

УДК 661.183+628.512:66.014.34

Поступила в редакцию 21.02.2020  
Received 21.02.2020

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ПОСТУПЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТЕНИЯ

А. Э. Томсон, Г. А. Соколов, Т. В. Соколова,  
В. С. Пехтерева, Н. Е. Сосновская

*Институт природопользования НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

**Аннотация.** Приведены результаты изучения сорбционных свойств органических (торф), органоминеральных (сапропели различных генетических типов), минеральных (трепел) дисперсных материалов, а также композиционных систем на их основе. Показано, что благодаря особенностям химического состава и структурной организации органического и минерального вещества сорбционные материалы на основе торфа, сапропеля, минеральных компонентов могут снижать поступление тяжелых металлов в растения, чем позволяют получать экологически чистую продукцию на загрязненных почвах.

**Ключевые слова:** торф; сапропель; трепел; композиционные материалы; сорбция; равновесие; кинетика.

**Для цитирования.** Томсон А. Э., Соколов Г. А., Соколова Т. В., Пехтерева В. С., Сосновская Н. Е. Влияние природных органических и органоминеральных дисперсных материалов на поступление тяжелых металлов в растения // Природопользование. – 2020. – № 1. – С. 155–164.

## INFLUENCE OF NATURAL ORGANIC AND ORGANOMINERAL OF DISPERSED MATERIALS ON ACCESS TO HEAVY METALS IN PLANTS

A. E. Tomson, G. A. Sokolov, T. V. Sokolova,  
V. S. Pekhtereva, N. E. Sosnovskaya

*Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

**Abstract.** The results on sorption properties study of organic (peat), organic-mineral (sapropels of different genetic types), mineral (Tripoli) dispersed materials and composition systems on their basis are discussed. It is shown that thanks to particular features of chemical composition and structural condition of organic and mineral compounds, the sorption materials made on the basis of Peat, Sapropel and Mineral additives are able effectively reduce an uptake of heavy metals by plants, that allows to obtain ecologically pure agricultural production on contaminated lands.

**Keywords:** peat; sapropel; Tripoli; composition materials; sorption; balance; kinetics.

**For citation.** Tomson A. E., Sokolov G. A., Sokolova T. V., Pekhtereva V. S., Sosnovskaya N. E. Influence of natural organic and organomineral of dispersed materials on access to heavy metals in plants. *Nature Management*, 2020, no. 1, pp. 155–164.

**Введение.** Проблемы экологической безопасности государства предполагают такой уровень функционирования технологий во всех сферах промышленного производства, при котором сводится до минимума поступление загрязняющих веществ в объекты окружающей среды: технические решения предусматривают переработку образующихся отходов либо в безвредные материалы, либо в предметы товарной продукции. Регулирование негативной деятельности отраслей промышленного производства на современном этапе может быть достигнуто как путем совершенствования применяемых технологических решений, так и за счет использования специально разработанных биосферно совместимых технических решений, выводящих вторичные отходы из технологического цикла путем их обезвреживания или переработки.

Одними из опасных загрязняющих веществ являются тяжелые металлы. При попадании в почву они приводят к негативным изменениям состава катионов в почвенно-поглощающем комплексе, неблагоприятно влияют на почвенные организмы, ферментативную активность почвы. Проникая в растения, тяжелые металлы снижают количественные и качественные показатели их продуктивности, нарушают процессы метаболизма и реализации генетической программы растений. По трофическим

цепям с кормами и продуктами питания они попадают в организм животных и человека, вызывая различные заболевания.

Тяжелые металлы становятся опасными, когда они накапливаются в повышенных концентрациях в почвах, растениях и других объектах окружающей среды, поэтому расширение масштабов производственно-хозяйственной деятельности и внедрение новых технологий должны сопровождаться обязательным экологическим мониторингом окружающей среды.

Широкое распространение в практике очистки жидких сред, газовых выбросов и почвы от загрязняющих веществ получили сорбционные технологии, позволяющие вести очистку весьма эффективно и избирательно. В качестве сорбционных материалов используются активные угли, синтетические смолы, глинистые минералы и т. д. Тем не менее в настоящее время остро стоят вопросы расширения ассортимента сорбентов, упрощения и удешевления технологии их производства. В связи с этим большое внимание уделяется изучению и использованию таких широко распространенных и дешевых природных сорбентов, как торф, древесина и продукты их переработки, сапрпель, глинистые минералы.

На базе многолетнего опыта в области практического природопользования нами сформулированы основные критерии, в соответствии с которыми используемые в практике сорбционные материалы должны удовлетворять следующим требованиям: высокие эксплуатационные характеристики; достаточно простая технология получения и наличие необходимых сырьевых ресурсов; невысокая стоимость; биосферная совместимость, – т. е. применение и утилизация отработанных материалов не должны приводить к повторному загрязнению окружающей среды. Проведенные нами многолетние исследования показали, что в достаточной степени универсальностью свойств, отвечающих вышеперечисленным требованиям, обладают торф и в некоторой степени сапрпель.

Торф, благодаря наличию широкого спектра функциональных групп, способен принимать участие в ионообменных процессах, т. е. поглощать ионы тяжелых и цветных металлов из сточных вод [1]. Роль ионообменных центров в торфе выполняют в основном карбоксильные ( $-\text{COOH}$ ) и гидроксильные ( $-\text{OH}$ ) группы, подвижный протон которых в зависимости от pH среды способен замещаться другими катионами. Кроме того, в литературе имеются сведения о наличии в торфе способных к ионному обмену гетероциклических групп  $=\text{NH}$  и  $-\text{NH}_2$ , а также азотсодержащие (основные группы), входящие в состав ионообменного комплекса торфа [2].

В процессе ионного обмена принимают участие не только поверхностные активные группы, но и группы, расположенные внутри рыхлых надмолекулярных ассоциатов, что объясняет сравнительную длительность установления ионного равновесия, а также высокую обменную способность торфа [3].

Емкость обмена наиболее типичных видов торфа колеблется в пределах 0,77–1,78 мг-экв/г органической массы торфа (по иону бария при pH 6,5). При этом емкость обмена торфа сопоставима с емкостью обмена минеральных сорбентов и несколько ниже емкости обмена для синтетических ионитов. Наибольшей емкостью обмена обладают низинные и переходные типы торфа высокой степени разложения.

По виду кривых потенциометрического титрования торфа щелочью, а также по результатам спектрального исследования торф относится к числу полифункциональных, слабокислотных катионитов. При кислой и нейтральной реакции среды замещается водород карбоксильных групп, а при щелочной реакции в обмен вступают водородные ионы фенольных гидроксидов.

В процессе ионного обмена торфу присуща избирательность (селективность), проявляющаяся в том, что динамическая обменная емкость торфа зависит не только от числа функциональных групп, но и от природы катиона. Мерой избирательности служит концентрационная константа обмена. Экспериментально установлено, что концентрационные константы обмена  $\text{Me}-\text{H}$  из 0,1 н. растворов хлоридов составляют для ионов щелочных металлов  $10^{-3}$ , щелочноземельных –  $10^{-2}$ , ионов цинка, никеля и кобальта –  $10^{-1}$  и для иона меди – больше единицы.

Порядок избирательности для одновалентных ионов металлов соответствует ряду  $\text{Ag}^{+1} > \text{Cs}^{+1} > \text{K}^{+1} > \text{Na}^{+1} > \text{Li}^{+1}$ , для двухвалентных –  $\text{Cu}^{+2} > \text{Co}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Ba}^{+2} > \text{Sr}^{+2} > \text{Ca}^{+2} > \text{Mg}^{+2}$  [4].

Характерной особенностью в поведении ионов переходных элементов является повышенное сродство к торфу по сравнению со щелочными и щелочноземельными металлами. Концентрационные константы обмена таких элементов на порядок выше по сравнению с константами обмена для щелочноземельных металлов и на два порядка – по сравнению с константами обмена для ионов щелочных металлов, что обусловлено наличием в функциональных группах органического вещества торфа не только подвижных протонов, способных к вступлению в реакции ионного обмена, но и гетероатомов, склонных к донорно-акцепторному взаимодействию.

Высокую селективность торфа при поглощении катионов цинка, кобальта, никеля и меди можно объяснить с позиций явления комплексобразования. Известно, что ионообменный комплекс торфа представлен кислородсодержащими группами ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ), водород которых способен замещаться

на ион металла. Кроме того, в торфе представлены и донорные группы, содержащие свободную пару электронов, способных к присоединению. К ним относятся =NH и =N– (замещенная аминогруппа), спиртовой гидроксил (–ОН), карбонильная группа =СО, азот гетероциклов.

Цель работы – провести дальнейшее исследование особенностей взаимодействия некоторых составляющих органического вещества торфа (фракции гуминовых кислот), сапропеля различного генезиса и некоторых природных глинистых минералов с тяжелыми металлами, а также разработать способы, позволяющие направленно влиять на процессы миграции тяжелых металлов в природных объектах, в том числе на процесс их накопления в растениеводческой продукции.

**Объекты и методы исследования.** В качестве объектов исследования выбраны Н-форма пушицевого торфа со степенью разложения 55–60 % и выделенные из него пирофосфатная и щелочная фракция ГК. Пирофосфатная фракция ГК извлечена из торфа 0,1 М раствором  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  при рН 7,0, щелочная – дополнительно 0,1 М раствором  $\text{NaOH}$  [5]. Сорбцию и десорбцию проводили в статических условиях при соотношении сухой массы сорбента к раствору 1 : 50. Концентрацию солей  $\text{PbCl}_2$  и  $\text{SrCl}_2$  изменяли от 0,001 до 0,5 н. Величину сорбции катионов находили по разности концентрации катионов в исходном и равновесном растворах. Определение концентрации катионов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «Сатурн-3П-1».

Объектом исследования выбран также сапропель различных генетических типов: смешанный (оз. Вечер), кремнеземистый (оз. Червоное), карбонатный (оз. Рыжее), кремнеземистый с содержанием  $\text{CO}_2$  3,9 % (оз. Белое) и органический (оз. Судобль). Для количественной характеристики сорбционных свойств сапропеля по известной методике определены содержание функциональных групп и статические обменные емкости (СОЕ) из уксуснокислых и хлористых солей калия, кальция, стронция, цинка, меди, свинца и железа [6, 7]. Для оценки избирательной способности сапропеля рассчитаны коэффициенты распределения ( $K_d$ ) при сорбции из индивидуальных растворов, содержащих 0,1 г-экв/л соответствующего компонента. Сорбционные свойства трепела (месторождение «Стальное» Могилевской области) по отношению к ионам тяжелых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) оценены также по величине статической обменной емкости (СОЕ) по методике, указанной выше.

Объектами исследований являлись также композиционные сорбционные материалы на основе пушицевого торфа и органоминеральной (карбонатный сапропель), а также минеральных составляющих в количестве 50 %: карбонатного типа – трепел и полиминеральный материал, содержащий аморфный оксид кремния, алюмосиликаты и кальцит (опока, месторождение «Ивановское» Могилевской области). Композиционные сорбенты получали путем гранулирования методом экструзии с последующей сушкой и сепарированием. Представляло интерес экспериментально определить лимитирующую стадию сорбции ионов металлов композиционными системами.

Известно [8], что скорость процесса сорбции ионов твердыми сорбентами определяется тремя стадиями: внешней диффузией ионов в растворе, внутренней диффузией в зерно сорбента и химической реакцией (хемосорбцией). Самая медленная стадия определяет кинетику процесса и является лимитирующей. В эксперименте использовали фракции сорбента размерами 0,5–2,0 и 2,0–3,0 мм. Изучение кинетики сорбции ионов кальция и меди проводили методом отдельных навесок в статических условиях. В ходе исследований использовали 0,01 н. растворы солей  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в термостатируемом сосуде ( $\pm 0,02$  °С). Общий объем раствора составлял 50 мл, количество сорбента – 1 г. Длительность опыта – 24 ч. Зная концентрацию исходного и равновесного растворов, рассчитывали величину сорбции в каждый момент времени  $a_t$ , а также в состоянии равновесия через 24 ч –  $a_\infty$ . Отношение  $a_t/a_\infty$ , как известно, есть степень достигнутого равновесия. Обработку экспериментальных данных проводили в соответствии с уравнениями

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{D\pi^2 n^2 t}{r^2}\right), \quad (1)$$

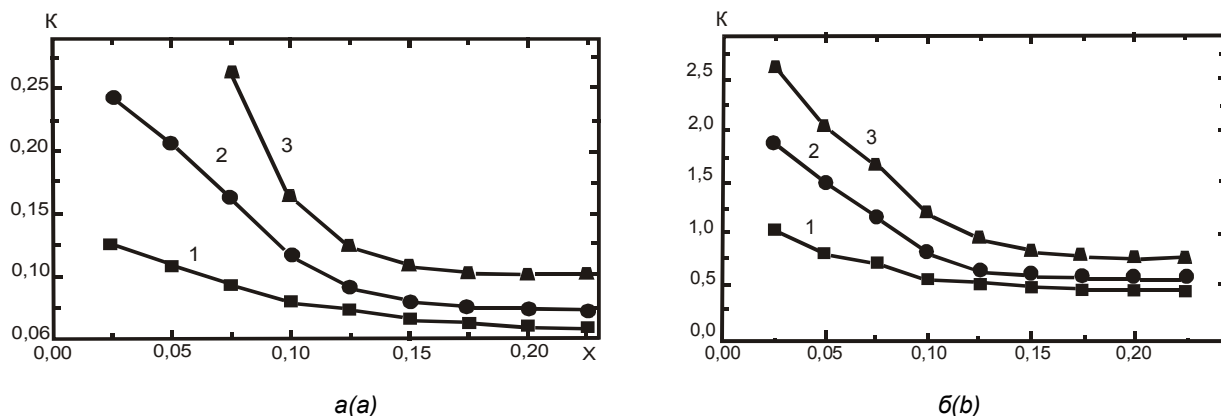
$$B_t = \frac{D\pi^2 t}{r^2}, \quad (2)$$

полученными Баррером [9] при решении уравнения диффузии в шарообразную частицу [10], где  $F$  – отношение количества сорбированных за время  $t$  ионов ( $a_t$ ) к их равновесному количеству ( $a_\infty$ ). Уравнение (2) используется в виде диаграммы в координатах  $B_t - t$ . Значения  $B_t$  как функции  $F$  приводятся в таблице Райхенберга [11]. Зависимость  $B_t$  от  $t$  в случае применимости уравнения (2) дает прямую линию, исходящую из начала координат, наклон прямой определяет величину  $B$ . Определив значение  $B$  и зная радиус частицы  $r$ , можно вычислить величину коэффициента диффузии  $D$ .

В качестве средств, снижающих поступление тяжелых металлов в растение из почвы, были испытаны: торф, торфо-сапропелевый компост, глинистый минерал трепел, смесь торфа с трепелом и приготовленный многокомпонентный композиционный состав. Дозы органических компонентов были приняты равными 30 т/га в расчете на 50%-ную влажность, доза трепела – 0,3 т/га, что составляло 1 % от массы вносимого органического состава. Растения кукурузы выбраны в качестве тестовых в связи с их высокой чувствительностью к загрязнению почвы тяжелыми металлами, особенно в молодом возрасте. Полив растения осуществлялся периодически по мере необходимости питательным раствором Прянишникова. Растения выращивали в течение 1,5 месяцев, затем их срезали, высушивали, взвешивали сухую массу, озоляли и в золе определяли содержание свинца атомно-абсорбционным методом. В качестве дополнительных показателей состояния растений использовали данные измерения высоты растений в день срезания и вес сухой массы одного растения. Повторность опыта – шестикратная.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты эксперимента показали, что для установления равновесия в системе ГК–сорбат необходимо около 4 ч, а в случае Н-формы торфа – 6 ч. При этом за первые 10 мин на пирофосфатной и щелочной фракциях ГК сорбируется до 68 %, в то время как на торфе – 37 % от общего количества связанных катионов. Такое различие в скорости сорбции объяснено полифункциональным составом торфа, его гетерогенностью и более значительным набуханием по сравнению с ГК [12].

Сорбционная емкость исследованных органических сорбентов по отношению к ионам стронция и свинца уменьшается в ряду пирофосфатная фракция ГК > щелочная фракция ГК > Н-форма торфа, что обусловлено разным содержанием в них карбоксильных групп 3,71; 3,08 и 1,66 мг-экв/г соответственно. На основании экспериментальных данных рассчитаны концентрационные константы обмена  $(K)Me^{2+}-H^+$  и построены изотермы избирательности обмена  $Sr^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  на торфе, щелочной и пирофосфатной фракциях ГК, на которых прослеживается общая для всех исследованных обменных систем  $Me^{2+}-H^+$  закономерность в изменении избирательности: малые значения концентрационных констант обмена, хотя они и увеличиваются в ряду пирофосфатная фракция ГК > щелочная фракция ГК > Н-форма торфа, и значительное снижение их по мере насыщения торфа и ГК ионами (рис. 1). Следует отметить, что избирательность исследуемых сорбентов по отношению к  $Pb^{2+}$  на порядок выше, чем к  $Sr^{2+}$  при одинаковой степени заполнения сорбента, т. е. при переходе от щелочноземельных металлов к тяжелым сорбция последних увеличивается. Аналогичные результаты были получены авторами работ [2, 4].



**Рис. 1. Зависимость концентрационных констант обмена  $Sr^{2+} - H^+$  (а) и  $Pb^{2+} - H^+$  (б) от степени заполнения сорбента: 1 – Н-форма пушицевого торфа; 2 – щелочная фракция ГК; 3 – пирофосфатная фракция ГК**

**Fig. 1. The dependence of the concentration of exchange constants  $Sr^{2+} - H^+$  (a) and  $Pb^{2+} - H^+$  (b) from the degree of filling the sorbent: 1 – Н – the form of cotton grass peat; 2 – the alkaline fraction of HS; 3 – the pyrophosphate fraction of HS**

Исследования по десорбции показали, что дистиллированной водой вымываются из сорбентов только механически захваченные с фильтратом катионы. При подкислении контактирующей с сорбентами среды до рН 3,0; 2,0 и 1,0 величина десорбции катионов растет с 50 до 80 % и в случае рН 1,0 достигает 98–99 %. Это актуально в том плане, что в природе переход токсичных металлов в нерастворимые в воде формы вследствие сорбции их на природных объектах ведет

к уменьшению их токсичности для биомассы, тогда как растворение этих соединений увеличивает мобильность металлов и доступность для растений, усиливая таким образом их воздействие на окружающую среду и человека.

Известно, что в структуре органического вещества сапропеля различных генетических типов присутствует широкий спектр разнообразных функциональных групп (COOH-, OH-, =NH и -SH). В минеральной составляющей содержится ряд неорганических включений с определенной кристаллической структурой, что дает основание предположить способность сапропеля поглощать и обменивать ионы из водных и почвенных растворов [13].

Экспериментальные значения величины обменной емкости и количества функциональных групп сапропеля представлены в табл. 1, анализ данных которой показывает, что величины COE по различным ионам для исследуемых образцов сапропеля отличаются. Данное обстоятельство свидетельствует о высокой избирательности сорбентов.

**Таблица 1. Характеристика ионообменных свойств сапропеля**

**Table 1. Characteristic of the ion-exchange properties of sapropel**

Тип сапропеля	Содержание функциональных групп		COE, мг-экв/г						
	COOH	COOH+OH- OH-	pH равновесных растворов						
			K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
			pH исходных растворов						
		6,7	7,5	3,8	5,7	6,3	4,8	1,8	
Смешанный	0,5	1,75/1,25	<u>0,7</u> 5,6	<u>0,9</u> 6,1	<u>1,0</u> 4,1	<u>2,9</u> 5,1	<u>0,8</u> 5,4	<u>1,8</u> 4,8	<u>1,6</u> 2,3
Кремнеземистый	0,5	2,23/1,77	<u>0,3</u> 5,1	<u>0,6</u> 5,2	<u>1,0</u> 5,0	<u>2,5</u> 5,2	<u>1,2</u> 5,2	<u>1,4</u> 4,7	<u>1,4</u> 2,2
Кремнеземистый с содержанием CO <sub>2</sub> 3,8%	–	2,17/2,17	<u>0,4</u> 7,4	<u>0,3</u> 7,5	<u>4,0</u> 6,9	<u>4,5</u> 5,6	<u>0,6</u> 6,7	<u>6,1</u> 5,3	<u>4,0</u> 4,3
Карбонатный	–	2,10/2,10	<u>0,7</u> 7,6	<u>1,0</u> 7,6	<u>7,0</u> 7,5	<u>9,3</u> 6,5	<u>2,8</u> 6,7	<u>10,4</u> 6,0	<u>8,2</u> 6,8
Органический	0,2	1,62/1,40	<u>0,1</u> 5,6	<u>0,8</u> 6,4	<u>1,0</u> 4,4	<u>1,8</u> 5,3	<u>1,3</u> 5,3	<u>1,4</u> 4,8	<u>1,3</u> 2,1

Сопоставление значений COE с суммарным содержанием функциональных групп и карбоксильных в отдельности показывает, что величина COE практически по всем ионам превышает содержание свободных карбоксильных групп и находится на уровне суммарного (COOH- и OH-) количества для сапропеля органического, кремнеземистого и смешанного типов.

Высокие значения COE для всех типов сапропелей по ионам тяжелых металлов, вероятно, обусловлены специфическим взаимодействием сорбируемых катионов с активными центрами сапропеля с образованием комплексных солей. Аномально высокие значения COE по ионам тяжелых металлов и стронция на сапропеле карбонатного и кремнеземистого типа с высоким содержанием карбонатов обусловлены, по-видимому, протеканием реакций соосаждения на поверхности частиц сапропеля.

В табл. 2 представлены коэффициенты распределения  $K_d$  разновалентных ионов на сапропеле различных генетических типов.

**Таблица 2. Коэффициенты распределения разновалентных ионов на сапропеле различных генетических типов**

**Table 2. Distribution coefficients of multivalent ions of sapropel various genetic types**

Тип сапропеля	$K_d$ , мг/г						
	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
Смешанный	7,8		8,1	40,8	18,2	20,6	21,1
Кремнеземистый	3,2	5,3	12,9	33,3	13,0	15,5	18,4
Карбонатный	7,8	9,1	63,6	132,8	35,9	198,7	151,8
Органический	1,1	7,1	12,9	21,9	14,0	15,5	16,5

По данным табл. 2 можно сделать вывод об относительном сродстве изучаемых ионов к сорбенту, которое уменьшается в ряду для сапропеля органического, кремнеземистого, смешанного типов  $Cu^{2+} > Fe^{3+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > K^+$  и карбонатного типа  $Pb^{2+} > Fe^{3+} > Cu^{2+} > Sr^{2+} > Zn^{2+} > Ca^{2+} > K^+$ .

Сорбционные свойства трепела (месторождение «Стальное» Могилевской области) по отношению к ионам тяжелых металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) представлены в табл. 3.

**Таблица 3. Характеристика сорбционных свойств трепела**

**Table 3. Description of the sorption properties of Tripoli**

Тип минерала	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$
Трепел	pH исходного раствора		
	5,6	4,6	6,5
	СОЕ, мг-экв/г		
	pH равновесного раствора		
	<u>1,2</u> 5,7	<u>0,3</u> 5,0	<u>0,3</u> 6,3

Анализ данных табл. 3 свидетельствует о достаточно высокой сорбционной способности минерального сорбента по отношению к иону меди. Она находится на уровне значений СОЕ для органического сапропеля и торфа. Несколько ниже значение СОЕ по ионам кадмия и свинца по сравнению с указанными органическими сорбентами. Характер изменения pH среды в процессе сорбции ионов металлов свидетельствует о достаточно сложном механизме сорбционного взаимодействия ионов металлов с сорбционными материалами.

Нами показано [14], что регулирование свойств сорбционных материалов на основе торфа может эффективно осуществляться путем создания композиций. Так, введение в верховой и низинный торф добавок органоминеральной (карбонатный сапропель) и минеральной карбонат- и силикатсодержащей природы (трепел, опока) позволяет повысить насыпную плотность и прочность композиций, что явится положительным моментом при практическом использовании.

В табл. 4 приведены равновесные сорбционные и кинетические (коэффициент диффузии) характеристики полученных методом экстракции гранулированного торфа и композиционных материалов на его основе по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  (типичный комплексобразователь) и  $\text{Ca}^{2+}$ .

**Таблица 4. Равновесные и кинетические характеристики композиционных сорбционных материалов на основе торфа**

**Table 4. The balance and kinetic characteristics of the combined sorption materials based on peat**

Вид сорбента	Размер зерна, мм	$D \cdot 10^7, \text{cm}^2/\text{c}$		СОЕ, мг-экв/г абс. сухого вещества	
		$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$
Гранулированный пушицевый торф	0,5–2,0	12,8	–	0,51	0,30
Гранулированный пушицевый торф + опока	0,5–2,0	2,1	3,6	0,50	0,29
Гранулированный пушицевый торф + сапропель	0,5–2,0	3,6	–	0,50	0
Гранулированный пушицевый торф + трепел	0,5–2,0	1,2	–	0,50	0

Из приведенных данных следует, что введение карбонатсодержащих добавок в торф практически не влияет на величину СОЕ по иону меди, в то время как сорбция кальция композициями с карбонатными добавками отсутствует. Это свидетельствует о различии в механизмах сорбции данных ионов композиционными материалами. Относительно невысокие значения величин СОЕ, полученные в эксперименте, обусловлены процессами уплотнения матрицы органического вещества торфа, либо органоминеральной композиции в процессе экстракционного формирования.

Ион  $\text{Ca}^{2+}$ , имея благородногазовую электронную оболочку, взаимодействует с карбоксильными группами верхового торфа за счет кулоновского взаимодействия. Добавка трепела и карбонатного сапропеля в торф блокирует свободные функциональные группы, и в результате наблюдается отсутствие поглощения ионов кальция композиционными материалами. Ион меди, являясь d-элементом, а значит способным к комплексообразованию, сорбируется как за счет кулоновского, так и неспецифического взаимодействия с сорбентами. Поэтому введение карбонатсодержащих минеральных добавок не сказывается на равновесных сорбционных характеристиках исходного торфа по иону меди. СОЕ гранулированного торфа и композиционных материалов на основе торфа с минеральными карбонатсодержащими добавками имеет примерно одинаковое значение.

Учитывая вышеизложенное, изучение кинетики сорбции ионов металлов на карбонатсодержащих композитах проводили, используя в качестве реперного иона меди. Кинетические закономерности сорбции иона кальция изучали на исходном пушицевом торфе и композите торф + опока.

Предполагая, что кинетика поглощения ионов сорбентами лимитируется диффузией внутри зерна сорбента, экспериментальные данные обработали в соответствии с уравнением (2) при постоянной концентрации внешнего раствора. Условие постоянства концентрации внешнего раствора выполнялось в достаточной степени, поскольку сорбированное количество ионов не превышало 6 % (в момент достижения равновесия) и общего количества ионов в растворе [15].

На рис. 2 приведены графики зависимости  $B_t$  от  $t$  для изучаемых систем. Эти зависимости прямолинейные, что свидетельствует о внутридиффузионном механизме поглощения ионов.

Коэффициенты диффузии, рассчитанные по формуле  $D = \frac{Br^2}{\pi^2}$ , представлены в табл. 4.

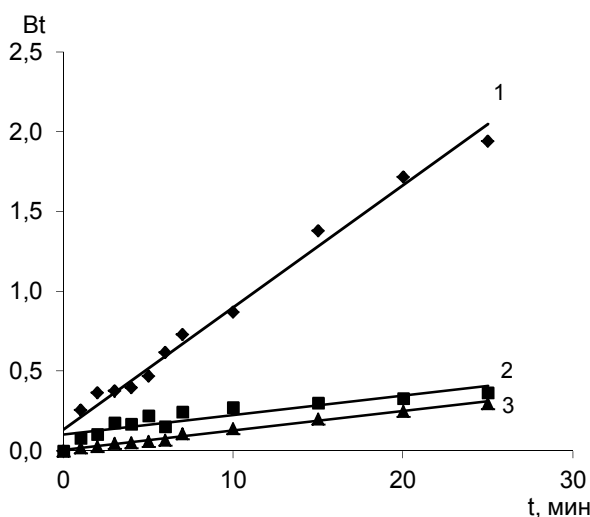


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  на композиционных сорбентах: 1 – гранулированный торф; 2 – торф + опока; 3 – торф + трепел

Fig. 2. Kinetic curves of  $\text{Cu}^{2+}$  sorption on composite sorbents: 1 – granulated peat; 2 – peat + opoka; 3 – peat + tripoli

Из представленных на рис. 2 зависимостей  $B_t$  от  $t$  следует, что скорость сорбции зависит от вида сорбента. Более высокая скорость сорбции ионов на гранулированном сорбенте из торфа по сравнению с композиционными сорбентами обусловлена менее плотной структурой гранулированного торфа, что способствует диффузии ионов к активным центрам сорбции. Добавки минеральных составляющих уплотняют структуру сорбентов, падают значения коэффициентов диффузии (см. табл. 4), скорость сорбционного процесса уменьшается.

Из рис. 2 следует также, что трепел, являясь карбонатсодержащей добавкой, сильнее уплотняет структуру композита, скорость сорбции падает по сравнению со скоростью сорбции на композите торф + опока.

Анализ значений коэффициентов диффузии (см. табл. 4) подтверждает вывод о том, что в процессе формирования композиционных систем происходит образование более плотных и компактных систем. Для исходного торфа и композиционных систем на его основе (торф + сапропель; торф + опока; торф + трепел) рассчитанные значения энергии активации процесса сорбции исследуемых ионов составляют 0,048; 2,8; 1,4 и 2,2 кДж/моль [15]. Высокие значения энергии активации для процесса сорбции на торфо-минеральных композиционных системах свидетельствуют о более энергетически затратном механизме диффузии ионов в образующиеся компактные структуры.

Результаты, представленные в табл. 5, показывают, что растения кукурузы, выращенные на почве, загрязненной свинцом и не содержащей других добавок (фон), были сильно угнетены, о чем свидетельствует их наименьшие по сравнению с другими вариантами высота и биомасса, а содержание свинца составляло 258 мг/кг сухой массы растения.

Внесение торфа в загрязненную почву снижает содержание свинца в растениях кукурузы до 106 мг/кг, т. е. в 2,5 раза по сравнению с фоном, и уменьшает угнетение растений, о чем свидетельствует более высокий рост растений по сравнению с фоном, но еще лучший результат (65,4 мг/кг) достигается при внесении в почву торфо-сапропелевой смеси.

**Таблица 5. Сравнительная оценка действия различных композиционных составов по снижению поступления свинца в растения кукурузы из почвы с уровнем загрязнения 100 мг свинца на 1 кг почвы****Table 5. Comparative evaluation of the effect of various compositional compounds on reducing the intake of lead into corn plants from the soil with a pollution level of 100 mg of lead per 1 kg of soil**

Вариант	Содержание свинца в растениях, мг/кг сухой массы	Средняя высота растений, см	Средняя сухая масса одного растения, г
Почва + свинец 100 мг/кг (фон)	258,5	23,0	0,20
Фон + торф	106,2	27,8	0,19
Фон + торфо-сапропелевая смесь	65,4	43,6	0,41
Фон + трепел	52,9	29,8	0,25
Фон + торф + трепел	71,3	31,0	0,28
Фон + торфо-сапропелевая смесь + трепел	23,6	57,9	0,57
Незагрязненная почва (контроль)	< 0,001	58,8	0,56

Внесение в почву трепела также существенно снижает поступление в растения кукурузы свинца (до 53 мг/кг) и ослабляет его угнетающее действие на растения.

Наибольший эффект снижения поступления свинца в растения из почвы получен при внесении в нее многокомпонентного композиционного состава. По эффективности он превосходит положительное действие каждого компонента в отдельности и максимально снижает поступление свинца в растения из почвы. Данные измерения высоты и массы растений также свидетельствуют о том, что на вариантах, где в почву вносили данный композиционный состав, растения имеют наибольшую высоту и биомассу, т. е. они угнетены менее, чем в других вариантах опыта.

**Заключение.** Показано, что благодаря особенностям химического состава и структурной организации органического и минерального вещества, композиционные сорбционные материалы на основе торфа, сапропеля, минеральных компонентов могут снижать поступление тяжелых металлов в растения, что позволяет получать экологически чистую продукцию на загрязненных почвах.

#### Список использованной литературы

1. Лиштван, И. И. Исследование ионообменных свойств торфа / И. И. Лиштван, Л. П. Королева // Сб. науч. тр. Калининский политех. ин-т. – Калинин, 1974. – Вып. 17 : Физико-химические свойства торфа. – С. 33–39.
2. Соколова, Т. В. Применение гранулированного торфа для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов : автореф. ... дис. канд. техн. наук / Т. В. Соколова. – Минск : Ин-т торфа АН БССР, 1988. – 21 с.
3. Волорovich, М. П. Современное состояние и методы физики и физико-химии торфа / М. П. Волорovich, Н. В. Чураев // Тр. Междунар. конгр. по торфу. – М., 1963. – С. 1–32.
4. Рогач, Л. М. Исследование влияния катионного состава на обменные и гидрофильные свойства торфа : автореф. ... дис. канд. хим. наук / Л. М. Рогач. – Минск : Ин-т торфа АН БССР, 1979. – 24 с.
5. Бамбалов, Н. Н. Фракционно-групповой состав органического вещества целинных и мелиорированных торфяных почв / Н. Н. Бамбалов, Т. Я. Беленькая // Почвоведение. – 1998. – № 12. – С. 1431–1437.
6. Сысков, К. М. Определение содержания функциональных групп в слабокислотных катионитах / К. М. Сысков, Т. А. Кухаренко // Зав. лаб. – 1947. – № 1. – С. 25–27.
7. ГОСТ 20255.1–89. Иониты. Методы определения емкости. – Введ. 01.01.91. – М. : Государственный комитет СССР по стандартам, 1989. – 19 с.
8. Сенявин, М. М. Теоретические основы деминерализации пресных вод / М. М. Сенявин – М. : Наука, 1975. – 375 с.
9. Баррер, Р. Диффузия в твердых телах / Р. Баррер – М. : ИЛ, 1948. – 201 с.
10. Boyd, G. E. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions Organic Zeolites / G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Mayers // J. Amer. Chem. Soc. – 1949. – Vol. 60. – P. 2836–2848.
11. Reichenberg, D. S. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange // J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – Vol. 75. – P. 589–590.
12. Белькевич, П. И. Ионообменные свойства торфа. Обмен катионов на торфе. Сообщ. 1 / П. И. Белькевич, Л. Р. Чистова // Тр. Ин-та торфа АН БССР. – 1957. – Вып. 6. – С. 130–142.
13. Лопотко, М. З. Использование сапропелей в народном хозяйстве СССР и за рубежом / М. З. Лопотко, Н. В. Кислов. – Минск : Наука и техника, 1990. – 95 с.
14. Физико-химические и сорбционные свойства композиционных материалов на основе торфа и минеральных составляющих / А. Э. Томсон [и др.] // Природопользование. – 2004. – Вып. 10. – С. 137–140.
15. Кинетика сорбции ионов металлов композиционными системами на основе торфа / А. Э. Томсон [и др.] // Природопользование. – 2005. – Вып. 11. – С. 169–173.



## References

1. Lishtvan I. I., Koroleva L. P. *Issledovanie ionoobmennyykh svoystv torfa* [Study of ion exchange properties of peat]. *Sb. nauch. tr. Kalininskiy politeh. in-t. Fiziko-himicheskie svoystva torfa*. Kalinin, 1974, issue 17, pp. 33–39. (in Russian)
2. Sokolova T. V. *Primenenie granulirovannogo torfa dlya ochistki stochnykh vod ot ionov tyazhelykh metallov*. Avtoref. dis. kand. tehn. nauk [The use of granular peat for wastewater treatment from heavy metal ions. Cand. techn. sci. diss. abstract]. Minsk, 1988, 21 p. (in Russian)
3. Volorovich M. P., Churaev N. V. *Sovremennoe sostoyanie i metody fiziki i fiziko-himii torfa* [Current state and methods of physics and physical chemistry of peat]. *Trudy Mezhdunarodnogo kongressa po torfu* [Proc. Int. Congress of Peat]. Moscow, 1963, pp. 1–32. (in Russian)
4. Rogach L. M. *Issledovanie vliyaniya kationnogo sostava na obmennyie i gidrofilnyie svoystva torfa*. Avtoref. dis. kand. him. nauk [Investigation of the effect of cationic composition on the exchange and hydrophilic properties of peat. Cand. Chem. sci. diss. abstract]. Minsk, 197, 24 p. (in Russian)
5. Bambalov N. N., Belenkaya T. Ya. *Fraktsionno-grupповый состав органического вещества тselинных i meliorirovannykh torfyanykh pochv* [The fractional group composition of the organic matter of virgin and reclaimed peat soils]. *Pochvovedenie = Soil Science*, 1998, no. 12, pp. 1431–1437. (in Russian)
6. Syiskov K. M., Kuharenko T. A. *Opreделение soderzhaniya funktsionalnykh grupp v slabokislotnykh kationitakh* [Determination of the content of functional groups in weakly acid cation exchangers]. *Zav. lab.*, 1947, no. 1, pp. 25–27. (in Russian)
7. GOST 20255.1–89. Ionityi. Metodyi opredeleniya emkosti. Vved. 01.01.91 [State Standard 20255.1–89. Ionites. Capacity Determination Methods]. Moscow, USSR State Committee for Standards, 1989, 19 p. (in Russian)
8. Senyavin M. M. *Teoreticheskie osnovy demineralizatsii presnykh vod* [Theoretical Foundations of Freshwater Demineralization]. Moscow, 1975. 375 p. (in Russian)
9. Barrer R. *Diffuziya v tverdykh telakh* [Solid Diffusion]. Moscow, 1948. 201 p. (in Russian)
10. Boyd G. E., Adamson A. W., Mayers L. S. The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions Organic Zeolites. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, vol. 60, pp. 2836–2848.
11. Reichenberg D. S. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, pp. 589–590.
12. Belkevich P. I., Chistova L. R. *Ionoobmennyye svoystva torfa. Obmen kationov na torfe* [Ion exchange properties of peat. Peat cation exchange]. *Soobschenie 1 P. [Message 1]. Trudy Instituta torfa AN BSSR = Proc. of the Peat Institute of the Academy of Sciences of USSR*, 1957, issue 6, pp. 137–142. (in Russian)
13. Lopotko M. Z., Kislov N. V. *Ispolzovanie sapropely v narodnom hozyaystve SSSR i za rubezhom* [The use of sapropels in the national economy of the USSR and abroad]. Minsk, Nauka i tehnika Publ., 1990, 95 p. (in Russian)
14. Tomson A. E., Sokolova N. E., Sokolova T. V., Pehtereva V. S., Kukharchik V. V., Chistyakova E. I. *Fiziko-himicheskie i sorbtionnyie svoystva kompozitsionnykh materialov na osnove torfa i mineralnykh sostavlyayuschih* [Physico-chemical and sorption properties of composite materials based on peat and mineral components]. *Prirodopolzovanie = Nature Management*, 2004, issue 10, pp. 137–140. (in Russian)
15. Tomson A. E., Sokolova T. V., Pehtereva V. S., Kukharchik V. V., Sosnovskaya N. E. *Kinetika sorbtitsii ionov metallov kompozitsionnyimi sistemami na osnove torfa* [Kinetics of sorption of metal ions by composite systems based on peat]. *Prirodopolzovanie = Nature Management*, 2005, issue 11, pp. 169–173. (in Russian)

## Информация об авторах

Томсон Алексей Эммануилович – кандидат химических наук, заместитель директора по научной работе, заведующий Центром по торфу и сапропелям, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Беларусь). E-mail: altom@nature-nas.by

Соколов Геннадий Алексеевич – кандидат сельскохозяйственных наук, ведущий научный сотрудник, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Беларусь). E-mail: agrico@nature-nas.by

Соколова Тамара Владимировна – кандидат технических наук, доцент, старший научный сотрудник, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Беларусь). E-mail: tomsok49@tut.by

## Information about the authors

Aleksey E. Tomson – Ph. D. (Chemistry), Assistant Professor, Deputy Director, Head of the Centre for the Peat and Sapropel, Head of Lab. of Ecotechnology, Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny Str., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: altom@nature-nas.by

Gennadiy A. Sokolov – Ph. D. (Agricultural), Leading Researcher, Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny Str., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: agrico@nature-nas.by

Tamara V. Sokolova – Ph. D. (Chemistry), Assistant Professor, Senior Researcher, Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny Str., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: tomsok49@tut.by

*Пехтерева Виктория Станиславовна* – научный сотрудник, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Беларусь). E-mail: pehvik@jandex.ru

*Сосновская Наталия Евгеньевна* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Институт природопользования НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 10, 220076, г. Минск, Беларусь). E-mail: natalisosnov@mail.ru

*Victoriya S. Pehtereva* – Researcher, Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny Str., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: pehvik@jandex.ru

*Nataliya E. Sosnovskaya* – Ph. D. (Technical), Senior Researcher, Institute of Nature Management of the National Academy of Sciences of Belarus (10, F. Skoriny Str., 220076, Minsk, Belarus). E-mail: natalisosnov@mail.ru