



## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДЫ ТЕРБУНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ЛИПЕЦКАЯ ОБЛАСТЬ)

С. М. МОТЫЛЕВА,  
кандидат сельскохозяйственных наук, ведущий научный сотрудник,  
заведующий лабораторией, Всероссийский селекционно-  
технологический институт садоводства и питомниководства

Россельхозакадемии,

В. А. ГУЛИДОВА,

доктор сельскохозяйственных наук, профессор,  
заслуженный работник сельского хозяйства РФ, декан,  
Елецкий государственный университет имени И. А. Бунина,

М. Е. МЕРТВИЩЕВА,

научный сотрудник, Всероссийский селекционно-технологический  
институт садоводства и питомниководства Россельхозакадемии,

Р. В. ЩУЧКА,

кандидат сельскохозяйственных наук, доцент,

Ю. В. МЕРЕНКОВА,

аспирант,

Елецкий государственный университет имени И. А. Бунина

115598, г. Москва,  
ул. Загорьевская, д. 4;  
тел.: 89102052710, 89065701764;  
e-mail: motyleva\_svetlana@mail.ru

399770, Липецкая обл., г. Елец,  
ул. Коммунаров, д. 28;  
тел.: 8 (47467) 4-14-31;  
e-mail: agrodekan@yandex.ru

Положительная рецензия представлена Е. А. Кузнецовой, доктором технических наук, профессором, заведующим кафедрой химии и биотехнологии Государственного университета — учебно-научно-производственного комплекса.

Не снижающийся поток выбросов загрязняющих веществ в атмосферу промышленными предприятиями Липецкой области приводит к загрязнению почвы как накопительной субстанции. Результаты агрохимических обследований почв Липецкой области свидетельствуют о преимущественном загрязнении почв сельскохозяйственного назначения кадмием (2112 га), меньшем — мышьяком (361 га), свинцом (231 га), ртутью (47 га) [2]. Большую актуальность приобретает изучение и использование сырьевых ресурсов Липецкой области для вовлечения их в экономический оборот сельскохозяйственного производства. Проведенные нами ранее исследования позволили обоснованно считать минерал Тербунского месторождения природной системой, обладающей наносвойствами, и рекомендовать использовать его в качестве мелиоранта при выращивании масличных культур — рапса и подсолнечника, для получения гарантированно экологически безопасной продукции масличных культур в Липецкой области [6]. Однако

сорбционные свойства цеолитсодержащей породы Тербунского месторождения изучены недостаточно.

### Цель и методика исследований.

Цель исследования — изучение химико-аналитических свойств цеолитсодержащей породы Тербунского месторождения.

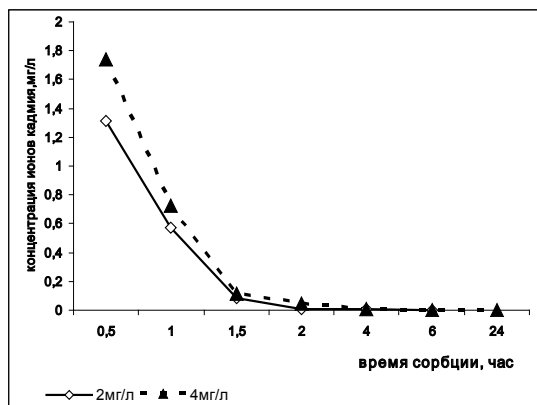
В задачи исследования входило:

— изучение селективной сорбции катионов металлов  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  и  $As^{3+}$  в зависимости от концентрации, pH среды, температуры и времени сорбции;

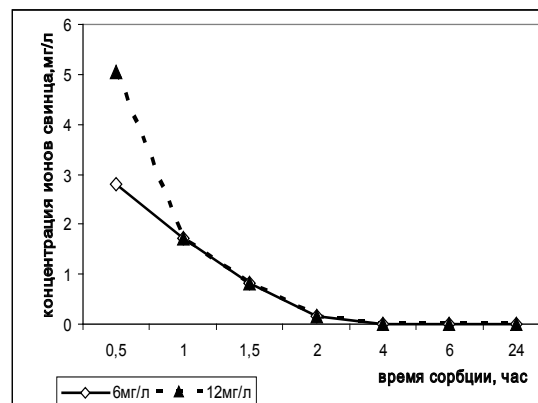
— определение степени сорбции (R, %);

— установление ряда сорбируемости исследуемых катионов металлов.

Исследования процессов сорбции проводили на модельных растворах, приготовленных из Государственных стандартных образцов состава водных растворов ионов  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $As^{3+}$  и  $Hg^{2+}$ , с концентрацией 2 и 4; 6 и 12 мг/л для ионов  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  и 2 мг/л для ионов  $As^{3+}$  и  $Hg^{2+}$ . Данные концентрации входят в ин-



а



б

Рисунок 1

Изменение концентрации ионов кадмия (а) и свинца (б) в зависимости от времени контакта с сорбентом — цеолитсодержащей породой Тербунского месторождения ( $HCP_{0,05} = 0,06$ ;  $HCP_{0,05} = 0,04$ )

тервал значений концентраций исследуемых элементов в почве и были выбраны для удобства аналитического определения. Исследования проводили при  $T = 10^\circ\text{C}$  и  $T = 20^\circ\text{C}$ ; pH растворов 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9 и 10 — устанавливали 0,1M раствором  $\text{HNO}_3$  и 15%-м раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; время экспозиции — 0,5; 1; 1,5; 2; 4; 6 и 24 ч, в статическом режиме. Доза цеолит-содержащей породы 10 г/л раствора, размер частиц 3–5 мм. Повторность опытов трехкратная. Контроль концентраций катионов металлов в модельных растворах во всех вариантах опыта определяли методом жидкостной хроматографии [5], результаты рассчитывали с помощью программы хроматографической обработки информации — Winchrom. Полученные данные обрабатывали статистическим методом дисперсионного анализа, с использованием компьютерной программы Excel.

### Результаты исследований.

Установлено, что скорость сорбции зависит от природы металла и концентрации, это представлено на примере сорбции ионов свинца и кадмия. Сорбция ионов кадмия зависит от концентрации — за первые 0,5 ч из раствора с концентрацией 2 мг/л сорбируется 30 % ионов кадмия, а из раствора с концентрацией 4 мг/л — 45 % (рис. 1, а). Скорость сорбции ионов свинца в пределах исследуемых концентраций практически одинакова и составляет 50 % за первые 0,5 ч сорбции (рис. 1, б). За один час сорбируется 70–80 % ионов кадмия и свинца, а через 2 ч сорбируется 100 % ионов металлов.

Температура несущественно влияет на процесс сорбции, лишь в первые полчаса при температуре  $20^\circ\text{C}$  сорбируется на 16 % больше ионов свинца, а через один час, независимо от температуры, количества сорбирующихся катионов свинца одинаковы (рис. 2). Аналогичные зависимости установлены и для других металлов.

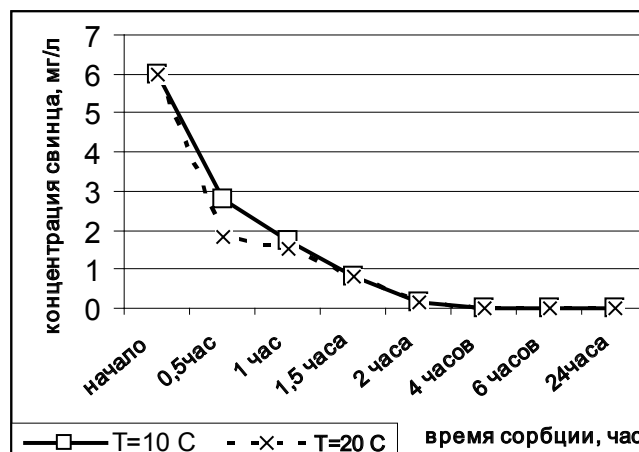


Рисунок 2  
Влияние температуры на сорбцию катионов свинца ( $\text{HCP}_{0,05} = 0,014$ )

Степень извлечения (степень сорбции) является количественной величиной процесса сорбции, она существенно зависит от pH среды, сорбируемого элемента, характеризует эффективность сорбента, выражается в процентах, обозначается  $R$  и рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{g_k}{g_{\text{пр}}} \times 100,$$

где  $g_k$  — массовое количество иона металла в контрольном растворе;

$g_{\text{пр}}$  — массовое количество иона металла в пробе.

На рис. 3 представлены зависимости степени сорбции исследуемых ионов металлов от pH среды. Кривые сорбции индивидуальны для каждого из сорбируемых металлов. При значениях pH 2 степень сорбции ионов мышьяка и свинца — 20 %, ртути составляет 40 %, а кадмия — 80 %. При pH 4 степень

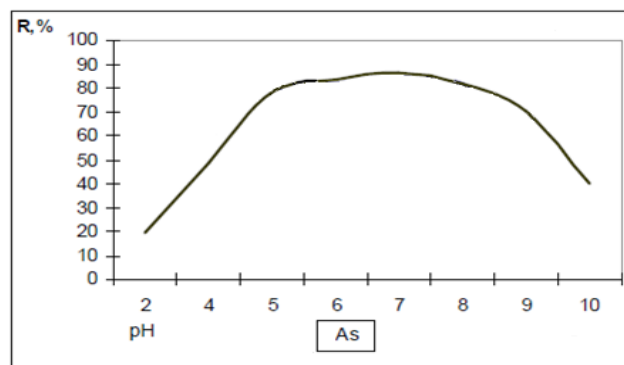
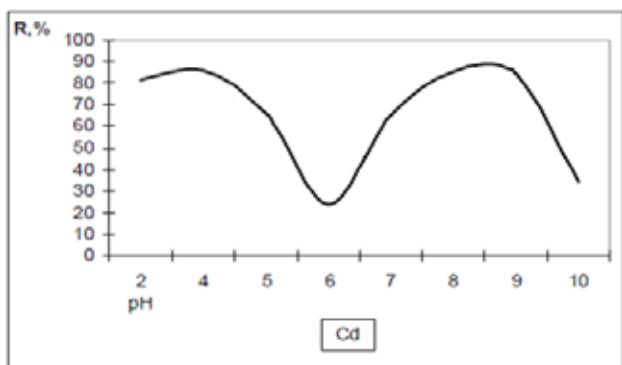
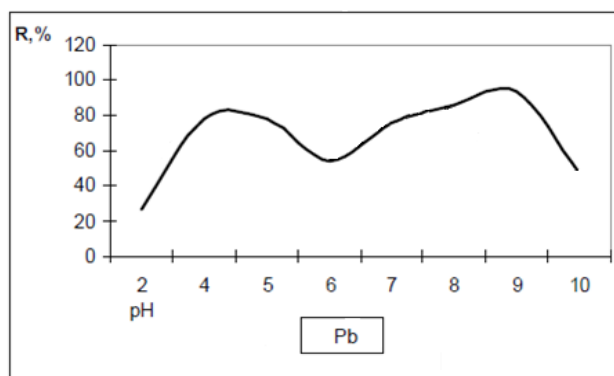
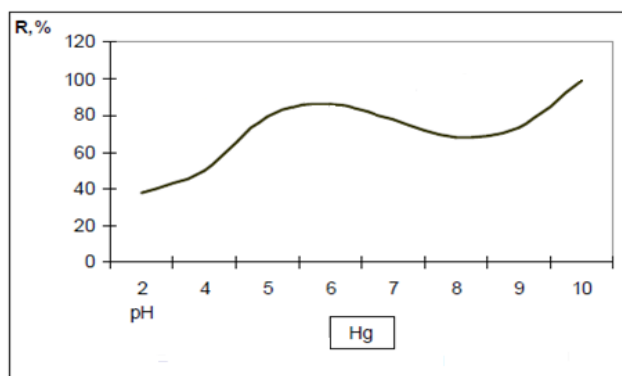


Рисунок 3  
Влияние pH среды на степень извлечения катионов  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{As}^{3+}$  (время сорбции 1 ч,  $T = 20^\circ\text{C}$ )



сорбции для ртути и мышьяка возрастает до 50 %, для свинца — до 65 %, а для ионов кадмия практически остается прежней. Количественная сорбция ионов ртути наблюдается в интервале рН 5,4–7,3; ионов свинца при рН 4,4–5,8 и 7,5–9,2; ионов кадмия при рН 4,0 и 7,5–9,0; ионов мышьяка при рН 4,5–8,0.

По результатам исследований установлен ряд сорбируемости катионов металлов природным цеолитом Тербунского месторождения из водных модельных растворов:  $Pb^{2+} < Hg^{2+} < As^{3+} < Cd^{2+}$ . Известно, что почвы Липецкой области в основном представлены черноземом выщелоченным с  $pH_{KCL}$  в интервале 5,1–6,0. По результатам, полученным нами в модельных опытах, при этих значениях рН сорбция исследуемых катионов металлов является удовлетворительной и можно предполагать, что внесение в почву Тербунской цеолитсодержащей породы будет минимизировать количество подвижных форм тяжелых металлов, снижать их поступление в растения.

Сложный рельеф поверхности цеолита может оказывать влияние на геометрию сорбирующихся ионов, их энергетические характеристики и, следовательно, процесс сорбции [4]. Кроме того, в наноструктурах возрастает роль поверхностей раздела, для них характерны размерные эффекты [1]. В работе показано [3], что катионы тяжелых металлов в растворах образуют гидратированные комплексы, радиус которых в 2–3 раза больше радиуса негидратированного

катиона. Например, для  $Pb^{2+}$  кристаллографический радиус по Бокио  $r_{cr} = 125$  нм, а радиус гидратированного катиона, рассчитанный по формуле Стокса  $r_g = 262$  нм. Для катиона  $Hg^{2+}$  размеры радиусов соответственно равны  $r_{cr} = 112$  нм,  $r_g = 289$  нм. Значения размеров радиусов гидратированных катионов соизмеримы с размерами пор цеолита. Скорость ионного обмена зависит не только от размеров радиуса гидратированных катионов, но и от скорости стационарной диффузии гидратированных ионов. Для катиона  $Pb^{2+}$  скорость стационарной диффузии  $k, c^{-1} = 9,9 \times 10^{-5}$ ; для  $Hg^{2+}$  —  $k, c^{-1} = 3,9 \times 10^{-4}$ .

Следовательно, полученные нами экспериментальные данные ряда сорбируемости катионов подтверждаются имеющимися в литературе сведениями.

#### Выводы. Рекомендации.

В модельных опытах выявлены закономерности сорбции тяжелых металлов — свинца, кадмия, ртути и мышьяка; установлены зависимости сорбции от рН раствора, температуры, концентрации катионов металлов; определен ряд сорбируемости катионов металлов. Результаты доказывают наносвойства природной системы — цеолитсодержащей породы Тербунского месторождения.

Результаты рекомендуются использовать для разработки экологичной, средосберегающей патентоспособной агротехнологии выращивания масличных культур в Липецкой области.

Авторы выражают благодарность РФФИ за поддержку настоящей работы (грант 11-04-97559 р\_центр\_а).

#### Литература

1. Булыгина Е. В., Макачук В. В., Панфилов Ю. В., Шахнов В. А. Наноразмерные структуры : классификация, формирование и исследования : учебное пособие для вузов. М. : САИНС-ПРЕСС, 2006. 80 с.
2. Доклад «Состояние и охрана окружающей среды Липецкой области». URL : [http://www.admlr.lipetsk.ru/rus/adm/dep\\_eco.php](http://www.admlr.lipetsk.ru/rus/adm/dep_eco.php).
3. Жадовский И. Т. Термодинамика и кинетика ионного обмена цветных металлов на поверхности железомарганцевых конкреций : автореф. диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. СПб., 2010. С. 19.
4. Кунилова И. В. Разработка метода извлечения ионов цветных металлов и серебра из медьсодержащего техногенного сырья на основе использования химически модифицированных природных цеолитов : автореф. диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. М., 2007.
5. Методические указания МУК 4.1.053-96 «Определение ТМ (Cd, Pb, Zn, Cu) в пищевых продуктах, пищевом сырье и в вытяжках модельных сред из таро-упаковочных материалов методом жидкостной хроматографии». Госкомсанэпиднадзор России. М., 1996. 21 с.
6. Мотылева С. М., Леоничева Е. В., Роева Т. А., Мертвищева М. Е., Гулидова В. А., Щучка Р. В., Дубровина О. А., Меренкова Ю. В. Физико-химические свойства цеолитсодержащей породы Тербунского месторождения (Липецкая область) // Аграрный вестник Урала. 2012. № 2. С. 24–26.