

УДК 631.414.3:631.417:632.122.1

## АДСОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ С УЧАСТИЕМ ФУЛЬВОКИСЛОТ И ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ<sup>1</sup>

© 2022 г. М. Б. Никишина<sup>1</sup>, Л. В. Переломов<sup>1,\*</sup>, Ю. М. Агрощенко<sup>1</sup>,  
Т. М. Минкина<sup>2</sup>, Е. В. Иванова<sup>1</sup>, Л. Г. Мухторов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого  
300026 Тула, просп. Ленина, 125, Россия

<sup>2</sup>Академия биологии и биотехнологии им. Д. И. Ивановского Южного федерального университета  
344090 Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194/1, Россия

\*E-mail: perelomov@rambler.ru

Поступила в редакцию 12.11.2021 г.

После доработки 14.03.2022 г.

Принята к публикации 15.04.2022 г.

Изучено поглощение фульвокислот (ФК) на бентоните и каолините в присутствии ионов тяжелых металлов по изменению оптической плотности равновесных растворов. Адсорбция торфяных ФК на поверхности бентонита при изученных концентрациях проходила по полимолекулярному механизму и носила ступенчатый характер. Поглощение ФК на каолините может быть описано механизмом мономолекулярной адсорбции. В трехкомпонентных системах с фульвокислотами, глинистыми минералами и ионами переходных элементов происходили сложные процессы, включавшие образование солей и комплексных соединений и адсорбцию. Поглощение окрашенных комплексных соединений ФК со свинцом на поверхности бентонита увеличивалось с ростом концентрации металла, в то время как изучение поглощения комплексных соединений ФК с цинком по величине оптической плотности раствора было затруднено. Адсорбция комплексных соединений ФК со свинцом и цинком каолинитом находилась в прямой зависимости от концентрации металлов в растворе, причем в присутствии свинца поглощение проходило более эффективно, чем в присутствии цинка.

**Ключевые слова:** адсорбция, глинистые минералы, фульвокислоты, ионы тяжелых металлов.

**DOI:** 10.31857/S0002188122070092

### ВВЕДЕНИЕ

Глинистые минералы и гуминовые вещества – одни из важнейших компонентов, контролирующей аккумуляцию, подвижность и биологическую доступность соединений элементов в почвах [1]. Состав и свойства этих компонентов, их взаимодействия между собой оказывают влияние на формирование почвенной структуры, поглощение и перенос питательных веществ и поллютантов, развитие эрозийных процессов [2, 3]. Гумусовые кислоты образуют с минеральными компонентами органо-минеральные структуры [2], под которыми понимаются не только химические соединения, но и межмолекулярные агломераты, построенные за счет водородных связей и других дальнедействующих сил.

Сорбционные свойства глин на протяжении длительного времени активно используют для

иммобилизации различных загрязнителей в почвах, очистки природных и сточных вод, в промышленности. Поглощение анионных веществ глинистыми минералами выражено в меньшей степени и составляет  $\leq 2$  смоль/кг для каолинитов [4] и  $< 5$  смоль/кг для смектитов [5]. Анионный обмен обычно происходит на краях алюмосиликатных слоев и зависит от pH среды [4].

Все минералы смектитовой группы имеют низкую величину заряда (0.2–0.6 ед. на элементарную ячейку) за счет невысокой степени изоморфного замещения ионов в тетраэдрических или октаэдрических позициях, что приводит к слабому электростатическому взаимодействию между отрицательно заряженными пакетами и межпакетными катионами. Внешняя удельная поверхность смектитовых глин достигает 40–70 м<sup>2</sup>/г, общая удельная поверхность – 450–850 м<sup>2</sup>/г [6, 7], пористость –  $\approx 0.006$ –0.010 см<sup>3</sup>/г [8]. Емкость катионного обмена, определенная общепринятыми методами, для смектитов из разных месторождений составляет 65–135 ммоль-экв/100 г [9]. Трехслойные филло-

<sup>1</sup> Исследование выполнено в рамках Гранта правительства Тульской области в области науки и техники (2021–022 г.), соглашение № ДС/262.

силикаты с расширяющейся структурной ячейкой (группа смектита) являются основными минералами для синтеза органогилин – модифицированных адсорбцией молекул органического поверхностно-активного вещества и/или иного органического вещества глинистых минералов, сохраняющих структуру исходного минерала [10].

Широкая распространенность и дешевизна каолиновых глин являются причиной их использования как адсорбентов для различных загрязнителей. Диапазон катионообменной способности двухслойных минералов группы каолинита составляет от 1 до 10 мг-экв/100 г при небольшой площади удельной поверхности (7–30 м<sup>2</sup>/г) [11]. Среди глинистых минералов группы 1 : 1 только минералы подгруппы каолинита взаимодействуют с различными органическими молекулами, серпентины неактивны [12].

Введение в систему, представленную глинистыми минералами и гумусовыми кислотами (фульвокислотами (ФК) и гуминовыми кислотами (ГК)) катионов микроэлементов делает поведение ее компонентов еще более сложным и может быть описано с помощью следующих процессов: 1 – адсорбция свободных и гидратированных катионов металлов на поверхности минерала, 2 – адсорбция свободных и гидратированных катионов металлов поверхностью минерала модифицированной вследствие образования минерал-органических кластеров и матриц при взаимодействии с анионами растворенных органических веществ, 3 – образование комплексных соединений металлов с органическими компонентами раствора различного состава, 4 – адсорбция заряженных комплексных форм ТМ на модифицированных и немодифицированных поверхностях минерала [13]. При этом адсорбция металлорганических комплексов поверхностью минерала может происходить как путем взаимодействия металла с поверхностью, так и через органический лиганд [14]. В природных условиях в реакциях адсорбционного взаимодействия могут участвовать лишь фульвокислоты либо низкомолекулярные фракции гуминовых кислот, тогда как взаимодействию высокомолекулярных компонентов гумуса с почвенными минералами должна препятствовать их низкая растворимость [15].

Цель работы – исследование адсорбционных процессов, происходящих на глинистых минералах в присутствии фульвокислот и тяжелых металлов.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения исследования был выбран Набентонит Саригюхского месторождения (респуб-

лика Армении). Минерал был предоставлен компанией BentoGroupMinerals (Москва). Производитель указал следующий оксидный состав коммерческого минерала: SiO<sub>2</sub> – 58.25, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 14.27, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 4.37, MgO – 3.62, Na<sub>2</sub>O – 2.25, K<sub>2</sub>O – 1.20, CaO – 2.07%. Бентонит имеет ЕКО 105 мг экв/100 г и рН<sub>Н<sub>2</sub>О</sub> 9.6.

Минералогический состав бентонита и каолинита был изучен методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре ДРОН-3 (CuKα-излучение, с шагом 0.1° и временем сканирования 10 с). Рентген-дифрактометрический спектр использованного бентонита показан на рис. 1а. В минерале выявлено высокое содержание монтмориллонита (12.49 Å), незначительные примеси кварца (3.32 Å) и полевых шпатов (3.20 Å).

В работе был использован каолин Просяновского месторождения (Украина). Данные рентген-дифрактометрического анализа каолинита (рис. 1б) подтвердили высокое содержание в минерале каолинита и наличие примесей слюды (1–2%), кварца и полевых шпатов, рН<sub>Н<sub>2</sub>О</sub> 9.2. По данным производителя, минерал имеет следующий оксидный состав SiO<sub>2</sub> – 46.9, TiO – 0.8, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 38, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0.6, CaO – 0.39, MgO – 0.05%.

Гумусовые кислоты получали из низинного торфа месторождения “Коммуна”, расположенного в Суворовском р-не Тульской обл. (Россия). Согласно [16], измельченный торф несколько раз обрабатывали смесью бензол : этанол = 1 : 1 в соотношении торф : экстрагент = 1 : 3. После экстракции торф высушивали при температуре 40–60°C в течение 8 ч до исчезновения запаха бензола. Затем торф заливали раствором 0.1 М NaOH в соотношении 1 : 10, выдерживали на водяной бане при 90°C в течение 3 ч и оставляли на ночь. Щелочной раствор сливали и отфильтровывали. Экстракцию повторяли несколько раз. Для выделения гумусовых кислот полученный щелочной экстракт подкисляли с помощью HCl до pH 1.5. Затем путем фильтрации отделяли раствор фульвокислот от осадка гуминовых кислот. Фульвокислоты помещали в диализные мешки и выдерживали в дистиллированной воде до отрицательной реакции на хлорид-ионы. Далее кислоты были высушены над безводным CaCl<sub>2</sub> при 20°C до постоянной массы и перетерты в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния.

Функциональный состав ФК анализировали методами ИК-спектроскопии. ИК-спектры снимали на ИК-Фурье-спектрометре “Nikolet-380”. Для всех проб были соблюдены одинаковые условия: масса навески – 0.002 г; масса KBr – 0.2 г. Изученные ФК характеризовались типичными

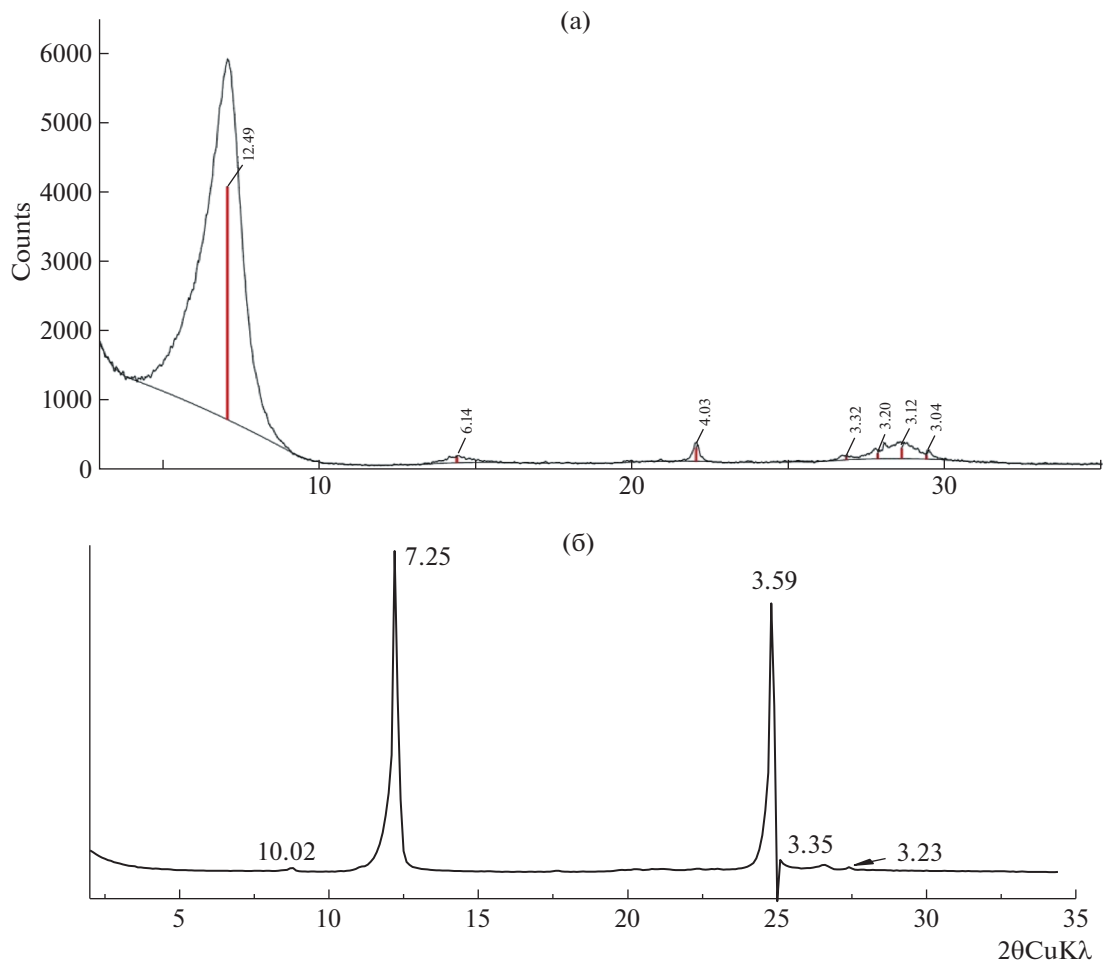


Рис. 1. Рентген-дифрактометрический спектр: (а) – бентонита, (б) – каолинита.

полосами поглощения [17] ИК-спектров различной интенсивности (рис. 2).

Широкая полоса с максимумом поглощения  $\sim 3259 \text{ см}^{-1}$  указывала на наличие гидроксильных групп, связанных в той или иной степени водородными связями. Гидроксильной группой и группой  $=\text{C}-\text{O}-$  обусловлена также полоса с максимумом  $1227 \text{ см}^{-1}$ . Максимум  $2936 \text{ см}^{-1}$  мог указывать как на валентные колебания  $\text{OH}$ -связей [18], так и метиловых и метиленовых групп [17]. В области  $1700-1720 \text{ см}^{-1}$  (с максимумом  $1713 \text{ см}^{-1}$ ) регистрировали валентные колебания связи  $\text{C}=\text{O}$  карбоновых кислот, при этом речь шла только о свободных карбоксильных группах. Полоса с максимумом  $1405 \text{ см}^{-1}$  указывала на симметричные колебания карбоксилат-ионов, с максимумами  $1558 \text{ см}^{-1}$  и  $1634 \text{ см}^{-1}$  – на их асимметричные колебания, характеризующие валентные колебания связи  $\text{C}=\text{O}$  в недиссоциированных карбоксильных группах и сложных эфирах [17, 18]. Однако полосы  $1634 \text{ см}^{-1}$  могли также ха-

рактеризовать наличие в молекулах ароматических фрагментов и пептидных связей. Полоса деформационных колебаний с максимумом  $1030 \text{ см}^{-1}$  могла характеризовать связи  $\text{C}-\text{O}$  циклических и алифатических эфиров и спиртов, а также возможное присутствие полисахаридов, что подтверждено данными спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Содержание функциональных групп (табл. 1) и распределение углерода фульвокислот по структурным фрагментам (табл. 2) определяли методом спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

Работы выполнены в Ресурсном центре “Магнитно-резонансные методы исследования” Санкт-Петербургского государственного университета на приборе “Avance 400 WB” со стандартным двухканальным датчиком с системой вращения под магическим углом. Ротор – 4 мм, оксид циркония, частота вращения –  $12\,500 \text{ Гц}$ . Для получения спектров гуминовых веществ (ГВ) были использованы 2 метода: 1 – метод прямого возбуждения (количество сканов – 5000, длитель-

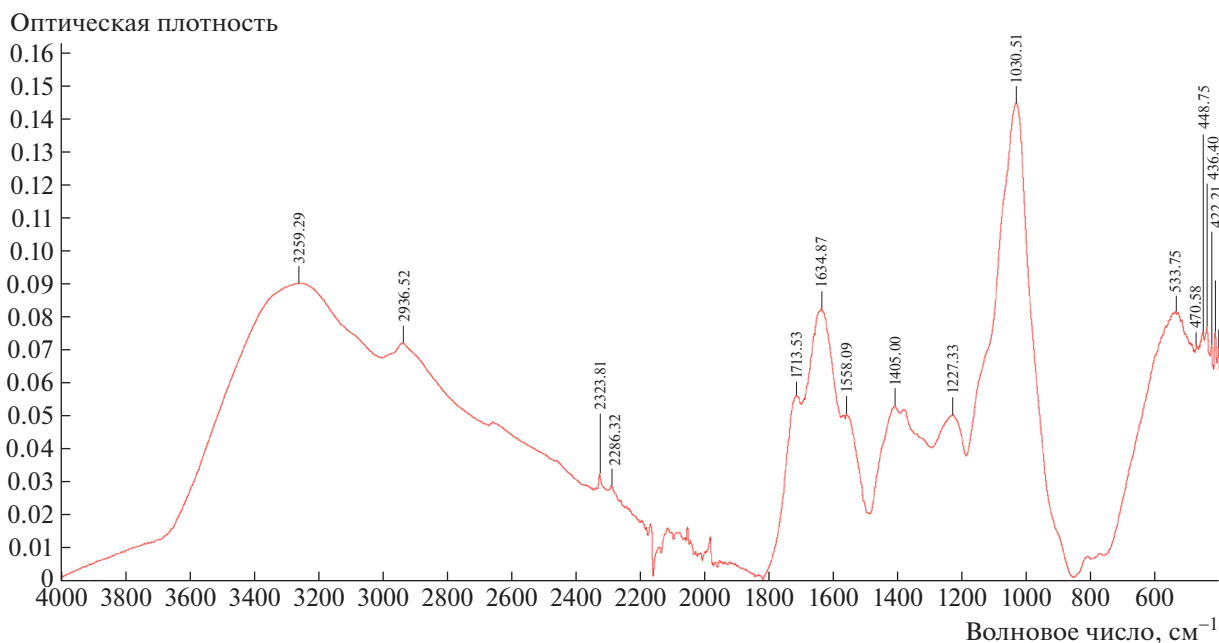


Рис. 2. ИК-спектр ФК черноольхового низинного торфа.

ность возбуждающего импульса – 3.2 мкс, релаксационная задержка – 10 с), 2 – метод кросс-поляризации/вращения под магическим углом (CP/MAS) (количество сканов – 2500, длительность контакта – 500 мкс, релаксационная задержка – 3 с).

Данные спектроскопии ЯМР показали, что составе ФК содержание кетонных и хиноидных групп достигало 1.13% (по сравнению с 0.20% в ГК, выделенных из этого же торфа [19]). О наличии лигнинной составляющей (как наиболее устойчивой к трансформации в условиях малого доступа кислорода и низкой биологической активности водоемов) можно судить по сигналам  $\delta_C \approx 56$  м.д (CH<sub>3</sub>O-группы). Содержание C<sub>alk</sub>-O фрагментов в образце ФК достаточно высокое (47.7%), что также свидетельствовало о “незрелости” используемого для получения ФК торфа (табл. 1). Показатель ароматичности  $f_{ar}$  для ФК

составлял всего 15.87 (для ГК – 40.68 [19]). Содержание гидрофобных компонентов в составе ФК, определенное данным методом, составляло 33.79% (табл. 2).

Для изучения адсорбции фульвокислот на глинистых минералах использовали их водные растворы с концентрациями: 0.05, 0.1, 0.5, 1.0 г/л при рН 4.0. Также были изучены адсорбционные процессы в системах: ФК–ионы Pb<sup>2+</sup>–бентонит (или каолинит), ФК–ионы Zn<sup>2+</sup>–бентонит (или каолинит) при увеличивающихся концентрациях ионов металлов и постоянной концентрации ФК. Для этого навеску адсорбента помещали в колбы с рабочими растворами фульвокислот и солей Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и выдерживали в течение 3 ч при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Использовали концентрации солей металлов: 0.5, 1.0, 2.0 ммоль/л. Концентрация ФК

Таблица 1. Содержание функциональных групп в составе ФК, использованных для эксперимента, определенное методом ЯМР <sup>13</sup>C-спектроскопии

Содержание атомов углерода в структурных фрагментах (относительные интенсивности*, %)							
ГВ	C=O (220–185)**	COOH, COOR (185–165)	C <sub>ar</sub> -O (160–140)	C <sub>ar</sub> -H, C <sub>ar</sub> -C (140–90)	C <sub>alk</sub> -O, C <sub>эф</sub> -O <sub>4</sub> (90–65)	CH <sub>3</sub> O (65–55)	C <sub>alk</sub> (55–10)
ФК	1.13	4.60	1.05	14.82	47.70	11.73	18.97

\*Доли соответствующих атомов углерода от общего их количества, выраженные в % и рассчитанные из интегральных интенсивностей:  $P_x = I_x / I_{общ}$   
 \*\*Химические сдвиги,  $\delta_C$ , м.д.

**Таблица 2.** Фрагментный состав ФК, использованных для эксперимента, определенный методом ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии

	$f_{\text{ar}}^a$	$C_{\text{ar}}/C_{\text{alk}}^b$	$\text{O}/\text{C}^c$	$\text{O}/C_{\text{ar}}^e$	$\text{O}/C_{\text{alk}}^d$	$\text{HL}^e, \%$	$\text{HB}^{\text{ж}}, \%$
ФК	15.87	0.20	0.77	0.07	0.76	53.43	33.79

Примечание.  $a$  – показатель общей ароматичности, соответствующий доле ароматических атомов от общего углерода в составе ФК:

$$f_{\text{ar}} = (P_{\text{CarO}} + P_{\text{CarH,C}});$$

$b$  – соотношение ароматической и алифатической частей в макромолекуле ФК:

$$C_{\text{ar}}/C_{\text{alk}} = (P_{\text{CarO}} + P_{\text{CarH,C}})/(P_{\text{Calk-O}} + P_{\text{CH}_3\text{O}} + P_{\text{Calk}});$$

$c$  – показатель, позволяющий оценить долю кислородсодержащих углеродных фрагментов в составе ФК:

$$\text{O}/\text{C} = (P_{\text{C=O}} + 2P_{\text{COOH}} + P_{\text{Car-O}} + 1.25P_{\text{Calk-O}} + 0.5P_{\text{CH}_3\text{O}});$$

$d$  – степень окисленности ароматического ядра:

$$\text{O}/C_{\text{ar}} = P_{\text{Car-O}}/(P_{\text{CarO}} + P_{\text{CarH,C}});$$

$e$  – степень окисленности алифатической компоненты ФК:

$$\text{O}/C_{\text{alk}} = (P_{\text{Calk-O}} + P_{\text{CH}_3\text{O}})/(P_{\text{Calk-O}} + P_{\text{CH}_3\text{O}} + P_{\text{Calk}});$$

$e$  – содержание гидрофильных компонентов:

$$\text{HL} = (P_{\text{C=O}} + P_{\text{COOH}} + P_{\text{Calk-O}});$$

$\text{ж}$  – содержание гидрофобных компонентов:

$$\text{HB} = (P_{\text{Car-H}} + P_{\text{Car-C}} + P_{\text{Calk}}).$$

во всех случаях составляла 1 г/л. Эксперименты проводили при соотношении твердой и жидкой фазы 1 : 100 (0.2 г адсорбента и 20 мл раствора). По окончании процесса растворы отфильтровывали через бумажный фильтр, а затем с помощью мембранного шприцевого фильтра с диаметром пор 0.45 мкм.

Адсорбцию гумусовых кислот на глинистых минералах изучали по изменению оптической плотности растворов на спектрофотометре ПЭ-5300ви, при длине волны 465 нм. Количество поглощенных ФК находили по разности между исходной и равновесной концентрациями, которые определяли по калибровочному графику в координатах  $D_{465}-C$ , где  $C$  – концентрация ФК (мг/мл),  $D_{465}$  – оптическая плотность при 465 нм [15].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Адсорбция ФК на бентоните.* Результаты исследования процесса адсорбции ФК на бентоните представлены в табл. 3 и на рис. 3а. Анализ полученных данных позволил предположить, что адсорбция ФК на бентоните происходила по полимолекулярному механизму, поскольку изотерму можно отнести к типу L3 по Джайлсу [20]. Подобные изотермы были получены при адсорбции на монтмориллоните полиэлектролитов, моделирующих почвенное органическое вещество [21, 22]. Адсорбция ФК на поверхности бентонита проходила в 3 стадии. На начальном этапе, с ростом исходной концентрации ФК до 0.2 г/л, происходило насыщение ФК наиболее доступных ад-

сорбционных центров глинистого минерала. Количество поглощенного адсорбата достигало 0.003–0.004 г/г. В интервале концентраций от 0.2 до 0.5 г/л адсорбционные процессы останавливались или имела место отрицательная адсорбция. В целом часть полученной изотермы в интервале исходных концентраций ФК 0–0.4 г/л напоминала изотерму мономолекулярной адсорбции типа L1 или L2. На этой стадии, по мнению ряда авторов, заполнение поверхности адсорбента проходит по механизму специфической адсорбции [22, 23] за счет взаимодействия полярных групп органического вещества с активными центрами заряженной поверхности минерала. Данный участок изотермы довольно мал, что свидетельствует об ограниченном количестве сайтов специфического поглощения фульвокислот. При этом возможно частичное или полное распрямление органических молекул на поверхности, а также послышное заполнение в виде фибрилл и пачек [22–24]. Подобное поглощение органических веществ в виде достаточно крупных агрегатов могло приводить к их частичной десорбции с поверхности минерала при концентрациях 0.4–0.6 г/л. При увеличении концентрации >0.6 г/л поглощение ФК поверхностью адсорбента возобновлялось и далее усиливалось с ростом концентрации, что свидетельствовало о формировании модифицированной поверхности бентонита в процессе адсорбции фульвокислот и изменении механизма взаимодействия при более высоких использованных концентрациях органического вещества. Также возможно увеличение межпакетного расстояния бентонита за счет частичного интеркалирования

**Таблица 3.** Адсорбция ФК на бентоните по результатам изменения оптической плотности растворов

$C$ исходная	$C$ равновесная	Величина адсорбции	Величина адсорбции, г/г
г/л			
0.05	0.035	0.015	0.0015
0.10	0.070	0.030	0.0030
0.50	0.460	0.040	0.0040
1.00	0.890	0.110	0.0110

**Таблица 4.** Адсорбция ФК на каолините по результатам изменения оптической плотности растворов

$C$ исходная	$C$ равновесная	Величина адсорбции	Величина адсорбции, г/г
г/л			
0.05	0.035	0.015	0.0015
0.10	0.060	0.040	0.0040
0.50	0.390	0.100	0.0100
1.00	0.875	0.125	0.0125

в него фракций фульвокислот. Изучение изменения базального рефлекса  $d_{001}$  методом рентгеноструктурного анализа при модификации бентонита фульвокислотами в концентрации 0.05, 0.2 и 1.0 г/л показало, что для концентрации 0.2 и 1.0 г/л можно говорить о снижении упорядоченности структуры бентонита в присутствии фульвокислот – рефлексы  $d_{003}$  (5.07 Å) и  $d_{005}$  (3.11 Å) присутствовали только на спектре с минимальной концентрацией фульвокислоты (0.05 г/л). При максимальной использованной концентрации (1 г/л) регистрировали смещение базального рефлекса, что иллюстрировало увеличение межпакетного пространства минерала.

*Адсорбция ФК на каолините.* Результаты исследования процесса адсорбции фульвокислот на каолините представлены в табл. 4 и на рис. 3б. Изотерма адсорбции фульвокислот на каолините имела тип L2 [20]. Такая форма изотермы свидетельствовала о том, что при низких концентрациях адсорбата он имеет относительно высокое химическое сродство с поверхностью адсорбента. По мере заполнения сорбционных центров уменьшалось количество незаполненных сорбционных позиций и соответственно – снижалось количество адсорбированного вещества [25]. Авторы [26, 27] считают, что связывание гумусовых

кислот каолинитом, происходит как за счет неспецифической, а также и специфической адсорбции между положительно заряженными центрами каолинита и карбоксильными группами кислот, а также за счет гидрофобного связывания. При этом изотерма демонстрирует близкое насыщение каолинита в отличие от изотермы адсорбции ФК на бентоните, имеющей резко восходящий вид в области максимальных концентраций, что согласуется с емкостями поглощения изученных минералов. Таким образом, для двухслойного и трехслойного с расширяющейся структурой глинистого минерала адсорбционные взаимодействия с фульвокислотами имели свою ярко выраженную специфику.

*Адсорбционные процессы в системе бентонит–ФК–ионы тяжелых металлов.* Влияние увеличивающихся концентраций свинца и цинка на изменение оптической плотности растворов фульвокислот, раствора фульвокислот и бентонита и надосадочной жидкости суспензии бентонита показано на рис. 4. Измерение оптической плотности проводили относительно дистиллированной воды.

Полученные данные показали тенденцию к увеличению оптической плотности раствора ФК с увеличением концентрации ионов свинца. Такое поведение системы могло быть обусловлено образованием окрашенных комплексных соединений металла с ФК при взаимодействии с функциональными группами гумусовой кислоты [28]. Данные ИК-спектрометрии и ЯМР  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии свидетельствовали о значительном количестве функциональных групп в составе использованных ФК, которые могли быть использованы для формирования комплексных соединений и солей. В системе ФК– $\text{Pb}^{2+}$ –бентонит изменение оптической плотности раствора с увеличением концентрации металла носило противоположный характер – она уменьшалась, что свидетельствовало об адсорбции бентонитом как ФК, так и их окрашенных комплексов этих органических соединений со свинцом.

В случае с раствором нитрата цинка увеличение концентрации соли практически не влияло на оптическую плотность в системе ФК– $\text{Zn}^{2+}$ . Это объясняется бесцветной окраской большинства комплексных соединений цинка с полидентатными лигандами [29]. Интересно, что при постоянной концентрации ФК адсорбция их комплексных соединений с цинком на поверхности бентонита при низкой концентрации металла уменьшалась по сравнению с исходным раствором. Увеличение концентрации цинка до 1 ммоль/л сопровождалось ростом оптической плотности, которая при 2 ммоль/л оставалась неизменной и близкой к исходному раствору. Возможно, что

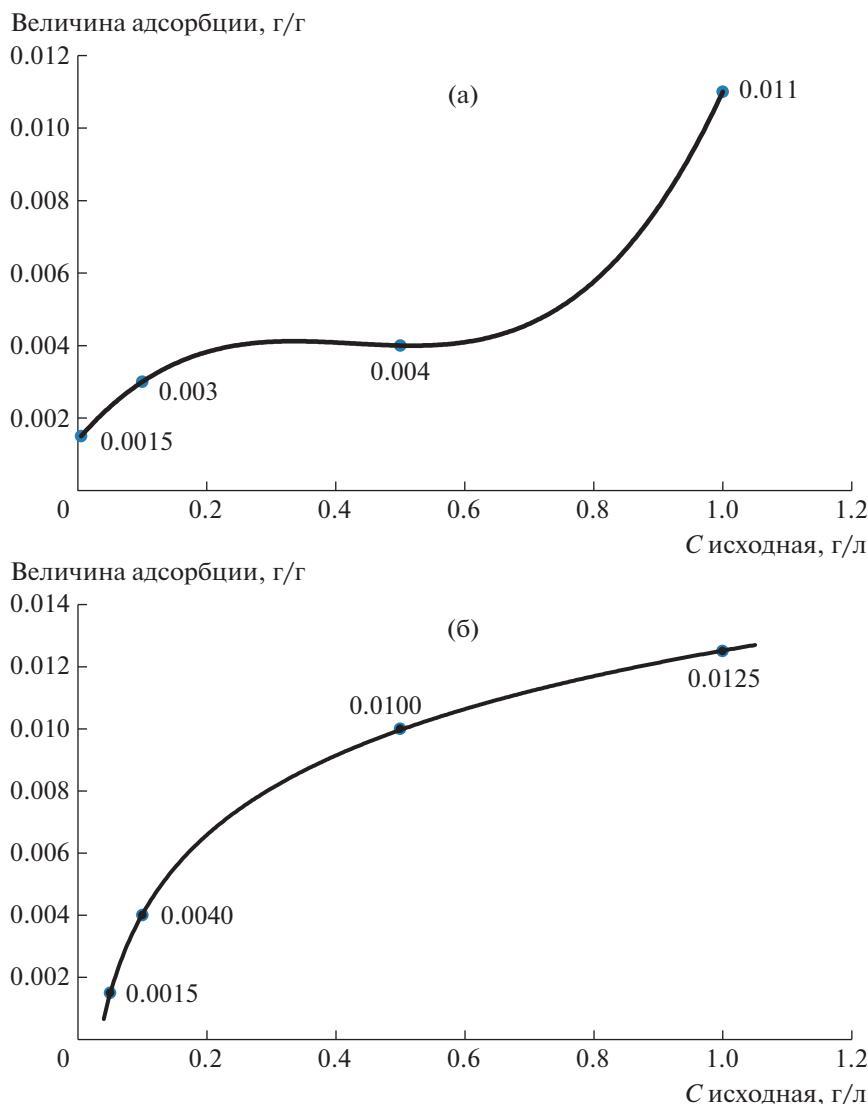


Рис. 3. Изотерма адсорбции ФК: (а) – на бентоните, (б) – на каолините.

при самой низкой использованной концентрации металла он способствовал поглощению комплексов металл–ФК посредством формирования катионных мостиков с поверхностью минерала [14]. При более высоких концентрациях наблюдали более сложное поведение комплексов цинка и фульвокислот, которое, исходя из отсутствия изменения оптической плотности, формально можно интерпретировать как отсутствие поглощения.

*Адсорбционные процессы в системе каолинит–ФК–ионы тяжелых металлов.* Адсорбционные процессы в двухкомпонентных и трехкомпонентных системах ФК–металл, каолинит–металл и ФК–металл–каолинит также изучали по результатам измерения оптической плотности при возрастающих концентрациях свинца и цинка (рис. 5). Исходя из данных об изменении оптической

плотности растворов, поглощение комплексных соединений свинца и цинка с фульвокислотами каолинитом возрастало с ростом концентраций металлов, что демонстрировало значимость катионов микроэлементов во взаимодействии между органическим веществом почв и глинистыми минералами. С учетом того, что значительный вклад в величину оптической плотности вносили окрашенные комплексные соединения ФК со свинцом, адсорбция комплексов ФК с эти элементом проходила на поверхности каолинита более интенсивно, чем комплексов с цинком.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, адсорбция торфяных ФК на поверхности бентонита при изученных концен-

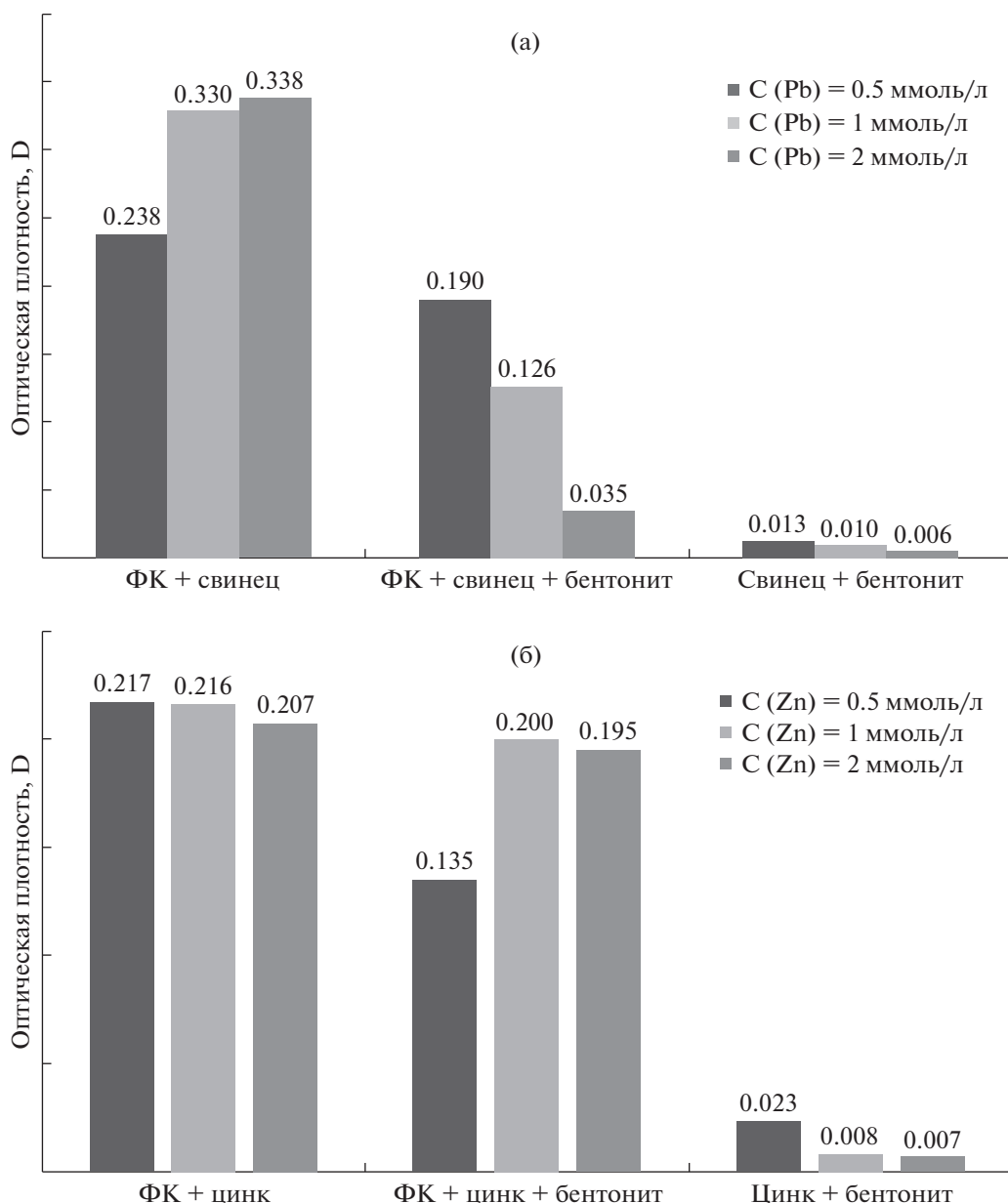


Рис. 4. Зависимость оптической плотности изученных систем на бентоните от концентрации: (а) – Pb<sup>2+</sup>, (б) – Zn<sup>2+</sup>.

трациях проходила по полимолекулярному механизму и носила ступенчатый характер. Изотерму адсорбции ФК на бентоните можно отнести к типу L3 по Джайлсу. Ступенчатость адсорбции можно объяснить формированием новых сорбционных позиций при модификации поверхности бентонита ФК и увеличением межпакетного расстояния за счет частичного интеркалирования органических молекул. Адсорбция ФК на каолините может быть описана механизмом мономолекулярной адсорбции с изотермой типа L2.

В трехкомпонентных системах, включающих фульвокислоты, глинистые минералы и ионы пе-

редных элементов, происходили сложные процессы, включавшие образование солей и комплексных соединений и адсорбцию. Поглощение окрашенных комплексных соединений ФК со свинцом на поверхности бентонита увеличивалось с ростом концентрации металла. Поглощение комплексных соединений ФК с цинком имело более сложный характер и при концентрациях металла 1 и 2 ммоль/л, исходя из отсутствия изменений оптической плотности, можно формально говорить об отсутствии поглощения бентонитом. Адсорбция комплексных соединений ФК со свинцом и цинком каолинитом находилась в пря-



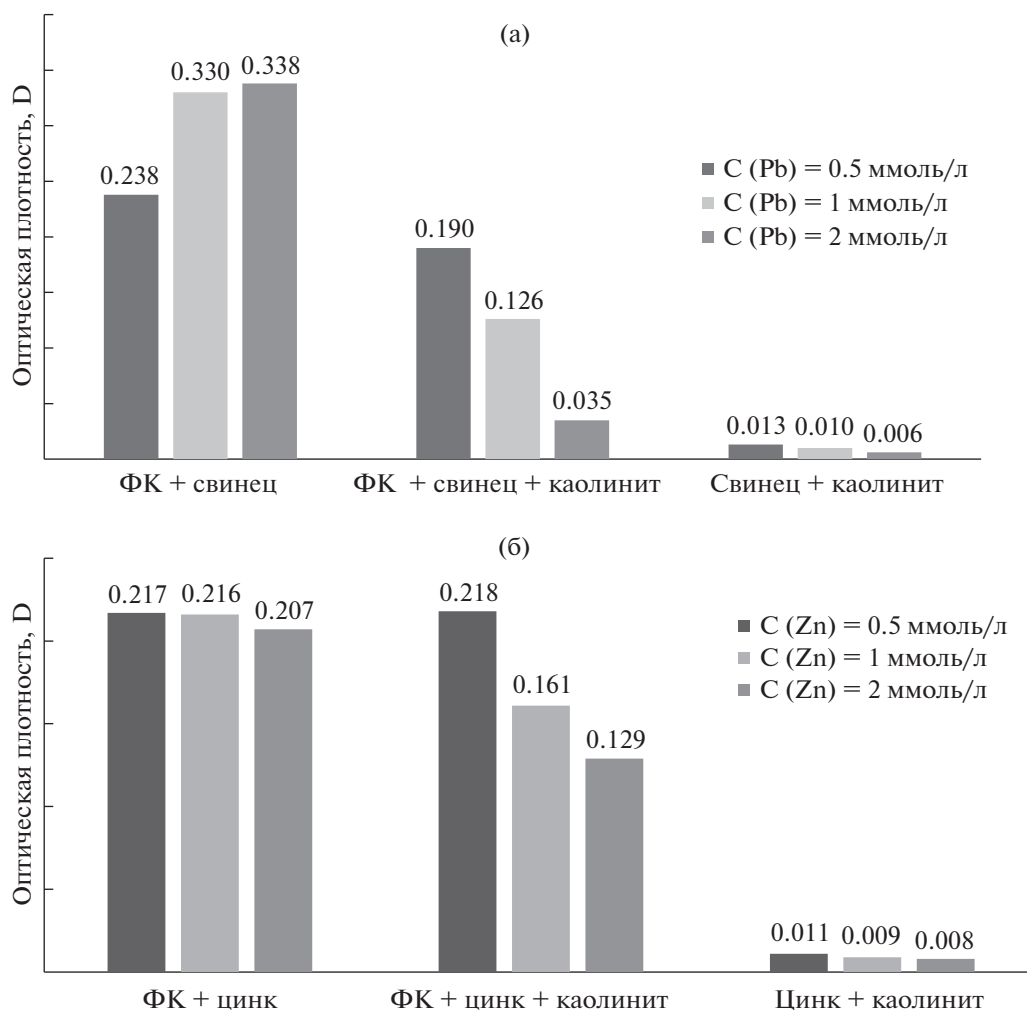


Рис. 5. Зависимость оптической плотности изученных систем на каолините от концентрации: (а) – Pb<sup>2+</sup>, (б) – Zn<sup>2+</sup>.

мой зависимости от концентрации металлов в растворе, причем в присутствии свинца поглощение проходило более эффективно, чем в присутствии цинка.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Переломов Л.В., Чилачава К.Б., Швыкин А.Ю., Атрощенко Ю.М. Влияние органических веществ гумуса на поглощение тяжелых металлов глинистыми минералами // *Агрохимия*. 2017. № 2. С. 89–96.
2. Зубкова Т.А., Карпачевский Л.О. Матричная организация почв. М.: РУСАКИ, 2001. 296 с.
3. Kloster N., Marcelo A. Interaction of humic acids with soil minerals: adsorption and surface aggregation induced by Ca<sup>2+</sup> // *Environ. Chem.* 2015. V. 12. № 6. P. 731–738.
4. Dixon J.B. Kaolin and serpentine group minerals // *Minerals in soil environments*. 2nd ed. / Eds. Dixon J.B., Weed S.B. SSSA Book Series. 1989. № 1. P. 467–525.
5. Borchardt G. Smectites // Там же. P. 675–727.
6. Осипов В.И., Соколов В.Н., Румянцева Н.А. Микроструктура глинистых пород / Под ред. Сергеева Е.М. М.: Недра, 1989. 211 с.
7. Покидько Б.В., Буканова Е.Ф., Тютюрский И.А., Ильина М.Б. Влияние ионов кальция на адсорбцию ионных и неионных ПАВ на бентоните // *Вестн. МИТХТ*. 2009. Т. 4. № 1. С. 77–83.
8. Fetter G., Bosch P. Microwave effect on clay pillaring // *Pillared Clays and Related Catalysts* / Eds. Gil A., Korili S.A., Trujillano R., Vicente M.A. N.Y., Dordrecht, Heidelberg, London: Springer, 2010. P. 1–21.
9. Ammann L., Bergaya F., Lagaly G. Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited // *Clay Minerals*. 2005. V. 40. P. 441–453.
10. Переломов Л.В., Атрощенко Ю.М., Минкина Т.М., Переломова И.В., Бауэр Т.В., Пинский Д.Л. Органоглины – новый класс перспективных сорбентов для ремедиации химически загрязненных объектов окружающей среды // *Агрохимия*. 2021. № 8. С. 82–96.

11. *Kumar A., Lingfa P.* Sodium bentonite and kaolin clays: Comparative study on their FT-IR, XRF, and XRD // *Materials Today: Proceedings*. 2020. V. 22. P. 737–732.
12. *Lagaly G., Ogawa M., Dekany I.* Clay mineral-organic interactions // *Handbook of clay science. Developments in clay science. V. 5* / Eds. Bergaya F., Lagaly G. Elsevier, 2013. P. 435–505.
13. *Переломов Л.В., Пинский Д.Л., Виоланте А.* Влияние органических кислот на адсорбцию меди, свинца и цинка гетитом // *Почвоведение*. 2011. № 1. С. 26–34.
14. *Elliot H.A., Huang C.P.* Adsorption characteristics of some Cu(II) complexes on aluminosilicates // *Water Res.* 1981. V. 15. P. 849–855.
15. *Заварзина А.Г., Демин В.В.* Взаимодействие гуминовых кислот различного происхождения с минералами почв // *Тр. V Всерос. конф. “Гуминовые вещества в биосфере”*. СПб.: Изд. дом СПбГУ, 2010. С. 242–249.
16. *Lowe L.E.* Studies on the nature of sulphur in peat humic acids from the Fraser river delta, British Columbia // *Sci. Total. Environ.* 1992. V. 113. P. 133–145.
17. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1985. 376 с.
18. *Ненахов Д.В., Гасанова Е.С., Котов В.В., Стекольников К.Е., Селеменев В.Ф., Карпов С.И.* Спектроскопическое исследование состава фульвокислот чернозема выщелоченного // *Сорбц. и хроматограф. процессы*. 2009. Т. 9. Вып. 5. С. 659–664.
19. *Переломов Л.В., Пинский Д.Л., Переломова И.В., Апрощенко Ю.М.* Адсорбционная способность природных и окисленных гуминовых кислот низинного торфа по отношению к тяжелым металлам // *Агрохимия*. 2019. № 12. С. 66–74.
20. *Giles Ch.H., Smith D., Huitson A.* A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical // *J. Colloid Interface Sci.* 1974. V. 47. Iss. 3. P. 755–765.
21. *Курочкина Г.Н.* Влияние преадсорбированных полиэлектролитов на поверхностные свойства и дисперсность глинистых минералов и почв // *Физ.-хим. поверхность и защита мат-лов*. 2019. Т. 55. № 2. С. 158–169.
22. *Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л.* Формирование минерало-органической матрицы при адсорбции полиэлектролитов на почвенных минералах и почвах // *Почвоведение*. 2012. № 11. С. 1199–1210.
23. *Липатов Ю.С., Сергеева Л.М.* Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 195 с.
24. *Киселев А.В., Эльтеков Ю.А., Новикова В.Н.* Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий. М.: Наука, 1966. 318 с.
25. *Соколова Т.А., Трофимов С.Я.* Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: уч. пособ. по некоторым главам химии почв. Тула: Гриф и К, 2009. 172 с.
26. *Balnois E., Wilkinson K.J., Lead J.R., Buffle J.* Atomic force microscopy of humic substances: effects of pH and ionic strength // *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 3911–3917.
27. *Sokolowska Z., Sokolowski S.* Influence of humic acid on surface fractal dimension of kaolin: analysis of mercury porosimetry and water vapour adsorption data // *Geoderma*. 1999. V. 88. P. 233–249.
28. *Логвинова В.Б.* Синтез и строение комплексов свинца (II) с анионами аминокислот: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Владивосток: ДО РАН, 2003. 28 с.
29. *Бушуев М.Б.* Комплексы железа, меди, цинка и кадмия с полидентатными лигандами: синтез, свойства, полиморфизм, термические светоиндуцированные переходы: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2019. 40 с.

## Adsorption Processes on Clay Minerals with the Participation of Fulvic Acids and Heavy Metal Ions

**M. B. Nikishina<sup>a</sup>, L. V. Perelomov<sup>a, #</sup>, Y. M. Atroshchenko<sup>a</sup>, T. M. Minkina<sup>b</sup>,  
E. V. Ivanova<sup>a</sup>, and L. G. Mukhtorov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>*Tula Lev Tolstoy State Pedagogical University  
prosp. Lenina 125, Tula 300026, Russia*

<sup>b</sup>*Academy of Biology and Biotechnology, Southern Federal University  
prosp. Stachki 194/1, Rostov-on-Don 344090, Russia*

<sup>#</sup>*E-mail: perelomov@rambler.ru*

The adsorption of fulvic acids (FA) on bentonite and kaolinite in the presence of heavy metal ions was studied using changing the optical density of equilibrium solutions. The adsorption of peat FA on the bentonite surface at the studied concentrations proceeds according to the polymolecular mechanism and has a stepwise character. The sorption of FA on kaolinite can be described by the mechanism of monomolecular adsorption. In ternary systems, consisting fulvic acids, clay minerals and heavy metal ions, complex processes, including the formation of salts and complex compounds and adsorption, occur. The adsorption of colored complexes of FA with lead on the surface of bentonite increases with an increase in the metal concentration, while the study of the sorption of complexes of FA with zinc using the optical density of the solution is difficult. The adsorption of complex compounds of FA with lead and zinc by kaolinite directly depends on the concentration of metals in solution; in the presence of lead, adsorption proceeds more efficiently than in the presence of zinc.

*Key words:* adsorption, clay minerals, fulvic acids, heavy metal ions.