

**М.М. Соколова, О.В. Нагорный, В.В. Вольхин,
Т.К. Томчук, А.Д. Ефимова**

Пермский государственный технический университет

**ДЕТОКСИКАЦИЯ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ
ШЕСТИВАЛЕНТНЫМ ХРОМОМ, С ПОМОЩЬЮ
МЕЛИОРАНТА НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА
МАГНИЯ-АЛЮМИНИЯ**

Ионы хрома (VI), присутствуя в почве, отрицательно влияют на растительные организмы. Симптомы токсичности хрома (VI) внешне проявляются в снижении темпов роста и развития растений, увядании надземной части, повреждении корневой системы и хлорозе молодых листьев. При попадании в пищевую цепь хром (VI) оказывает общетоксикологическое, нефротоксическое и гепатотоксическое действие на человека и животных. Показана возможность с помощью мелиоранта на основе двойного гидроксида магния-алюминия снижать мобильность ионов хрома (VI) в почве и тем самым уменьшать их биодоступность. Описан механизм, обеспечивающий понижение мобильности ионов CrO_4^{2-} . Установлено влияние мелиоранта на восстановление каталазной активности почвы в присутствии хрома (VI).

Токсичное действие хрома зависит от его валентности: шестивалентный хром гораздо токсичнее трехвалентного [1]. В окружающую среду хром (VI) поступает в значительных количествах в результате антропогенной деятельности. Основные источники его поступления в окружающую среду – заводы по производству хромовых соединений, ферросплавов, стали, цемента, фабрики по переработке кож, а также предприятия, сжигающие уголь и нефть. Так, согласно [2] в Первоуральске в шламотвалах предприятия ЗАО «Русский хром 1915» имеется 3306 т отходов производства, загрязненных крайне опасным шестивалентным хромом. Основное поступление шестивалентного хрома в воды и почву происходит в результате дренажа вод через шламонакопители. Шестивалентный хром заносится в почву также вместе с загрязненной пылью. Информация, опубликованная в источнике [3], ука-

зывает на сложную ситуацию, сложившуюся в Новотроицке (ОАО «Новотроицкий завод хромовых соединений»), в Орске. Ужесточение законодательства в области сброса опасных загрязняющих веществ позволяет надеяться на прекращение дальнейших загрязнений окружающей среды ионами хрома (VI). Однако при этом требуется искать новые методы восстановления уже загрязненных почв. Одним из вариантов такого восстановления является снижение подвижности хромат-ионов и ограничение их биодоступности для растений.

В данной работе поставлена задача использовать двойной магний-алюминиевый гидроксид в качестве реагента, восстанавливающего почву, загрязненную ионами хрома (VI). При этом было важно определить механизм снижения двойным гидроксидом подвижности в почве хромат-ионов, а также проследить, как это снижение подвижности ионов повлияет на восстановление почвы, в частности на активность фермента каталазы.

Двойные гидроксиды металлов со слоистой структурой представляют собой соединения состава $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+} [X_{x/m}^{m-} \cdot n\text{H}_2\text{O}]^{x-}$, где $M^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \dots$; $M^{3+} = \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \dots$; $X^{m-} = \text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{SO}_4^{2-}, \dots$; $0,20 \leq x \leq 0,33$. Структура двойных гидроксидов состоит из положительно заряженных гидроксидных слоев $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}$ и анионов, находящихся в межслоевом пространстве. Помимо анионов, в межслоевом пространстве обычно присутствуют лабильные молекулы воды. Такую структуру имеет гидроталькит – природный минерал состава $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2[(\text{CO}_3)_{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$ ($x = \sim 0,25$, $m = \sim 0,5$).

Двойные гидроксиды металлов со структурой гидроталькита в последние годы вызывают повышенный интерес исследователей благодаря быстро расширяющимся областям их технологического применения в качестве катализаторов, ионных проводников, электрохимических сенсоров, адсорбентов, ионообменников [4], прекурсоров для получения других материалов [5].

Важным свойством двойных гидроксидов является их способность выступать в качестве анионообменников. Способность двойных гидроксидов поглощать анионы может быть использована в решении экологических проблем, таких как утилизация токсичных компонентов из растворов и почвы. При этом возможность выбора для синтеза двойных гидроксидов таких катионов металлов, которые безопасны с эко-

гической точки зрения, позволяет расширить область применения этих гидроксидов в области прикладной экологии.

В настоящей работе в качестве мелиоранта для стабилизации хрома (VI) в почве был выбран двойной гидроксид магния-алюминия. Его синтез проведен методом соосаждения гидроксидов системы $Mg(OH)_2 - Al(OH)_3$ при нормальных условиях. Растворы 1,0 М $Mg(NO_3)_2$ и 1,0 М $Al(NO_3)_3$ смешивали в заданном соотношении и вливали в раствор 1,0 М NaOH при интенсивном перемешивании. Значение pH доводили до 10. Осадок выдерживали в маточном растворе в течение 24 ч, промывали дистиллированной водой и подвергали гранулированию методом высушивания на воздухе при температуре (295 ± 2) К.

Состав синтезированного образца может быть выражен формулой $Mg_{0,85}Al_{0,15}(OH)_2(NO_3)_{0,15-m}X_m \cdot nH_2O$, где $X = OH^-, 1/2CO_3^{2-}$. Результаты потенциометрического титрования синтезированного образца указывают на то, что содержащиеся в его составе гидроксиды отличаются по кислотно-основным свойствам от фаз индивидуальных гидроксидов алюминия и магния (рис. 1). С помощью рентгенофазового анализа было определено, что эта фаза является соединением со структурой типа гидроталькита.

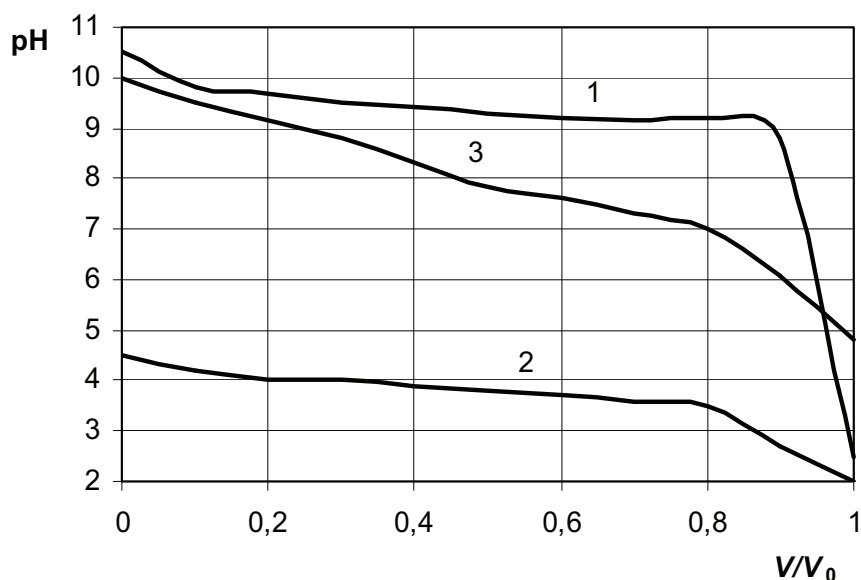


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования $Mg(OH)_2$ (1), $Al(OH)_3$ (2) и двойного Mg-Al гидроксида (3)

Сорбционные свойства двойного гидроксида в отношении ионов хрома (VI) изучали в статических и динамических условиях. Изотермы сорбции (295 ± 2) К получали методом отдельных проб. Одинаковые на-

вески сорбента (0,2 г) и переменные количества раствора хромата калия помещали в герметичные сосуды. Объем раствора в каждой из них доводили дистиллированной водой до 50 мл. Сосуды перемешивали до установления равновесия. После этого твердую и жидкую фазы в каждой пробе разделяли фильтрованием и анализировали. Содержание хрома (VI) в растворах определяли методом титрования, малые количества хрома (VI) определяли фотометрическим методом с дифенилкарбазидом [6].

Обработку экспериментальных данных проводили по уравнению изотермы Ленгмюра [7]:

$$E = E_{\text{макс}} \frac{K \cdot C}{1 + K \cdot C},$$

где $E_{\text{макс}}$ – емкость сорбента при насыщении, мг Cr(VI)/г сорбента; K – константа, характеризующая средство сорбента к сорбтиву.

Изотерма сорбции ионов хрома (VI) приведена на рис.2. Были вычислены константы в уравнении Ленгмюра, которые имеют следующие значения: $E_{\text{макс}} = 20,6$ мг Cr(VI)/г сорбента; $K = 0,019$ л/моль.

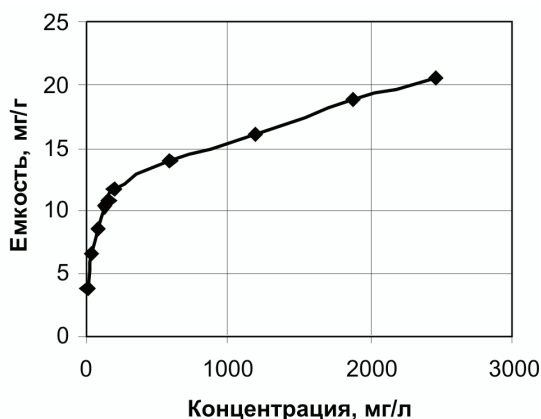


Рис. 2. Изотерма сорбции ионов хрома (VI)

Ионообменные эксперименты проводили также в динамическом режиме. Образцы двойного гидроксида как сорбента помещали в стеклянные колонки (диаметр колонки 6 мм, высота слоя сорбента 120 мм). Через колонки с сорбентом пропускали 0,001 М раствор K_2CrO_4 (рН раствора 6,8). Ионы CrO_4^{2-} поглощались сорбентом. Определение величины рН в фильтрате после колонок и содержания в нем ионов OH^- позволило рассчитать эквивалентность обмена ионов Cr_4^{2-} и OH^- . Результаты эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1

Эквивалентность обмена ионов

Номер пробы	Объем фильтрата, мл	Поглотилось		Выделилось		Соотношение CrO_4^{2-} , мг-экв/ OH^- , мг-экв
		CrO_4^{2-} , мг-экв	OH^- , мг-экв	OH^- , мг-экв	CrO_4^{2-} , мг-экв	
1	83,0	0,166	0,063	0,148	0,091	1/0,38
2	100,0	0,196	0,063	0,148	0,091	1/0,76
3	65,0	0,102	0,063	0,148	0,091	1/0,89

Установлено, что в обмене с ионами CrO_4^{2-} участвуют ионы OH^- , однако обмен этих ионов не соответствует соотношению 1:2. Это свидетельствует о том, что наряду с OH^- в ионном обмене участвуют и другие анионы, входящие в состав двойного гидроксида. Наиболее вероятно участие в обменной реакции также ионов NO_3^- , так они входят в состав двойного гидроксида в процессе его синтеза. Поэтому стехиометрия частично выражается соотношением $\text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons (2-x)\text{OH}^- + x\text{NO}_3^-$.

В динамическом режиме проведено 3 цикла сорбции-десорбции. Сорбцию проводили из 0,001 М раствора K_2CrO_4 , десорбцию осуществляли 1 М раствором NaOH . Значения динамической обменной емкости представлены в табл. 2.

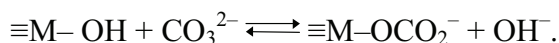
Таблица 2

Значения динамической обменной емкости

Номер цикла	Значения емкости сорбента E , мг Cr(VI) /г сорбента	
	сорбция	десорбция
1	10,80	9,42
2	8,45	7,23
3	7,74	6,65

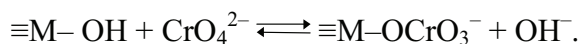
Результаты эксперимента показывают, что двойной гидроксид способен очищать раствор от хромат-ионов до уровня ниже ПДК (концентрация в первых порциях фильтрата менее 0,05 мг/л). Десорбция происходит на 85–87 %, величина емкости уменьшается в каждом последующем цикле. Одно из объяснений этого явления – насыщение сорбента ионами CO_3^{2-} на стадии его синтеза или поглощение этих анионов из раствора NaOH на стадии десорбции ионов CrO_4^{2-} . Роль ионов CO_3^{2-} в ионообмен-

ном процессе ранее была изучена на примере двойного гидроксида на основе системы Mg-Cr(III) [5]. Было доказано, что ионы CO_3^{2-} вступают в ионный обмен с OH-группами слоев структуры:



При этом образуется прочная связь $\text{M}-\text{OCO}_2^-$, чем и объясняется малоподвижное состояние карбонат-ионов в составе двойного гидроксида.

Дополнительный эффект необменного поглощения части хромат-ионов в циклах сорбции-десорбции можно объяснить переходом их в необменное состояние за счет обмена с OH-группами слоев структуры:



Поглощенные таким путем хромат-ионы участвуют в компенсации избыточного положительного заряда слоев структуры и тем самым уменьшают общее содержание межслоевых ионов, способных участвовать в повторном анионном обмене. Отмеченные эффекты благоприятны для стабилизации ионов хрома (VI) в почве, если использовать двойной гидроксид магния-алюминия в качестве мелиоранта.

Эксперименты с почвой проводили следующим образом. В образцы торфяной почвы массой 30 г (или 13,1 г воздушно-сухой) добавляли 15 мл раствора хромата калия различной концентрации. Соотношения мг Cr(VI)/г сухой почвы варьировали в пределах 0,285–6,114. Образцы выдерживали 2 сут, не допуская высыхания.

Отмывку образцов для определения подвижной формы хрома (VI) в почве осуществляли следующими растворами:

- дистиллированной водой, подкисленной H_2SO_4 до pH 4,8;
- ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH 4,8;
- 1 М раствором HNO_3 .

В предварительных опытах наибольшее содержание хрома (VI) было обнаружено в водной почвенной вытяжке, поэтому для последующих экспериментов использовали дистиллированную воду.

Образцы загрязненной почвы заливали подкисленной дистиллированной водой (на 30 г влажного образца 150 мл раствора) и встряхивали в течение 45 мин. Затем фильтровали и определяли содержание хрома (VI) в полученном растворе. Результаты эксперимента приведены в табл. 3.

Результаты эксперимента показывают, что почва способна поглощать ионы хрома (VI). С увеличением загрязнения возрастает количество поглотившегося хрома (VI), а также его содержание в водорастворимой форме, наиболее токсичной для растений.

**Содержание хрома (VI) в подвижной форме при разном
загрязнении почвы**

Номер образца	Загрязнение почвы Cr (VI), мг/г	Водорастворимая форма Cr (VI), мг/г
1	0,285	< 0,001
2	0,714	< 0,001
3	1,019	0,026
4	1,427	0,054
5	2,038	0,285
6	3,057	0,619
7	4,076	1,213
8	6,114	2,391

Затем в образцы с содержанием ионов хрома (VI) 1,0 и 3,0 мг/г почвы вносили мелиорант с учетом его сорбционной емкости по отношению к ионам хрома (VI). Спустя 2 сут проводили отмывку и определяли содержание ионов хрома (VI) в растворе. Обнаружено, что поглощение сорбентом ионов хрома (VI) приводит к значительному снижению его концентрации в почве в водорастворимой форме (табл. 4).

Таблица 4

**Влияние мелиоранта на содержание ионов Cr (VI)
в водорастворимой форме и каталазную активность почвы**

Загрязнение почвы Cr (VI), мг/г	Водорастворимая форма Cr (VI), мг/г		Каталазная активность, мл O ₂ /(г·мин)	
	проба почвы без сорбента	проба почвы с сорбентом	проба почвы без сорбента	проба почвы с сорбентом
0	–	–	0,34	0,34
1,0	0,026	< 0,001	0,13	0,29
3,0	0,619	0,026	0,10	0,28

Биологический эффект от присутствия в почве хрома (VI) оценивали по активности одного из важных почвенных ферментов – каталазы. Активность каталазы в образце почвы без загрязнителя составляет 0,34 мл O₂/(г·мин), а в почве, загрязненной ионами хрома, снижается до 0,10–0,13 мл O₂/(г·мин). Добавление сорбента в загрязненную почву позволяет восстановить каталазную активность практически до уровня, соответствующего чистому образцу (без загрязнения ионами хрома (VI)).

Таким образом, двойной гидроксид магния-алюминия представляет интерес в качестве мелиоранта для стабилизации ионов хрома (VI) в почве.

Список литературы

1. Distribution of Chromium Contamination and microbial activity in soil aggregates / Т.К. Tokunaga, J. Wan, Т.С. Hazen [et al.] // J. Environ. Qual. – 2003. – Vol. 32. – P. 541–549.
2. Травкина Д. ЗАО «Русский Хром 1915» устроил экологическую катастрофу и задолжал государству более 36 миллионов рублей // РИА Новый Регион. – 21 окт.
3. Резепкина Н. 40 тысяч орчан и новотройчан нуждаются в переселении из санитарных зон промпредприятий // Орский вестник. – 30 мая.
4. Kok-Hui Goha. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review / Kok-Hui Goha, Teik-Thye Lima, Zhili Dong // Water research. – 2008. – № 42. – P. 1343–1368.
5. Evans D.G., Duan X. Preparation of layered double hydroxides and their applications as additives in polymers, as precursors to magnetic materials and in biology and medicine // Chem. Commun. – 2006. – № 5. – P. 485–496.
6. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.Н. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1974. – 335 с.
7. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1975. – 511 с.
8. Анионообменные свойства двойного магний-хромового (III) гидроксида / О.В. Нагорный, В.В. Вольхин, М.М. Соколова, А.С. Кольшкн // Журн. неорг. химии. – 2005. – Т. 50, № 3. – С. 540–544.

Получено 6.12.2010