

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ФТОРА ГУМУСОВЫМИ ПОЧВАМИ

Аксюк А.М., Коржинская В.С., Котова Н.П. Ткаченко Н.А.

Институт геологии рудных РАН.

Anatoly.Aksyuk@iem.ac.ru

---

**Ключевые слова:** эксперимент, сорбция, фтор, почва, гумус.

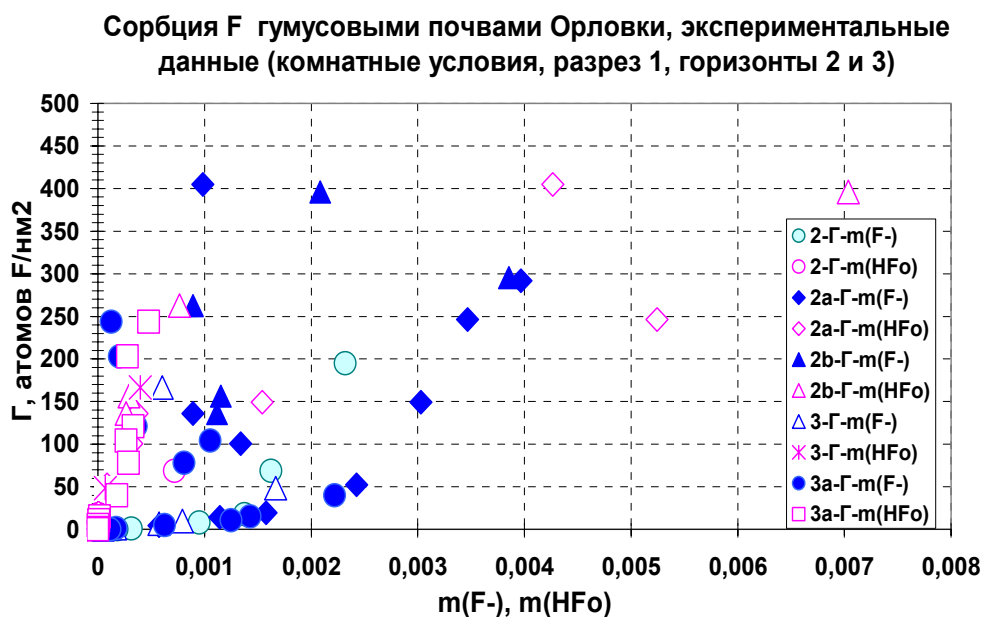
**Актуальность исследований.** Экспериментальные исследования поведения фтора в окружающей среде являются актуальной задачей, так как по деструктивному действию на живое вещество F стоит на втором месте после Hg, и поведение его остается плохо изученным в количественном отношении. В питьевой воде физиологически безопасная концентрация фтора находится в узком интервале 0,6-1,5 мг/л ( $3,16 \cdot 10^{-5}$ - $7,9 \cdot 10^{-5}$  мол/л). Фтор – широко распространенный элемент в природе. Кларк фтора в почвах обычно оценивается в 200-350 ppm, а для черноземных почв – 450-1194 ppm. Локально, содержание фтора в почвах тесно связано с содержанием его в окружающих горных породах, где оно меняется с составом и чаще всего находится в интервале 100-2000 ppm. В грунтовых водах содержание фтора по С.Р. Крайневу изменяется в интервале от 0,0 мол/дм<sup>3</sup> до 0,5 мол/дм<sup>3</sup>. Для фтороносных провинций Забайкалья, в том числе в районе Орловки, оно находится обычно в диапазоне 0,7-1 мг/л.

**Постановка задачи.** Экспериментальное изучение сорбции фтора реальными почвами, несмотря на сложность последующей интерпретации результатов опытов, имеет и свои преимущества. С одной стороны, сложный химический и минералогический состав реальных почв, позволяет получать лишь «усредненные» параметры процесса сорбции, отнесенные к единице поверхности образцов природной почвы. С другой стороны, мы в этом случае получаем непосредственно в эксперименте характеристики сорбции для «реальных» почв, включая содержащих органическое вещество.

**Характеристика исходных почв.** По классификации почвы Восточного Забайкалья, где расположено Орловское танталовое месторождение, могут быть отнесены к типу темно-серых и светло-коричневых лесных, которые формировались в умеренно холодном климатическом поясе. Типичный разрез почв в районе Орловки включает в себя обычные горизонты: A<sub>0</sub> – слой лесной подстилки мощностью до 5-10 см; A<sub>1</sub> – гумусовый горизонт мощностью до 15-20 см; A<sub>2</sub> – элювиальный горизонт мощностью несколько см; B – иллювиальный горизонт мощностью 50-70 см. В иллювиальном горизонте преобладают песчаные и супесчаные разности. Для экспериментального изучения были взяты образцы почв из слоя гумуса по одному из разрезов, в нескольких сотнях метров от Орловского карьера. Гумусовый слой имел коричневую окраску, мощность около 15 см и содержал до 40 % обломочного материала и органическое вещество в количестве нескольких процентов. Исходное содержание фтора в почвах было в интервале 600-730 ppm. Минеральный состав почв включает слюды иллит-сметтитового ряда, кварц, полевые шпаты, тремолит, окислы железа.

**Методика эксперимента.** Эксперименты проводились при комнатных условиях. Длительность опытов 1 сутки. Концентрация фтора в исходных и конечных растворах определялась ион-селективным методом (ИСМ) с ТИСАБом. Концентрации иона фтора измеренные ИСМ в стандартных гумус-содержащих растворах оказались в 1,5 раза меньше, чем реальные в диапазоне концентраций HF  $5 \cdot 10^{-5}$  –  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л, что принято в дальнейших расчетах. Удельная поверхность исходных порошков почв была определена БЭТ методом и составляла 1,3-1,7 м<sup>2</sup>/г. Соотношение почва/раствор в опытах составляло 1/5. Исходные концентрации HF варьировали от  $10^{-4}$  до 0,5 мол/дм<sup>3</sup>. Исходная три-дистиллированная вода с pH=5,75 после взаимодействия с почвами в условиях «холостого» по фтору опыта изменяла pH до 6,45-6,74. Расчет равновесных концентраций фторидных частиц (F<sup>-</sup>, HF<sup>0</sup> и HF<sup>2-</sup>) в растворах после опытов проводился как по программе HCN (Шваров Ю.В.), так и с учетом экспериментальных значений pH конечных растворов.

**Результаты опытов.** Результаты опытов показали, что фтор активно сорбируется гумусовыми почвами. Изотермы сорбции фтора, заполняющего первый монослой, хорошо воспроизводятся в различных сериях опытов (рис. 1). Емкость монослоя составляет около 50 атомов фтора на  $1 \text{ nm}^2$  БЕТ поверхности, определенной до опыта. Это значение оказалось близким к расчетной максимально заполненной поверхности, если принять величину радиуса фтора, равной обычному значению  $0,136 \text{ nm}$ . Монослой адсорбированного фтора заполняется при концентрациях HF около  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , что отражалось в уменьшении исходной концентрации HF в растворе в ходе опытов почти в 10 раз. Адсорбция происходит при величинах pH 4,3-6,7, т.е. в растворах, где преобладающей частицей растворенного фтора является  $\text{F}^-$ . Дальнейшая «сорбция» (связывание) фтора почвами носит более сложный характер и экспериментальные данные имеют больший разброс. Это связано, по-видимому, с участием реакций ионного обмена или образованием новых фторсодержащих минералов. Кинетика этих процессов значительно более медленная и односуточная длительность опытов является недостаточной для достижения равновесий. Интересно, что «заполнение второго слоя» происходит при снижении равновесных концентраций  $\text{F}^-$ , и изотерма «сорбции» может приобретать «ретроградный» вид. В этом случае нарастание «сорбционного» слоя идет при снижении равновесной концентрации фтора в растворе. Дальнейшая «сорбция» фтора до равновесных концентраций HF около  $0,02 \text{ mol/dm}^3$  продолжает возрастать почти линейно. Насыщение не достигается, хотя сорбция возрастает до 1000 атомов фтора на  $1 \text{ nm}^2$  поверхности.



## Сорция F гумусовыми почвами Орловки, разрез 1, горизонты 2 и 3

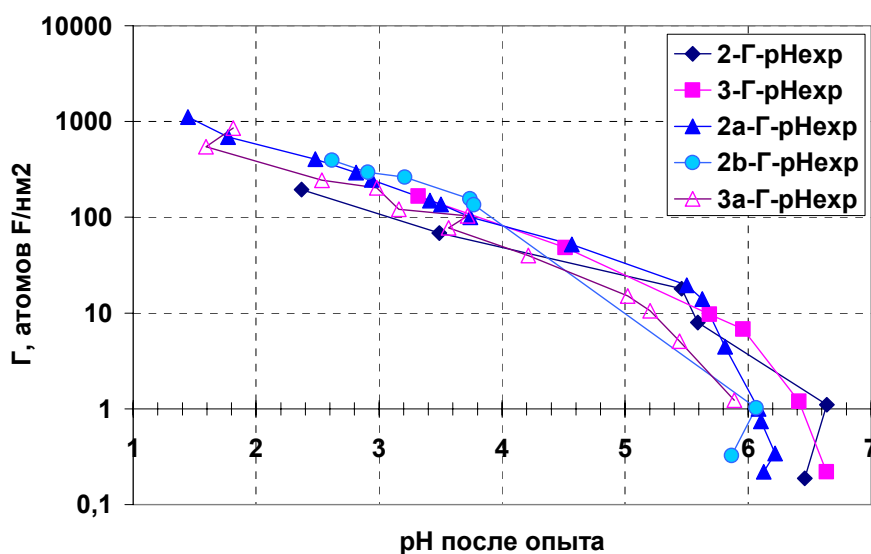


Рис. 2

Если первый монослой фтора формируется в узком диапазоне pH, то дальнейшая «сорбция» фтора происходит в более широком интервале pH от 4,5 до 1,0, в котором сохраняется линейная зависимость  $\lg \Gamma$  и pH (рис. 2)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (по проекту №02-05-64235) и Минпромнауки России, школа НШ – 1644.2003.05 (рук. Г.П. Зарайский).

---

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-14.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-14.pdf)

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна