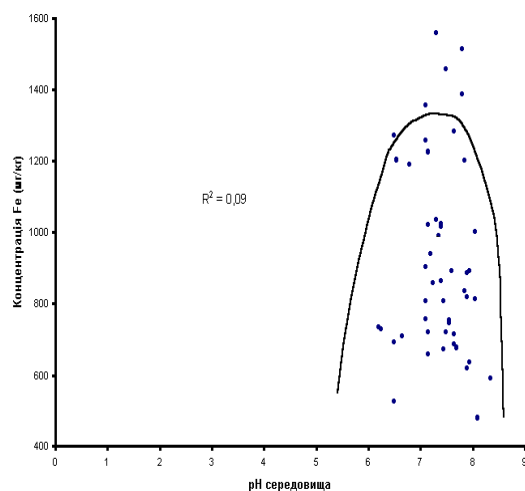


Рис. 3. Залежність вмісту рухомих форм Fe від гідролітичної кислотності ґрунту

З даних, що відображені на рис.3 видно, що немає кореляції між вмістом рухомих форм Fe та гідролітичною кислотністю ґрунту. Це пояснюється аналогічними причинами.

На рис.4 видно залежність між актуальною кислотністю та концентрацією рухомих форм Феруму. Зокрема на це

вказує і коефіцієнт кореляції, що становить $=0,76$. Причини залежності концентрації рухомих форм Феруму саме від pH середовища пояснити не важко, адже при визначенні актуальної кислотності визначення проводяться з водною витяжкою, а саме в ній і буде знаходитися водорозчинна група сполук Fe, що згідно літературних даних і є рухомими формами.

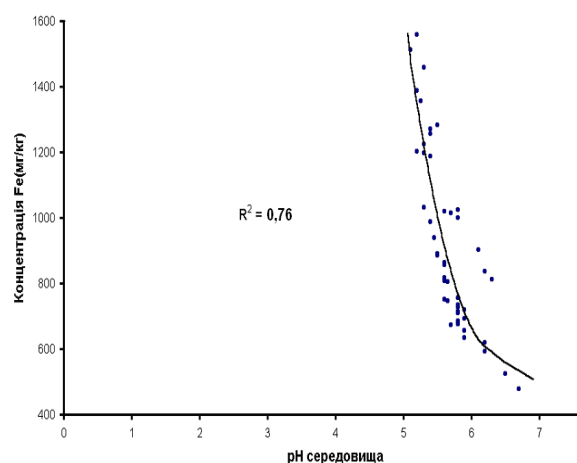


Рис. 4. Залежність вмісту рухомих форм Fe від актуальної кислотності ґрунту

Таким чином можна вивести формулу математичної залежності між кислотністю ґрунту та вмістом в ньому рухомих форм феруму:

$$y = -685,66x^3 + 12627x^2 - 77661x + 160212$$

Використовуючи цю формулу можна з непоганою точністю, на що вказує коефіцієнт кореляції, розрахувати вміст Феруму по актуальній кислотності.

Привертає увагу той факт, що навіть при незначній зміні pH лише на одиницю, розчинність сполук Феруму може зрости на порядок. Зважаючи на те, що згідно літературних джерел Ферум в типових ґрунтах низовин Закарпаття знаходиться здебільшого в не водорозчинному стані, а також те, що на південному заході Закарпаття розташована Ферум аномальна зона, пониження pH може призвести до значного зростання вмісту рухомих сполук Феруму з усіма вище описаними негативними наслідками. Тому доцільним є продовження досліджень у цьому напрямку.

На рис.5 нами співставленні експериментально одержані дані по залежності вмісту рухомих форм Феруму від актуальної

кислотності та літературними даними по залежності між розчинністю сполук Феруму (II,III) від кислотності у ґрунтах.

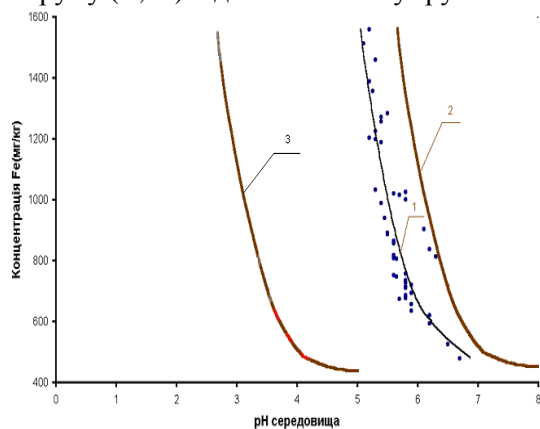


Рис. 5. Вміст рухомих форм Fe отриманого експериментально в порівнянні з теоретичною зміною розчинності сполук Феруму від рН.

де: 1 – експериментально отримані дані, 2 – теоретично розрахована зміна розчинності сполук Fe(II) від кислотності ґрунту, 3 - теоретично розрахована зміна розчинності сполук Fe(III) від кислотності ґрунту

На рис.5 чітко видно співпадання кривизни зростання розчинності рухомих форм Феруму. Існує деяке відхилення проте воно не більше 0,5 величини рН. Згідно цього графіка в ґрунтах нашої вибірки переважають рухомі форми Феруму (II), типи ґрунтів в яких переважали б Fe (III), відсутні а отже їх частка в загальному вмісті водорозчинного Феруму незначна.

Висновки

Проведено відбір проб в межах Закарпатської області, і показано, що всі ґрунти мають кислий характер а вміст Феруму коливається в широких межах. Знайдено кореляцію, щодо вмісту рухомих форм Феруму в ґрунтах та актуальною кислотністю ґрунтів. Показано, що серед розчинних форм переважають іони Fe (II).

Одержана кореляція дозволяє прогнозувати вміст Fe по величині актуальної кислотності, що важливо для рослин з високою потребою в Fe.

Література

1. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища України. 1998. -388с.
2. Ніколайчук В.І., Білик П.П. Ґрунтознавство. Ч.1. Утворення, склад, загальні властивості ґрунтів. Навчальний посібник. – Ужгород: ВАТ «Патент», 2000. -239с.
3. Орлов Д.С. Хімія почв. – Москва: «Агропромиздат», 1985. -431с
4. Зони С.В. Железо в почвах. – Москва: «Наука». -206с.
5. Лукашев К.И., Петухова Н.Н. Химические элементы в почвах. – Минск: «Наука и техника», 1970. -230с.
6. Школьник М.Я. Микроэлементы в жизни растений. – Ленинград, «Наука», 1974. -324с.
7. ГОСТ 174301-83. Почвы. Общие требования к отбору проб.
8. ГОСТ 26483-85. Почвы. Отбор проб и приготовление вытяжки.
9. ГОСТ 4011-72 Методы измерения массовой концентрации общего железа.

RESEARCH ON THE INFLUENCE OF THE ACIDITY OF SOILS ON THE CONCENTRATION IN THEM OF THE MOBILE FORMS OF IRON ON THE EXAMPLE OF THE SOILS OF THE TRANSKARPATION REGION

S.N. Sukharev, A.V. Dudco

This work deals with the problem of Ironization of the soil. The determination of acidity of the soils is defined and the determination of the concentration of Iron in the soils is defined. The influence of the acidity of the soil is explored on the mobile forms of Iron. The correlation of Iron from actual acidity is defined, that allows predicting the possible changes of this parameter.