

*На правах рукописи*

**ТУТОВА Ольга Алексеевна**

**СОРБЦИЯ МОЛИБДЕНА  
ГЕТЕРОГЕННЫМИ СИСТЕМАМИ  
НА ПРИМЕРЕ СЕРЫХ ЛЕСНЫХ ПОЧВ  
ЦЕНТРАЛЬНОГО ЧЕРНОЗЕМЬЯ**

02.00.04 – физическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
**диссертации на соискание ученой степени**  
**кандидата химических наук**

Работа выполнена на кафедре химии Курской государственной сельскохозяйственной академии им. профессора И.И. Иванова

Научный руководитель: заслуженный работник высшей школы РФ,  
действительный член академии РАЕН,  
доктор химических наук,  
профессор  
**Жукова Людмила Алексеевна**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Ниязи Фарух Фатехович**  
  
кандидат химических наук,  
**Переверзева Юлия Леонидовна**

Ведущая организация – Курский государственный медицинский университет

Защита состоится «\_\_»\_\_\_\_\_2006 г. в «\_\_» часов на заседании диссертационного совета К 212.105.02 при Курском государственном техническом университете по адресу: 305040, г.Курск, ул. 50 лет Октября, 94. КГТУ

Отзывы на автореферат просим присылать в 2-х экземплярах по адресу: 305040, г.Курск, ул. 50 лет Октября, 94. КГТУ на имя ученого секретаря диссертационного совета.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Курского государственного технического университета.

Автореферат разослан «\_\_»\_\_\_\_\_2006 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета **Т.Н. Кудрявцева**  
**ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ.** Физическая химия как одна из фундаментальных наук постоянно расширяет область научных знаний в проблеме исследования закономерностей распределения микроколичеств ионов тяжелых металлов в гетерогенных системах с применением высокочувствительных методов анализа. Современный уровень состояния науки характеризуется достаточно глубоким и полным изучением сорбтивных качеств однокомпонентных адсорбентов (активированный уголь, силикагель, кремнезем, порошки металлов и их оксидов, цеолиты), а также ионообменных смол. Следующий этап развития в данном направлении – исследование закономерностей гетерогенного распределения микроколи-

честв ионов в сложных комплексных системах, в которых твердая фаза многокомпонентна, а, следовательно, обладает крайне неоднородной поверхностью раздела. Для этой цели эффективно применение природных гетерогенных систем – почв, характеризующихся специфическим химическим составом. Почвы состоят как из неорганических (кремнезем, полуметаллические оксиды железа и алюминия, карбонаты, фосфаты, нитраты, силикаты и т.д.) и органических соединений (гуминовые и фульвокислоты, гуматы), так и образуемых ими комплексных структур (почвенный поглощающий комплекс). Все эти компоненты способны принимать участие в сорбции микроколичеств ионов металлов, причем, или в качестве адсорбента (если соединение нерастворимо и входит в состав твердой фазы почвы), или в качестве адсорбата (если соединение подвижно и переходит в почвенный раствор), вступая в антагонистические или синергетические отношения с ионами исследуемых веществ.

В связи с этим актуальной и закономерной является необходимость организации не только почвенно-геохимического мониторинга количественной обеспеченности почв данным элементом, но и физико-химического, позволяющего установить формы нахождения молибдена в почвенных системах. Таким образом, закономерности межфазного распределения молибдена в природных гетерогенных системах – почвах, имеют важное научное и прикладное значение в физической химии, а также в экологии, геохимии, агрохимии и сельском хозяйстве. Именно они определяют миграционные характеристики данного элемента в педосферах и биосфере в целом, а также доступность молибдена растениям и перераспределение элемента в экологических цепях.

Данная диссертационная работа посвящена проблеме установления основных закономерностей распределения микроколичеств молибдена (VI) в природных гетерогенных системах (серых лесных почвах). Бифункциональность вызывает постоянный интерес к изучаемому элементу, способному в больших концентрациях выступать в роли тяжелого металла, оказывающего токсическое, канцерогенное и мутагенное воздействие на живые организмы, а в малых количествах, являющемуся микроэлементом, необходимым растениям и животным.

СВЯЗЬ РАБОТЫ С НАУЧНЫМИ ПРОГРАММАМИ. Диссертационная работа выполнена по программе НИР Курской ГСХА (№ государственной регистрации 01.9.70000668) в рамках научного направления 10.04 «Тяжелые металлы» (ТМ).

ЦЕЛЬ РАБОТЫ. Изучить физико-химические закономерности гетерогенного распределения микроколичеств молибдена (VI) в природных полидисперсных системах (на примере серых лесных почв Центрального Черноземья). Оценить возможность проведения физико-химического экологического мониторинга.

#### ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ:

1. Изучить физико-химические свойства природных гетерогенных систем на основе общего анализа серой лесной почвы Железнодорожного района Курской области: содержание физического песка и физической глины (гранулометрический состав), плотность твердой фазы почвы, содержание гигроскопической воды, pH водной и солевой вытяжек, гидролитическая кислотность, содержание перегноя, обменных катионов кальция и магния, количество алюминия и железа (II) и (III), содержание валового оксида кремния (IV), подвижного фосфора, легкогидролизуемого азота и обменного калия;

2. По результатам исследования физико-химических свойств природных полидисперсных систем оценить степень обеспеченности серых лесных почв валовым и подвижным молибденом;

3. Установить коэффициенты корреляции и коэффициенты регрессии между количественным содержанием подвижного молибдена и соотношением масс компонентов в сложных гетерогенных системах, а также другими физико-химическими параметрами почв;

4. Изучить влияние физико-химических параметров комплексных гетерогенных систем на сорбтивные качества молибдена (VI) и соотношения масс микрокомпонента в твердой фазе и почвенном растворе;

5. Установить в исследуемых природных полидисперсных системах формы ионного состояния и содержания молибдена;

6. Изучить закономерности межфазного распределения ионов молибдена (VI) в гетерогенных системах, на примере серых лесных почв, с учетом современного состояния теории статистики и динамики сорбции;

7. Экспериментально определить оптимальные значения pH сорбции, оптимальное время установления динамического равновесия сорбции.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА РАБОТЫ заключается:

- в физико-химическом изучении и описании основных закономерностей распределения ионов молибдена (VI) в природных гетерогенных системах;

- в количественной характеристике сорбтивных качеств ионов молибдена (VI), на основе расчета коэффициентов сорбции ионов данного элемента серыми лесными почвами;

- в экспериментальном получении изотерм сорбции ионов молибдена (VI) природными гетерогенными полидисперсными системами – серыми лесными почвами;

- в выявлении закономерностей кинетики сорбции ионов молибдена (VI) и определении оптимального времени установления динамического равновесия, а также  $pH_{\text{опт}}$  сорбции;

- в установлении значений коэффициентов корреляции и регрессии между количественным содержанием подвижной формы молибдена и физико-химическими свойствами природных гетерогенных систем, являющихся следствием естественного межфазного распределения ионов микрокомпонента.

НАУЧНАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ состоит в том, что: полученные результаты исследований позволяют расширить научную базу знаний в области закономерностей межфазного распределения микроколичеств ионов молибдена (VI) в статических и кинетических условиях в природных гетерогенных системах. Материалы диссертационной работы внедрены в педагогическую практику кафедры неорганической и аналитической химии Курской государственной сельскохозяйственной академии им. проф. И.И. Иванова. Результаты исследований включены в лекционный курс при рассмотрении темы «Химия элементов». Установленные кинетические и статические закономерности сорбции молибдена (VI) в зависимости от значений pH и соотношения масс компонентов предоставляют возможность прогнозировать форму нахождения ионов элемента в почвах, а, следовательно, регулировать степень доступности элемента растениям. Разработанные элементы научной базы формируют основу дифференцированной системы агротехники и мелиоративных мероприятий.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ. В работе применен современный кинетический метод исследования, сопровождающийся отбором и анализом аликвот надосадочного раствора. При проведении входного контроля установлены фоновые значения концентрации молибдена (VI) и величин  $pH_{H_2O}$  надосадочного раствора модельных гетерогенных систем. В исследовании применялось спектрофотометрическое определение молибденороданидного комплекса по методике Ю.И. Добрицкой, потенциометрия, а также химические методы количественного анализа.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы развития сельского хозяйства Центрального Черноземья» (Курск, 2004г.), Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы развития сельского хозяйства Центрального Черно-

земья» (Курск, 2005г.), Всероссийской научно-практической конференции «Проблемы развития аграрного сектора региона» (Курск, 2006 г.).

ПУБЛИКАЦИИ. По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 2 отчета по плану НИР КГСХА, раздел 10.4 «Тяжелые металлы». Полученные результаты и разработанные подходы использованы в методических разработках к лекциям и лабораторным работам по теме «Химия элементов».

ОБЪЕМ И СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ. Работа изложена на 170 страницах основного текста и 14 страницах приложения, состоит из 4 глав, содержит 57 рисунков, 12 таблиц, список литературы включает 176 источников.

НА ЗАЩИТУ ВЫНОСЯТСЯ следующие положения:

- количественная оценка влияния физико-химических свойств природных полидисперсных систем на естественное гетерогенное распределение микроколичеств молибдена в почвах;

- результаты экспериментального исследования закономерностей межфазного распределения ионов молибдена (VI) в комплексных природных гетерогенных системах – серых лесных почвах;

- выявленные зависимости величин, характеризующих сорбтивные качества ионов молибдена (VI), от концентрации микрокомпонента и значений pH раствора;

- экспериментально установленные оптимальные условия сорбции ионов молибдена (VI) в природных гетерогенных системах.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА. Диссертантом выполнен весь объем экспериментальных исследований, проведены необходимые расчеты, обработка результатов и их анализ, сформулированы общие положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

В главе 1 (обзор литературы) рассматриваются основные типы гетерогенного распределения микроколичеств вещества, обсуждается значение исследований распределения микроколичеств в гетерогенных системах для физической химии, почвоведения и агрохимии, излагаются предпосылки и обоснование постановки исследования соосаждения микроколичеств молибдена. Приведена краткая характеристика представлений о механизме и закономерностях кинетики сорбции и соосаждения; подробно рассмотрены вопросы статистики соосаждения. Рассматривается механизм ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами, закономерности поступления и накопления тяжелых металлов почвами, фоновые содержания валовых форм тяжелых металлов в серых лесных почвах. Приводится характеристика исследуемого химического элемента - молибдена, свойства и поведение молибдена в водном растворе, поведение молибдена в почвенных системах его геохимическое распределение в серых лесных почвах климатических условий Центрального Черноземья. Обосновываются предпосылки (необходимость) и значение проведения эксперимента, роль изучаемого элемента в растительном и животном организме. Описываются формы существования металлов в почвах и почвенных растворах, основные механизмы и типы перераспределения микроколичеств веществ в гетерогенных системах, закономерности молекулярной и ионной адсорбции.

В главе 2 рассматриваются общие моменты постановки кинетических и статических исследований.

Для глубокого физико-химического изучения гетерогенного распределения ионов молибдена между раствором и осадком нами были взяты пробы природных гетерогенных сис-

тем серых лесных почв Железногорского района Центрального Черноземья согласно принятым нормам и определенной территориальной схеме (рис. 1).

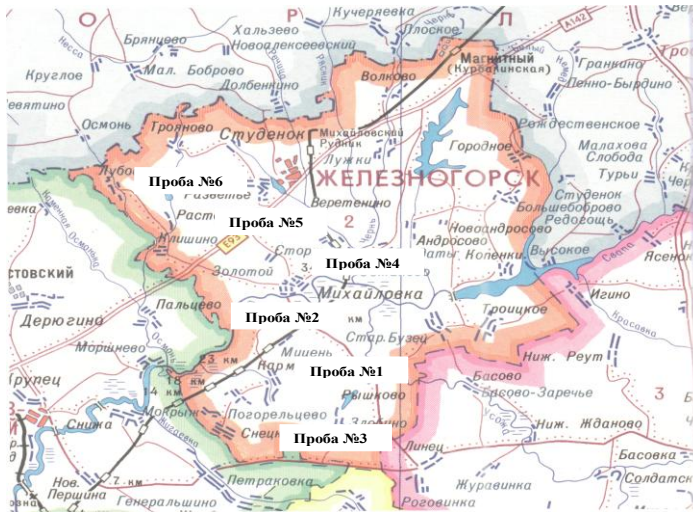


Рис. 1

Варианты эксперимента были рассчитаны и составлены согласно лабораторно-экспериментальной модели по следующей схеме:

№ п/п	Вариант эксперимента	№ и место отбора проб					
		Проба №1 с. Рышково	Проба №2 с. Заречье	Проба №3 с. Линец	Проба №4 с. Михайловка	Проба №5 с. Грома-шовка	Проба №6 с. Жданово
1	$C_{Mo(VI)} < ПДК_v$ на 15%	<u>32,4*</u> 67,6**	59,0	42,1	64,6	67,8	84,7
2	$C_{Mo(VI)} < ПДК_v$ на 10%	<u>37,4</u> 62,6	<u>64,0</u> 36,0	<u>47,1</u> 52,9	<u>69,6</u> 30,4	<u>72,8</u> 27,2	<u>89,7</u> 10,3
3	$C_{Mo(VI)} < ПДК_v$ на 5%	<u>42,4</u> 57,6	<u>69,0</u> 31,0	<u>52,1</u> 47,9	<u>74,6</u> 25,4	<u>77,8</u> 22,2	<u>94,7</u> 5,3
4	$C_{Mo(VI)} = ПДК_v$	<u>47,4</u> 52,6	<u>74,0</u> 26,0	<u>57,1</u> 42,9	<u>79,6</u> 20,4	<u>82,8</u> 17,2	<u>66,5***</u> 33,5
5	$C_{Mo(VI)} > ПДК_v$ на 5%	<u>52,4</u> 47,6	<u>79,0</u> 21,0	<u>62,1</u> 37,9	<u>84,6</u> 15,4	<u>87,8</u> 12,2	<u>71,5</u> 28,5

№ п/п	Вариант эксперимента	№ и место отбора проб					
		Проба №1 с. Рышково	Проба №2 с. Заречье	Проба №3 с. Линец	Проба №4 с. Михайловка	Проба №5 с. Грома-шовка	Проба №6 с. Жданово
6	$C_{Mo(VI)} > ДК_v$	<u>57,4</u>	<u>84,0</u>	<u>67,1</u>	<u>89,6</u>	<u>92,8</u>	<u>76,5</u>
	на 10%	42,6	16,0	32,9	10,4	7,2	23,5
7	$C_{Mo(VI)} > ПДК_v$	<u>62,4</u>	<u>89,0</u>	<u>72,1</u>	<u>94,6</u>	<u>97,8</u>	<u>81,5</u>
	на 15%	37,6	11,0	27,9	5,4	2,2	18,5
Фоновое содержание		5,26	2,6	4,29	2,64	4,72	3,1
валового Мо, мг/кг							

\* - объем рабочего стандартного раствора молибдена (VI) с концентрацией 0,002 мг/мл, в мл;

\*\* - объем дистиллированной воды, мл;

\*\*\* - объем рабочего стандартного молибдена (VI) с концентрацией 0,006 мг/мл, в мл;

ПДК<sub>v</sub> – предельно допустимая концентрация валового молибдена, равная 10 мг/кг почвы.

С целью изучения закономерностей кинетики гетерогенного распределения ионов молибдена (VI), выяснения зависимости коэффициентов сорбции от значений pH, а также оптимального времени установления динамического сорбционного равновесия, первоначально поставлен кинетический модельный эксперимент. Для исследований применялись модельные природные гетерогенные системы, включающие твердую фазу – навеска серой лесной почвы каждого образца в воздушно-сухом состоянии и жидкую фазу – надосадочный раствор, получаемый на основе рабочего стандартного раствора молибдена (VI) и дистиллированной воды. Количественные соотношения коллектора и надосадочного раствора установлены по образцу приготовления стандартных почвенных вытяжек, рекомендуемых при агрохимических анализах (20 г:50 мл). Кинетический и статический эксперименты по изучению величины и характера сорбции проведены методом «введено-определено» в природных гетерогенных системах.

Моделирование жидкой фазы включало внесение в систему рабочего стандартного раствора молибдена (VI) с концентрацией 0,002 мг/мл. Предварительно определяли фоновые значения pH почвенных растворов и содержания подвижного молибдена. На основе полученных данных рассчитывали предполагаемую концентрацию молибдена в надосадочном растворе.

С момента начала кинетического эксперимента через определенные промежутки времени производим отбор аликвоты надосадочного раствора, которую центрифугировали в течение 10 мин (8000 об/сек). Определение pH и содержания молибдена в отобранных растворах проводили по ранее описанным спектрофотометрическим методикам. В целом проведено 6 серий экспериментов – по количеству исследуемых проб серых лесных почв Железногорского района, в трехкратной повторности. Во всех модельных гетерогенных системах поддерживалась, по возможности, одинаковая температура надосадочного раствора, равная 21-22<sup>0</sup>С. Воздействие условий окружающей среды было сведено к минимуму благодаря достаточно быстрому режиму проведения определений.

Первоначальная постановка кинетического эксперимента предоставила возможность выяснить оптимальное время установления динамического сорбционного равновесия. Поэтому для изучения величины и характера адсорбции в статических условиях готовые экспериментальные модели природных полидисперсных систем выдерживались в течение двух суток. Это время наиболее вероятного установления сорбционного равновесия. Исследования закономерностей статической сорбции проводились в 6 сериях экспериментов и 7 вариантах при четырехкратной повторности.

В данной работе применялись методы корреляционного и регрессионного анализа для установления функциональных связей между характером гетерогенного распределения ионов молибдена в природных полидисперсных системах при естественных условиях и физико-химическим составом серых лесных почв. По общепринятым формулам рассчитаны коэффициенты корреляции ( $r$ ) и регрессии ( $b_{yx}$ ), коэффициенты детерминации ( $d_{yx}$ ), стандартная ошибка коэффициента корреляции ( $S_r$ ) и ошибка коэффициента регрессии ( $S_b$ ).

При расчетах величины адсорбции, коэффициента распределения коэффициента сорбции в работе использованы следующие основные формулы:

$$a = (C_0 - C) V / m, \text{ где}$$

$C_0$  – исходная концентрация адсорбата, моль/л;

$C$  – равновесная концентрация адсорбата, моль/л;

$V$  – объем раствора адсорбата, из которого происходит адсорбция, л;

$m$  – масса адсорбента, кг;

$a$  – адсорбция, моль/кг;

Уравнение Н.А. Шилова  $K_{ш} = C_1 \omega / C_2$ , где

$\omega$  – постоянная, зависящая от природы и температуры системы;

$K_{ш}$  – коэффициент распределения Н.А. Шилова;

$C_1$  – концентрация хрома в надосадочном растворе, мг/мл;

$C_2$  – концентрация хрома в осадке (разность между предполагаемой концентрацией и концентрацией надосадочного раствора по отношению к фоновому раствору), мг/мл;

Уравнение В.Г. Хлопина  $K_d = S / C$ , где

$S$  – концентрация микрокомпонента в твердой фазе (сорбенте) в единицах массы сорбируемого вещества на единицу массы сорбента, мг/кг;

$C$  – концентрация микрокомпонента (молибдена) в растворе, мг/л;

$K_d$  – коэффициент сорбции.

Корректное применение  $K_{ш}$  и  $K_d$  для описания ионообменных процессов в природных системах затруднено. В практике используются упрощенные варианты и модели, базирующиеся, зачастую, на субъективных литературных представлениях о природе этих процессов. Наиболее универсальной считается модель по уравнению Н.А. Шилова и В.Г. Хлопина.

Также в главе 2 описана методика спектрофотометрических измерений. Дано описание методики определения валового содержания молибдена фотоколориметрическим роданидным методом в модификации Ю.И. Добрицкой, описание методики определения молибдена в надосадочном растворе. Изложены известные методики физических и химических анализов почвы.

Обработка экспериментальных данных, расчеты, построение функциональных графических моделей, позволяющих оценить изменения в концентрациях подвижных соединений молибдена как тяжелого металла под воздействием ряда физико-химических факторов почв, выполнены с помощью программного обеспечения Excel 2000, StatSoft Statistica v6.0 и Mathcad 2001i Professional.



**В главе 3** рассматриваются и обсуждаются результаты исследований, приводятся фоновые значения природной гетерогенной системы, необходимой для проведения модельного эксперимента (табл. 1).

Исследования серых лесных почв позволили установить пределы варьирования содержания валового молибдена – 3,1 – 5,26 мг/кг почвы, при среднем значении 3,8 мг/кг (табл. 2). Широкий диапазон колебаний полученных результатов свидетельствует о значительной неоднородности почвенного покрова Железногорского района. Среднее содержание молибдена превышает кларк по А.П. Виноградову, составляющий 2,6 мг/кг почвы, но находится в пределах значения ПДК, равного 10 мг/кг. Если за фоновое количество молибдена в почвах Курской области принять 1 мг/кг, то есть его содержание, установленное в Курском черноземе

Таблица 1

№ и место отбора пробы	Проба №1. с.Рышково	Проба №2. с.Заречье	Проба №3. с.Линец	Проба №4. с.Михайловка	Проба №5. с.Громашовка	Проба №6. с.Жданово
Плотность твердой фазы почвы *	2,57	2,58	2,56	2,69	2,52	2,60
Содержание гигроскопической воды, %	3,03	3,28	3,70	4,28	1,83	2,40
Содержание физической глины (частицы < 0,01мм), %	24,29	22,20	26,92	33,66	19,56	40,58
Содержание физического песка (частицы > 0,01мм), %	75,71	77,80	73,08	66,34	80,44	59,42
Разновидность почвы по механическому (гранулометрическому) составу**	суглинок легкий	суглинок легкий	суглинок легкий	суглинок средний	супесь	суглинок средний

\* - безразмерная величина, т.к. плотностью твердой фазы является отношение массы твердой фазы сухой почвы к массе равного объема воды при 4<sup>0</sup>С;

\*\* - в соответствии с классификацией Н.А. Качинского.

стандартного образца, то его концентрация в пробе №1 (с.Рышково), пробе №3 (с.Линец), пробе №5 (с.Громашовка) и пробе №6 (с.Жданово) превышает фоновое значение в 5,26, 4,29, 4,72 и 3,1 раз соответственно. Содержание молибдена в почвах, превышающее фон в три и более раз рассматривается как аномальная.

Наблюдаемая высокая степень обеспеченности почв валовым молибденом обусловлена значительным количеством элемента в почвообразующих породах, гранулометрическим составом, величинами рН среды, содержанием гумуса и другими факторами. Однако решающее влияние оказывают геологические особенности данной территории. Залежи железных кварцитов и руд являются комплексными месторождениями по наличию в них геохимических аномалий молибдена и других элементов (золота, серебра, урана, германия, тантала, циркония, никеля, марганца, свинца, цинка, меди, вольфрама, сурьмы, фосфора, серы,

бора, алюминия, и др.) в количествах от 4 -10 до 100 – 250 кларков концентрации. Разрушение и растворение комплексных минералов приводит к обогащению почв соединениями изучаемого элемента. Аномальное

Таблица 2

Химический состав серых лесных почв Железногорского района  
Курской области

№ и место отбора пробы	Проба №1. с.Рышково	Проба №2. с.Заречье	Проба №3. с.Линец	Проба №4. с.Михайловка	Проба №5. с.Громашовка	Проба № 6. с.Жданово		
$pH_{H_2O}$	7,57	6,04	6,36	7,29	6,00	7,11		
$pH_{KCl}$	7,24	5,96	6,14	7,03	5,96	6,91		
Nг, мг-экв/100г почвы	1,61	24,13	19,64	2,94	24,42	2,06		
Содержание перегноя, %	3,19	3,84	3,64	2,53	3,40	3,47		
Обменные катионы, мг-экв / 100г почвы	$\Sigma(Ca^{2+}$ и $Mg^{2+})$							
	3,57	24,98	26,76	16,98	15,79	20,88		
	$Ca^{2+}$	3,28	22,11	22,65	11,25	12,08	16,37	
	$Mg^{2+}$	0,29	2,87	4,11	5,73	3,71	4,51	
Содержание SiO <sub>2</sub> , %	78,4	79,15	78,77	83,44	85,34	80,69		
Содержание Al, г/кг почвы	37,5	43,43	30,62	28,22	29,04	32,29		
Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	7,32	8,2	5,78	5,33	5,48	6,11		
Содержание Fe	$\Sigma(Fe^{2+}$ и $Fe^{3+})$	мг/кг	13,4	14,48	15,57	11,76	9,68	13,33
		%	1,34	1,45	1,56	1,18	0,97	1,33
	$Fe^{3+}$	мг/кг	1,06	1,21	1,22	0,86	0,66	0,87
		%	0,11	0,12	0,12	0,09	0,07	0,09
	$Fe^{2+}$	мг/кг	12,34	13,27	14,35	10,9	9,02	12,46
		%	1,23	1,33	1,44	1,09	0,9	1,24
N, мг/кг	98	125	108	69	102	120		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/кг	149	275	225	267	313	570		
K <sub>2</sub> O, мг/кг	70	140	140	65	60	110		
Содержание Mo <sup>*</sup> , мг/кг	0,58	1,4	1,25	2,45	4,35	1,6		
Содержание Mo <sup>**</sup> , мг/кг	5,26	2,6	4,29	2,64	4,72	3,1		

\* - содержание подвижного молибдена в оксалатной почвенной вытяжке, мг/кг;

\*\* - содержание валового молибдена в почве, мг/кг.

количество молибдена можно, также, объяснить его способностью к биогенному накоплению в перегнойно-аккумулятивном горизонте. Нормативы содержания молибдена принятые за рубежом и ПДК, установленные разными авторами могут отличаться, т.к. исследователи используют для их разработки неодинаковые принципы оценки потенциальной опасности ТМ.

Шестивалентный молибден склонен к полимеризации, поэтому при его концентрации выше  $10 \cdot 10^{-4}$  моль/л в растворе появляются полимерные формы. Исследуемые серые лесные почвы характеризуются более низкими концентрациями, следовательно, весь молибден, входящий в состав почвенного раствора, представлен мономерными формами молибденовой кислоты (табл. 2). В таких разбавленных растворах при pH 4,5 – 5 и выше преобладает ионная форма  $MoO_4^{2-}$ , при pH 4,5 – 3 доминирует  $HMoO_4^-$  - ионы, при pH 3 – 2,2 увеличивается со-

держание недиссоциированной молибденовой кислоты  $H_2MoO_4$ . Катионная форма  $HMoO_3^+$  появляется при pH 3, а молибден-ион  $MoO_4^{2-}$  при pH 2,2. Самое низкое значение pH изучаемых серых лесных почв составляет 5,96. Подвижный молибден в данных условиях представлен  $MoO_4^{2-}$  - ионом. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о недостатке подвижного молибдена в серых лесных почвах с.Рышково, с.Заречье и с.Линец. В пределах нормы находится концентрация элемента в почвах с.Михайловка и с.Жданово, а избыточное содержание отмечается в с.Громашовка. Широкий диапазон колебаний концентрации молибдена, а главное – ее значительное отклонение от нормы в четырех населенных пунктах из шести обследованных, требуют проведения систематического физико-химического мониторинга содержания подвижных соединений элемента в пахотных почвах Железнодорожного района. По содержанию гумуса изучаемые почвы можно классифицировать как светло-серые и серые лесные. Результаты корреляционного и регрессионного анализа (табл. 3) свидетельствуют о различной силе корреляционных связей.

Таблица 3

Показатели корреляционных зависимостей содержания подвижного молибдена (Y), [мг/кг], от физико-химических параметров состава серых лесных почв (X)

X	г	$d_{yx}$ , %	$b_{yx}$ , мг/кг почвы	$S_r$	$S_b$
Железо (II), мг/кг	- 0,85	72,25	- 0,60	0,26	0,18
Железо (III), мг/кг	- 0,81	66,0	- 4,8	0,29	1,72
pH <sub>H2O</sub>	- 0,47	22,1	- 0,92	0,44	0,86
pH <sub>KCl</sub>	- 0,42	18,0	- 0,96	0,45	1,02
H <sub>г</sub>	0,41	17,0	0,05	0,46	0,06
Сумма обменных катионов (Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup> ), мг-экв/100г почвы	0,05	0,25	0,009	0,49	0,08
Оксид кремния (IV), %	0,95	90,25	0,45	0,16	0,08
Алюминий, г/кг	- 0,56	31,36	- 0,13	0,42	0,10
Перегной, %	- 0,19	3,61	- 0,55	0,49	1,42
N, мг/кг	- 0,26	6,76	- 0,02	0,48	0,03
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/кг	- 0,20	4,0	0,002	0,49	0,004
K <sub>2</sub> O, мг/кг	- 0,51	26,01	- 0,02	0,43	0,02

г – коэффициент корреляции;  
 $d_{yx}$  – коэффициент детерминации, %;  
 $b_{yx}$  – коэффициент регрессии;  
 $S_r$  – стандартная ошибка коэффициента корреляции;  
 $S_b$  – ошибка коэффициента регрессии.

Коэффициент корреляции между содержанием подвижного молибдена и железа (III) в почвах отражает сильную корреляционную зависимость. Согласно коэффициенту детерминации 66,0 % изменчивости количества подвижной формы молибдена обусловлено изменчивостью содержания железа (III). Более того, отрицательное значение данного параметра демонстрирует обратную корреляционную связь, т.е. с увеличением количества трехвалентного железа в почвах, содержание подвижного молибдена уменьшается. Выявленная зависимость обусловлена участием оксидов железа в сорбции ионов молибдена (VI). Многие авторы подтверждают, основная масса поглощенного микроэлемента связана именно с  $Fe_2O_3$ . С применением регрессионного анализа установлено: при увеличении содержания

железа (III) на единицу, количество подвижной формы молибдена уменьшается на 4,8 мг/кг. Графическое отображение корреляционной зависимости данных параметров имеет линейный характер. Аналогичные закономерности отмечаются между содержанием подвижного молибдена и количеством в природных гетерогенных системах двухвалентного железа. Величина коэффициента  $r$  говорит о сильной корреляционной зависимости: в 72,25 % изменение концентрации подвижного молибдена обусловлено изменением количества железа (II). Как и в случае с железом (III), корреляционная связь обратная – при увеличении содержания двухвалентного железа на единицу, концентрация подвижной формы микроэлемента уменьшается на 0,6 мг/кг почвы. Величины стандартной ошибки  $r$  и ошибки  $b_{yx}$  характеризуют степень точности расчета названных коэффициентов.

Средняя корреляционная зависимость установлена между содержанием подвижного молибдена и величинами pH водных и солевых вытяжек почв, а также гидролитической кислотностью. В этих случаях 18,0 % изменчивости количества доступной растениям формы микроэлемента связано с вариацией значений  $pH_{KCl}$ , 22,0% - с изменением величин  $pH_{H_2O}$  и 17,0% - с диапазоном колебаний гидролитической кислотности. Выявленное уменьшение степени обеспеченности почвенного покрова подвижным молибденом, возникающее на фоне увеличения pH, приводит к отрицательным коэффициентам корреляции. Наблюдаемая закономерность свидетельствует о сложности механизмов перераспределения масс микрокомпонента в природных гетерогенных системах.

Средняя величина коэффициента корреляции установлена для зависимости степени обеспеченности почв подвижной формой молибдена от количества алюминия. С увеличением содержания алюминия концентрация подвижного молибдена уменьшается. В 31,36% изменение содержания доступных соединений изучаемого микроэлемента обусловлено изменением количества алюминия в серых лесных почвах.

Также в главе 3 рассматривается актуальность установления не только статических закономерностей, но и изучение кинетики гетерогенного распределения компонентов системы, что является неременной предварительной стадией перед изучением процессов статического распределения (рис. 2, 3).

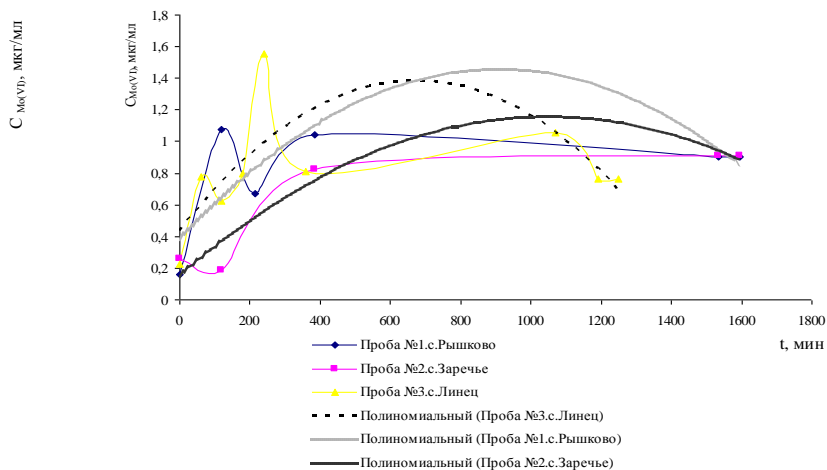


Рис. 2 Кинетика сорбции молибдена (VI) природными гетерогенными системами

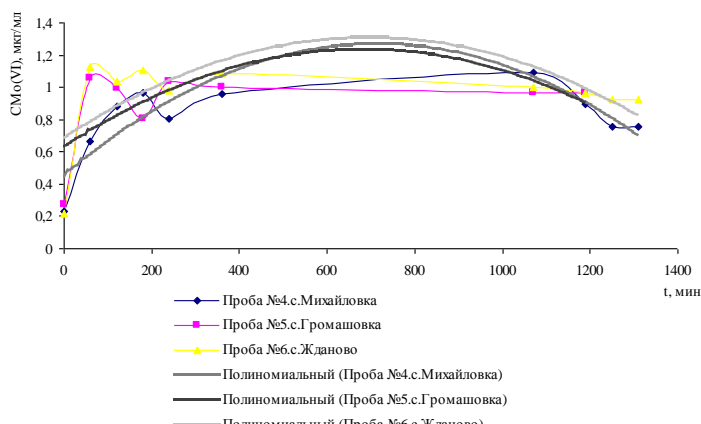


Рис. 3 Кинетика сорбции молибдена (VI) в природных гетерогенных системах

Получить в данной работе кинетические кривые было важно с точки зрения оценки времени установления равновесного распределения масс компонентов в гетерогенной системе. Эксперимент проводили в течение двух суток, т.к. оптимальное время установления динамического равновесия сорбции составило 26 часов 35 минут. Перед рассмотрением кинетического эксперимента на природных моделях, было проведено шестикратное контрольное определение содержания подвижной формы молибдена в статических условиях, что составило в разных пробах 1,64 до 2,81 мг/кг.

Изменение pH (табл. 4) почвенных ионообменных систем в результате ионообменной адсорбции молибдена можно объяснить по-разному: гидролизом ионов ТМ и адсорбцией гидролизованых форм, коадсорбцией -ОН групп при поглощении катионов ТМ, вытеснением в раствор ранее адсорбированных ионов водорода. Эти механизмы в настоящее время изучены крайне плохо.

Таблица 4

Значения pH почвенных растворов в кинетических явлениях

№ и место отбора проб	Минимальное значение pH	Фоновое значение, pH	Максимальное значение pH
Проба №1. с.Рышково	7,42	7,52	7,60
Проба №2. с.Заречье	5,86	6,04	6,02
Проба №3. с.Линец	6,15	6,36	6,40
Проба №4. с.Михайловка	6,95	7,29	7,39
Проба №5. с.Громашовка	5,86	6,00	6,14
Проба №6. с.Жданово	6,84	7,11	7,11

Другой причиной подкисления растворов может являться образование гидроксиполимеров ТМ в межпакетных пространствах глинистых минералов аналогично образованию гидроксиполимеров алюминия. Однако до настоящего времени эта гипотеза не доказана.

Исследуя коэффициент Н.А. Шилова в зависимости от величины адсорбции нами было замечено, что во всех пробах почвенных вытяжек он значительно уменьшается (рис. 4, 5, 6), в связи с чем прослеживается взаимосвязь коэффициента сорбции от величины концен-

трации подвижного Мо в надосадочном растворе, причем идентичность угла наклона графического изображения функции почти совпадает, о чем свидетельствует аналогичность протекания процессов.

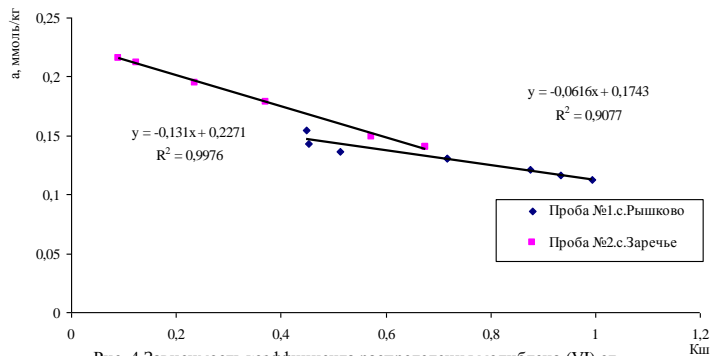


Рис. 4 Зависимость коэффициента распределения молибдена (VI) от величины адсорбции

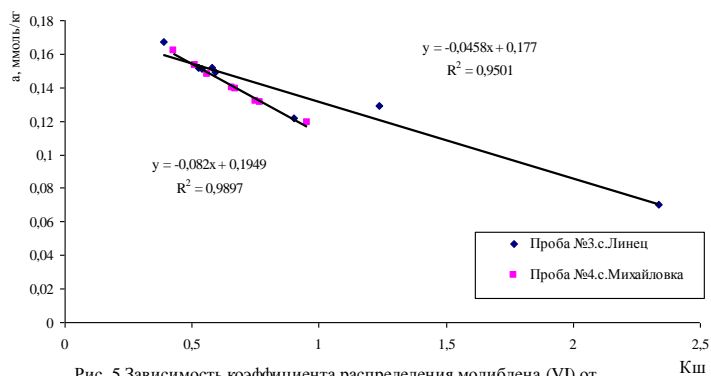


Рис. 5 Зависимость коэффициента распределения молибдена (VI) от величины адсорбции

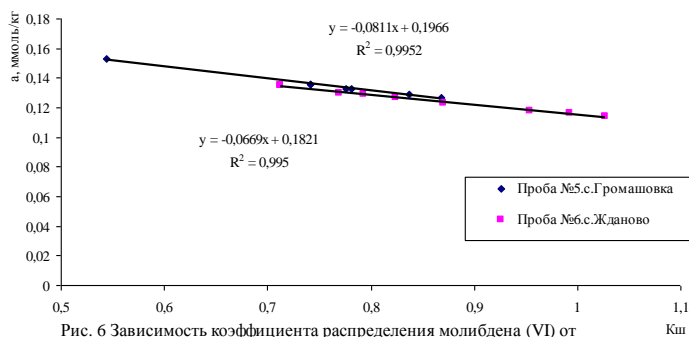


Рис. 6 Зависимость коэффициента распределения молибдена (VI) от величины адсорбции

Данный факт вполне можно рассмотреть с точки зрения теории обменной адсорбции как процесса поверхностного явления во всем объеме гетерогенной системы. Вполне вероятно, что протекает процесс обменной адсорбции ионов на некоторых природных алюмосиликатах с участием глубинных слоев сорбента, к которым обеспечен доступ надосадочного раствора с содержанием определенных масс микрокомпонента.

Линейный вид имеет и зависимость массы поглощенного молибдена ( $S$ ) от поглотительной способности сорбента. Особенно ярко это отражено в результатах Пробы №6. С течением времени  $S$  максимально возрастает. Необходимо отметить, что кинетика соосаждения имеет две стадии: достаточно быструю, заканчивающуюся в течении 1-2 часов и медленную, которая заканчивается в течении 2 суток. Вполне вероятно, что вторая стадия связана с медленным процессом созревания, кристаллизации осадка и внутрикристаллическими перестройками, лимитируемыми

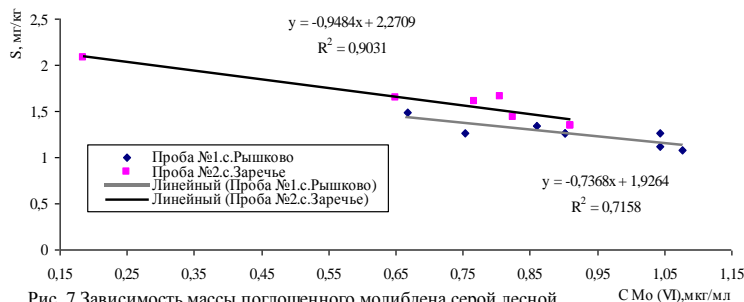


Рис. 7 Зависимость массы поглощенного молибдена серой лесной почвой от концентрации молибдена (VI) в жидкой фазе гетерогенной системы

временем внутридиффузионных процессов, а также с возможными медленными процессами перерастворения и перекристаллизаций.

**В главе 4** рассматриваются полученные эмпирическим путем изотермы сорбции ионов молибдена (VI) серыми лесными почвами, т.к. наиболее предпочтительным подходом к исследованию механизма адсорбции является изучение ее изотермы. Важными характеристиками адсорбции являются: а) скорость адсорбции; б) форма изотермы; в) наличие плато на многих изотермах; г) степень адсорбции растворителя; д) тип адсорбции – монослойный или многослойный; е) ориентация адсорбированных молекул; ж) влияние температуры; з) природа взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом. Экспериментально полученные изотермы сорбции были охарактеризованы согласно классификатора изотерм Гильса.

Для исследования закономерностей статического распределения ионов молибдена в модельных природных гетерогенных системах использовался метод «введено-определено». В модельные растворы вносили заранее известные концентрации ионов молибдена (менее значения ПДК, равное значению ПДК и значительно более значения ПДК). После наступления момента динамического равновесия определяли концентрацию Мо в надосадочном растворе. Важно отметить, что добавление стандартного раствора молибдата аммония вызвало некоторое подкисление гетерогенных систем на примере Проб №1, 6, однако параллельно происходил и процесс противоположного характера, так в Пробах № 2, 3, 4, 5. Учитывая, что полученные в ходе исследования изотермы обладают идентичным видом с изотермой сорбции Пробы №3 и относятся к классу L3-L4 и H3-H4 (рис. 8), то вероятно взаимодействия между адсорбированными молекулами пренебрежительно мало, энергия активации не зависит от степени заполнения поверхности, а именно это и приводит к образованию изотермы типа L и H. В случае, когда сила взаимодействия между адсорбированными молекулами больше силы взаимодействия между растворенным веществом и адсорбентом,

энергия активации возрастает, а совместная адсорбция описывается изотермой S-типа, что присутствует в наших исследованиях.

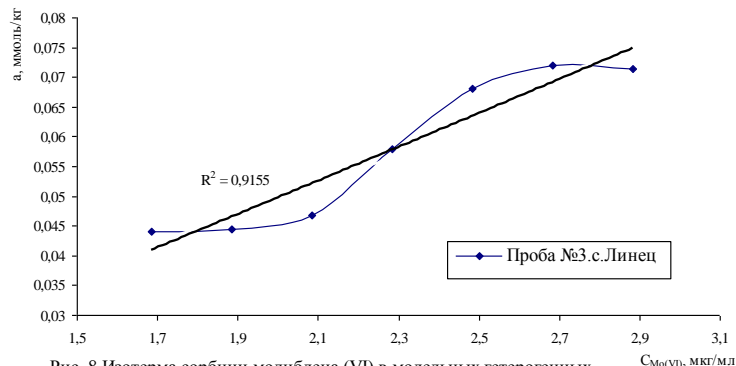


Рис. 8 Изотерма сорбции молибдена (VI) в модельных гетерогенных природных системах

В этом случае молекулы растворенного вещества стремятся расположиться на поверхности в виде цепей или кластеров. Этому положению способствуют сильная адсорбция растворителя и монофункциональный характер растворенного вещества. Параллельная ориентация молекул растворенного вещества приводит к изотермам L-типа. Изотермы H-типа наблюдаются в тех случаях, когда адсорбция сопровождается образованием химических соединений (хемосорбция).

Перегибы на изотермах подгруппы 3 и второе плато на изотермах подгруппы 4 могут быть обусловлены изменением ориентации молекул адсорбируемого растворенного вещества или образованием второго слоя. Согласно литературным данным достаточно часто изотермы адсорбции жидких растворенных веществ имеют S-образную форму, которая иллюстрирует быстрое возрастание адсорбции по мере достижения предела растворимости. Исследуя зависимости равновесных концентраций молибдена (VI) в зависимости от pH надосадочного раствора было замечено, с уменьшением pH концентрация молибдена в нем возрастает.

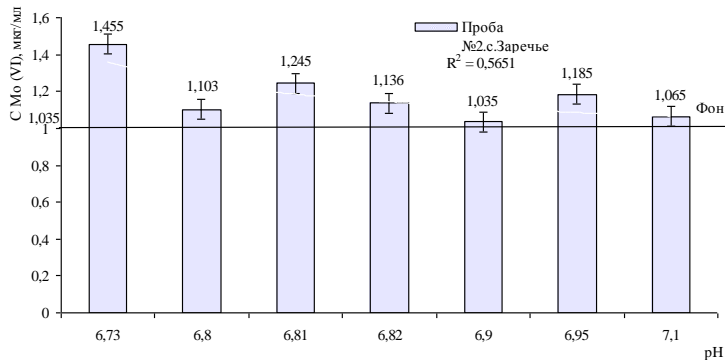


Рис. 9 Равновесная концентрация молибдена (VI) в зависимости от pH надосадочного раствора

Примечательно, что при одинаковых значениях pH надосадочного раствора концентрации молибдена могут быть различными, что объясняется достаточно широкими пределами буферной емкости почвы (рис. 10).



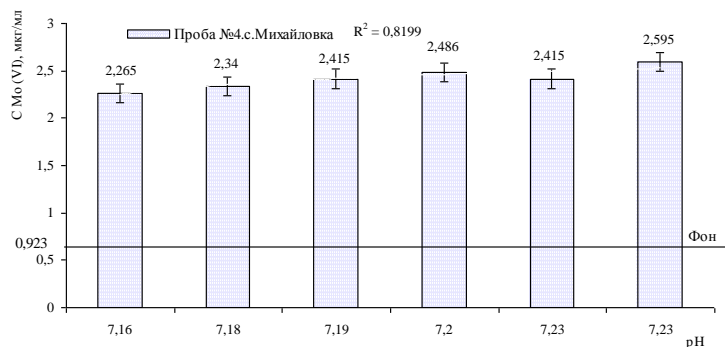


Рис. 10 Равновесные концентрации молибдена (VI) в зависимости от pH надосалочного раствора

Ранее проведенные исследования показали, что в системах почва-растворы молибдатов, наряду с ионным обменом идут процессы необменного характера, такие как: реакция окисления-восстановления и сорбция молекулярных форм, образовавшихся вследствие восстановления молибдена (VI). Кроме того, ионный обмен осложняется реакцией конденсации молибдатов, происходящих в почвенной фазе при высокой концентрации молибдена (VI) и низком pH.

Дальнейшие зависимости коэффициента сорбции, массы поглощенного молибдена и коэффициента распределения уже не имеют классического вида, т.е. не подчиняются классическим уравнениям бинарного обмена, сопровождаются непостоянством величины максимальной адсорбции и характеризуются сложными формами изотерм ионообменного равновесия. Что объясняется влиянием полифункциональности почвенно-поглощающего комплекса (ППК) на количественные характеристики ионообменных равновесий с участием катионов ТМ.

При взаимодействии ионов железа, алюминия и молибдена с наиболее растворимой совокупностью гумусовых кислот - фульвокислотами образуются «стабильные отрицательно заряженные молекулярные внутрикомплексные органо-минеральные соединения, которые при наличии промывного режима мигрируют в почвенном профиле до зон нарушения их устойчивости», с гуминовыми кислотами, как более высокомолекулярными и малоподвижными, железо, молибден и хром образует почти неподвижные комплексы. Так, с увеличением концентраций

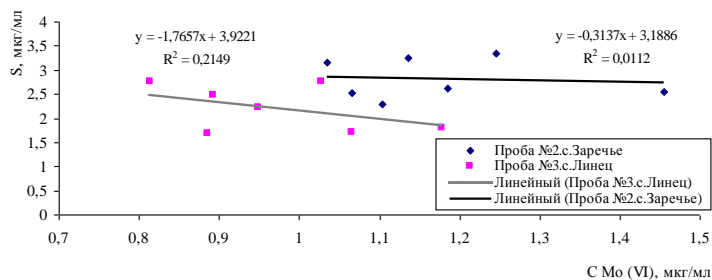


Рис. 11 Зависимость массы поглощенного молибдена (VI) от его равновесной концентрации в жидкой фазе гетерогенной системы

молибдена в системе снижаются значения коэффициента сорбции В.Г. Хлопина, но понижаются значения равновесной концентрации поглощенного молибдена (VI) (рис. 11).

## ВЫВОДЫ

1. На основе гранулометрического химического анализа серой лесной почвы установлена зависимость физико-химических свойств комплексных природных гетерогенных систем от процентного соотношения фракций физического песка и физической глины, плотности твердой фазы почвы, содержания гигроскопической воды, pH водной и солевой вытяжек, гидролитической кислотности, содержания перегноя, обменных катионов кальция и магния, количества алюминия и железа (II) и (III), содержания валового оксида кремния (IV), подвижного фосфора, легкогидролизующего азота и обменного калия;

2. Выявлен характер естественного (фонового) гетерогенного распределения молибдена в сложных природных полидисперсных системах, на примере серых лесных почв, полученные результаты согласуются с установленным диапазоном значений pH и является следствием проявления естественной геохимической аномалии Железногорского района Курской области;

3. Установлена количественная зависимость между физико-химическими свойствами природных полидисперсных систем и естественным межфазным распределением микрокомпонента на основе расчета коэффициентов корреляции и регрессии;

4. Выяснено влияние физико-химических параметров изучаемых гетерогенных систем на значения величин, характеризующих сорбтивные качества ионов молибдена (VI) при различных pH надосадочного раствора и определенном диапазоне концентраций исследуемого элемента;

5. Установленные физико-химические свойства комплексных естественных гетерогенных систем позволили определить форму ионного состояния природного подвижного молибдена в серых лесных почвах, полученные результаты свидетельствуют о мономерной форме молибдат-иона  $\text{MoO}_4^{2-}$ ;

6. Изучены закономерности гетерогенного распределения ионов молибдена (VI) в сложных полидисперсных системах, представленных серыми лесными почвами на основе современного состояния теории статики и динамики сорбции;

7. Экспериментально определены оптимальные значения pH сорбции, оптимальное время установления динамического равновесия сорбции, составляющее 26 часов 35 минут.

**СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ  
ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Тутова О.А., Жукова Л.А., Глебова И.В. Геохимическое распределение молибдена в серых лесных почвах Центрального Черноземья // Проблемы развития сельского хозяйства Центрального Черноземья (материалы всероссийской научно-практической конференции, г. Курск, 21-25 марта 2005 г., ч. 1). – Курск: Изд-во Курск. гос. с.-х. ак., 2005. – С. 103-107.
2. Тутова О.А., Жукова Л.А., Глебова И.В. Оценка уровня обеспеченности молибденом серых лесных почв Железногорского района Курской области // Проблемы развития сельского хозяйства Центрального Черноземья (материалы всероссийской научно-практической конференции, г. Курск, 21-25 марта 2005 г., ч. 2). – Курск: Изд-во Курск. гос. с.-х. ак., 2005. – С. 73-77.
3. Тутова О.А., Жукова Л.А., Глебова И.В. Молибден и его формы в серых лесных почвах Железногорского района Курской области // Известия Курского государственного технического университета, Изд-во КГТУ, №2 (15) 2005.-С. 46-49.
4. Тутова О.А., Жукова Л.А., Глебова И.В. Коррелятивная зависимость содержания подвижного молибдена и диапазона значений рН в серых лесных почвах Центрального Черноземья // Проблемы развития аграрного сектора региона (материалы всероссийской научно-практической конференции, г. Курск, 13-15 марта 2006 г., ч. 3). – Курск: Изд-во Курск. гос. с.-х. ак., 2006. – С. 101-102.
5. Тутова О.А., Жукова Л.А., Глебова И.В. Уровень содержания подвижного молибдена и диапазон значений рН серых лесных почв Центрального Черноземья // Проблемы развития аграрного сектора региона (материалы всероссийской научно-практической конференции, г. Курск, 13-15 марта 2006 г., ч. 2). – Курск: Изд-во Курск. гос. с.-х. ак., 2006. – С. 81-83.

Формат 60×84 1/16. Бумага для множительных аппаратов.  
Печатать на копировальном аппарате КГСХА