

УДК 631.4

Ю. А. ПОЛЯКОВ, Д. Н. ИВАНОВ, Л. Н. ЗАЦЕПИНА, Л. П. ОРЛОВА**ВЛИЯНИЕ ПОГЛОЩЕННЫХ КАТИОНОВ КОБАЛЬТА И МЕДИ  
НА УДЕЛЬНУЮ ПОВЕРХНОСТЬ  
НЕКОТОРЫХ ПОЧВ И МИНЕРАЛОВ**

При насыщении образцов чернозема, дерново-подзолистой почвы, каолинита и монтмориллонита кобальтом и медью наблюдается увеличение удельной поверхности этих сорбентов в 2—3 раза при определении ее методом низкотемпературной адсорбции азота. Несмотря на то, что медь во всех случаях поглощалась в больших количествах, чем кобальт, их эффекты в отношении повышения удельной поверхности указанных сорбентов оказались весьма близкими.

В результате обмена катионов в почвах происходит изменение состава почвенного поглощающего комплекса и изменение удельной поверхности почвы, которая является одной из важных характеристик, определяющих ее адсорбционные свойства.

Опубликованные данные свидетельствуют о том, что между удельной поверхностью и емкостью обмена почв не наблюдается прямой корреляции [9, 12, 14]. Однако имеется немало данных, показывающих, что между указанными величинами существует функциональная зависимость. Отмечалось, например, что ионы K, Na, Ca, Fe, находящиеся в адсорбированном состоянии, оказывают влияние на удельную поверхность природных сорбентов [1, 4, 8].

Известно, что удельная поверхность активированных углей, содержащих медь и кобальт, увеличивается по сравнению с исходной.

В почвах медь и кобальт содержатся в микроколичествах. Однако при внесении этих элементов в почву в качестве микроудобрений их концентрация в почвенном растворе возрастает, что может вызвать изменение свойств почв. Медь и кобальт относятся к группе переходных металлов. Выполняя роль катализаторов, они оказывают в некоторых случаях влияние на ход многих реакций [7, 13].

В настоящей статье рассматриваются результаты исследований влияния поглощенных катионов меди и кобальта на удельную поверхность почв и минералов при полном насыщении этими элементами почвенного поглощающего комплекса.

Для исследования взяты образцы чернозема и дерново-подзолистой почвы, а также минералы монтмориллонит (асканит) и каолин глуховецкий. Некоторые данные о химическом и минералогическом составе этих объектов приведены в табл. 1, из которой видно, что исследованные образцы резко различаются по величине емкости обмена, а также по химическим и минералогическим свойствам. Отметим, что на тех же почвах нами ранее было проведено изучение количественных закономерностей обменной адсорбции указанных катионов [11].

В процессе исследований применяли следующую методику. Образцы сорбентов в одной серии опытов насыщали отдельно ионами меди и кобальта при использовании 0,1n растворов  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{CoCl}_2$  и при величине pH 4,0. В другой серии опытов те же сорбенты насыщали смесью ука-

Таблица 1

## Некоторые характеристики исследованных почв и минералов

Образец	Гумус, %	рН водный	Емкость поглощения, мг-экв/100 г	Содержание фракций, %	
				<0,001 мм	<0,01 мм
Каолин глуховецкий	Нет	6,3	2,0	46,9	82,5
Монтмориллонит (асканит)	»	7,8	80,0	63,9	89,8
Дерново-подзолистая почва	2,2	5,3	10,0	12,0	29,2
Чернозем	7,0	6,2	42,0	25,0	55,9

Таблица 2

## Валовое содержание Си и Со в почвах и минералах, насыщенных Си и Со и ненасыщенных

Образец	Валовое содержание в исходном образце, мг-экв/100 г		Насыщающий элемент	Валовое содержание в образце после насыщения, мг-экв/100 г		
	Си	Со		Си	Со	Си+Со
Каолин	Сл.	0,04	Си	2,85	—	2,85
			Со	—	1,55	1,55
			Си+Со	1,30	0,70	2,00
Монтмориллонит	»	Нет	Си	72,8	—	72,8
			Со	—	65,7	65,7
			Си+Со	46,4	27,3	73,7
Дерново-подзолистая	0,4	0,03	Си	9,1	—	9,1
			Со	—	8,0	8,0
			Си+Со	8,1	1,4	9,5
Чернозем	0,07	0,05	Си	40,6	—	40,6
			Со	—	38,4	38,4
			Си+Со	34,7	6,8	41,5

занных растворов при молярном соотношении в них Си и Со=1:1 и при той же величине рН.

Величина рН4 была установлена во всех вариантах опыта, для того чтобы исключить возможность выпадения гидроокисей металлов [5, 10, 15]. Гидроокись меди выпадает в осадок при рН 5,4—5,0, гидроокись кобальта выпадает при рН 7,2—8,7. Насыщение образцов проводили в динамических условиях. Смещение рН при насыщении было незначительным. Образцы обрабатывали насыщающими растворами на воронках до тех пор, пока величины рН исходного и равновесного растворов становились равными. Наличие иона Н<sup>+</sup> из-за незначительного содержания не могло оказать существенного влияния на поглощение Со и Си. После окончания насыщения избыток хлористых солей удаляли промыванием образца 70%-ным раствором этилового спирта. После насыщения образцы измельчали и просеивали через сито с отверстиями 0,1 мм. Конечное определение Си и Со во всех случаях проводили атомно-абсорбционным методом [8].

Для определения удельной поверхности образцов применяли метод газовой хроматографии [2]. В основе этого метода лежит низкотемпературная адсорбция азота.

Измерение удельной поверхности проводили при помощи хроматографа по величине площади полученного пика адсорбированного азота. Образцы минералов и почв перед определением удельной поверхности были очищены от посторонних газов путем нагревания в токе азота при температуре 100° в течение 2 час. Анализ проводили в 2 повторностях. Погрешность определения не превышала 5%.

Таблица 3

Поглощение катионов из растворов, в которых молярное соотношение  $\text{Cu}:\text{Co}=1$ 

Образец	Поглощение элементов, мг. экв./100 г			Поглощено в % от общего содержания		
	Cu	Co	Cu+Co	Cu	Co	Cu:Co
Монтмориллонит (Cu+Co)	46,4	27,3	73,7	64,0	36,0	1,8
Каолин (Cu+Co)	1,3	0,7	2,0	65,0	35,0	1,9
Дерново-подзолистая (Cu+Co)	8,36	1,37	9,73	86,0	14,0	6,1
Чернозем (Cu+Co)	37,0	9,50	46,50	79,6	20,4	3,9

Таблица 4

Влияние поглощенных катионов кобальта и меди на величину удельной поверхности почв и глинистых минералов

Образец	Удельная поверх- ность, м <sup>2</sup> /г	Изменение удельной поверхности	
		м <sup>2</sup> /г	%
Каолин исходный	4,25	—	100
» + Cu	8,20	3,95	195
» + Co	8,70	4,45	204
» + (Cu+Co)	8,00	3,75	190
Монтмориллонит исходный	40,8	—	100
» + Cu	70,0	29,2	171
» + Co	68,2	27,4	167
» + (Cu+Co)	73,5	32,7	180
Дерново-подзолистая исходная	2,47	—	100
» + Cu	3,04	0,57	120
» + Co	3,24	0,77	130
» + (Cu+Co)	2,84	0,37	115
Чернозем исходный	3,02	—	100
» + Cu	6,20	3,18	207
» + Co	6,40	3,38	210
» + (Cu+Co)	9,40	6,38	310
CuSO <sub>4</sub>	1,74	Не опр.	
CuCl <sub>2</sub>	2,74	»	
CoSO <sub>4</sub>	8,4	»	
CuCl <sub>2</sub>	2,5	»	

Из данных табл. 2 видно, что исследованные образцы, как уже отмечалось, различаются по величине емкости поглощения. В большинстве случаев поглощение меди превосходит поглощение кобальта. Особенно это хорошо видно в тех вариантах опыта, где образцы насыщали парой катионов. Полученные данные показывают (табл. 3), что минералы поглощали медь в 2 раза больше, чем кобальт, чернозем — в 4 раза, дерново-подзолистая почва — в 6 раз. При использовании в качестве раствора-вытеснителя 0,1n HCl в опытах с почвами и каолином большая часть поглощенных катионов меди и кобальта (90—95%) переходит в первую порцию фильтрата. В опытах с монтмориллонитом в первую порцию фильтрата переходит относительно меньшее количество кобальта и меди (около 60%). Полученные данные позволяют сделать вывод, что медь и кобальт образуют связи различной прочности с исследуемыми образцами. Медь дает более прочные связи с каолином и почвами, чем кобальт. По шкале Полинга [6] относительная электроотрицательность меди больше, чем у кобальта (1,9 и 1,8 соответственно), что способствует образованию более прочных связей меди по сравнению с кобальтом. Обменная емкость и удельная поверхность монтмориллонита больше, чем каолина и почв, поэтому медь и кобальт поглощаются монтмориллонитом в больших количествах и более прочно.

Из табл. 4 видно, что при замене катионов, находящихся в обменном состоянии в почвах и минералах, на катионы кобальта и меди удельная поверхность всех образцов увеличивается. Особенно большое увеличение удельной поверхности наблюдается в опыте с черноземом. При насыщении же образцов чернозема парой указанных катионов удельная

Таблица 5  
Сравнение величин удельной поверхности образца чернозема

Образец	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	
	без очистки поверхности	с очистки поверхности
Чернозем исходный	1,76	3,02
» + Cu	3,17	6,20
» + Co	2,92	6,40

поверхность увеличивается примерно в 3 раза. На образце дерново-подзолистой почвы увеличения удельной поверхности не наблюдалось. Для того чтобы установить, не являются ли ионы Cu и Co центрами химической адсорбции азота, определяли удельную поверхность солей меди и кобальта. Полученные данные показали, что ионы Cu и Co не связывают химически азот при данных условиях опыта. Величина удельной поверхности солей кобальта и меди меньше удельной поверх-

ности монтмориллонита, насыщенного этими катионами. Другие природные объекты, насыщенные кобальтом и медью, имели близкие значения к тем, которые были установлены для солей этих катионов.

Для того чтобы установить, сохраняется ли полученная зависимость удельной поверхности почв от обменных катионов при наличии воды и посторонних газов, нами была определена удельная поверхность образцов исходного чернозема и чернозема, насыщенного кобальтом и медью, без предварительной очистки образцов от указанных компонентов. Данные табл. 5 свидетельствуют о том, что удельная поверхность образцов без очистки примерно в 2 раза меньше удельной поверхности, определенной после предварительной очистки. Полученные данные показывают, что вследствие эластичности структуры глинистых минералов, входящих в состав почвы, изменения ее удельной поверхности в зависимости от обменных катионов могут быть очень существенными. Значительные различия в численных значениях удельной поверхности образцов почв, насыщенных ионами Cu и Co и ненасыщенных, свидетельствуют о том, что изучаемые образцы почв резко отличаются по своей способности сорбировать молекулы азота.

Объяснить это различие в данный момент весьма трудно. Возможно, что процессы насыщения образцов почв ионами Co и Cu сопровождались изменением не только состава поглощенных катионов, но и структуры этих образцов, что могло проявляться в существенном изменении их пористости, дисперсности, а также и других свойств почв, функционально связанных с удельной поверхностью.

### Выводы

1. Удельная поверхность образцов курского чернозема, дерново-подзолистой почвы, каолина и монтмориллонита, определенная методом низкотемпературной адсорбции азота, увеличивается при насыщении их медью и кобальтом.

2. При насыщении изучаемых образцов медь во всех случаях поглощается в больших количествах, чем кобальт, однако удельная поверхность образцов, насыщенных этими катионами, увеличивается одинаково.

3. По величине относительного увеличения удельной поверхности при насыщении медью и кобальтом или парой этих катионов образцы располагаются в ряд: чернозем > монтмориллонит > каолин > дерново-подзолистая почва.

## Литература

1. Адсорбенты, их получение и свойства. «Наука», 1971.
2. Березкина Л. Г., Эльтекова Н. А. Определение удельной поверхности твердых материалов хроматографическим методом. Т. НИУИФ, вып. 3, 1967.
3. Бехар А. Зависимость между минералогическим составом илистой фракции и удельной поверхностью, емкостью поглощения и гигроскопичностью почв. Почвоведение, 1973, № 6.
4. Злочевская Р. И., Ильинская Г. Г., Куприна Г. А., Осипов В. И., Скоблинская М. М., Чеховских М. М. Особенности строения, состава и физико-химических свойств монокристаллических образцов каолинитовой и монтмориллонитовой глин. В сб.: Связанная вода в дисперсных системах, вып. 2. Изд. МГУ, 1972.
5. Карнаухов А. И., Ткаченко В. М. Влияние комплексобразования на поглощение меди почвами. Агрохимия, 1975, № 3.
6. Кемпбел Д. Современная общая химия, т. 1. «Мир», 1975.
7. Коломников И. С., Куколев В. П., Вольпин М. Е. Перенос водорода от органических соединений, катализуемых комплексами переходных металлов. Успехи химии, т. 43, вып. 5, 1974.
8. Красильников К. Г., Скоблинская Н. Н. Сорбция воды и набухание монтмориллонита. В сб.: Связанная вода в дисперсных системах, вып. 2. Изд. МГУ, 1972.
9. Минкин М. Б., Онуфриев А. Ф., Остриков М. С., Буравчик Н. И. К вопросу об определении удельной поверхности почв. Сб. научных работ Донского СХИ, т. 7, вып. 2, 1972.
10. Орлова Л. П., Иванов Д. Н. Десорбция катионов меди и кобальта из чернозема и дерново-подзолистой почвы. Почвоведение, 1974, № 2.
11. Орлова Л. П., Иванов Д. Н. Количественные закономерности обменной адсорбции катионов  $\text{Cu}-\text{Co}$ ,  $\text{Cu}-\text{Mg}$ ,  $\text{Co}-\text{Mg}$  на черноземе и дерново-подзолистой почве. Почвоведение, 1976, № 2.
12. Фарук Гуинди Мавад. Сорбция цинка и марганца минералами и почвами. Автореф. дис., М., 1975.
13. Шилов А. Е. Фиксация азота в растворах в присутствии комплексов переходных металлов. Успехи химии, т. 43, вып. 5, 1974.
14. Baver L. D. Soil physics 3 ed. N. Y., London, J. W., Ley and Sons, 1956.
15. Kishk Fawzy M., Hassan M. N. Sorption and desorption of copper by and from clay minerals. Plant and Soil, v. 39, № 3, 1973.

Почвенный институт  
им. В. В. Докучаева

Дата поступления  
23.III.1977 г.

---

Уч. А. POLYAKOV, D. N. IVANOV, L. N. ZATSEPINA, L. P. ORLOVA

### EFFECT OF ADSORBED COBALT AND CUPRUM CATIONS ON SPECIFIC SURFACE OF SOME SOILS AND MINERALS

Saturation of chernozem, soddy-podzolic soil, kaolinite and montmorillonite samples with cobalt and cuprum resulted in an increase of their specific surface, when the latter was determined by the method of low temperature nitrogen adsorption.

---