ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. НАУКИ О ЗЕМЛЕ, 2020, том 492, № 2, с. 57–60

ГЕОХИМИЯ

УДК 550.47:550.72

СОРБЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ-ПРИМЕСЕЙ КОМПОНЕНТАМИ НИЖНЕ-СРЕДНЕМИОЦЕНОВЫХ БУРЫХ УГЛЕЙ СЕРГЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ВЕРХНЕЕ ПРИАМУРЬЕ)

© 2020 г. Л. М. Павлова[1,*], В. И. Радомская[1], Л. П. Шумилова[1],
член-корреспондент РАН А. П. Сорокин[1], С. М. Радомский[1]

Поступило 05.03.2020 г.
После доработки 20.03.2020 г.
Принято к публикации 23.03.2020 г.

На основе модельных экспериментов по сорбции химических элементов из многокомпонентных растворов грибной биомассой, бурым углем и гуминовыми кислотами сделано предположение, что качественные изменения органического вещества при трансформации растительной биомассы в уголь обуславливают превалирование одного из механизмов сорбции. На начальной стадии биомасса микроскопических грибов за счет комбинации механизмов – ионного обмена, хелатирования, восстановительных реакций – может способствовать фиксации значительных объемов элементов с образованием нульвалентных частиц. В дальнейшем гуминовые кислоты, преимущественно за счет ионного обмена, могут фиксировать большие количества Cu, Cr, Zn, Co, Ni, Pb и Fe с образованием органоминеральных соединений. На буром угле сорбируется гораздо меньше элементов, и это происходит в основном по механизму межмолекулярных взаимодействий.

Ключевые слова: элементы-примеси, многокомпонентные растворы, сорбция, механизм, микроскопические грибы, гуминовые кислоты, бурый уголь

DOI: 10.31857/S2686739720060146

Ископаемые угли нередко характеризуются повышенными концентрациями ценных элементов-примесей в разных формах нахождения [1–4]. На геохимическую специализацию углей оказывают влияние первично-осадочные факторы формирования и характер минерального питания торфяных болот [3, 5]. Также немаловажное значение имеет наследуемая от биопредшественника природа органического вещества. Это и прижизненное накопление элементов растениями-углеобразователями, и сорбция разлагающими органику бактериями, микроскопическими грибами, и концентрирование элементов органическим веществом (ОВ) торфов и углей. Состав, стадия трансформации ОВ обуславливают разнообразие механизмов концентрирования элементов [6, 7]. Биологические соединения и продукты их распада способны к сорбционному взаимодействию с ионами металлов. Бактерии, микроскопические грибы – основные минерализаторы растительной массы, могут концентрировать элементы с образованием нульвалентных наночастиц [8–11]. Торф сорбирует ионы металлов с образованием минеральных фаз [12]. Очень часто о механизмах накопления элементов-примесей углями на ранних стадиях их образования судят сугубо предположительно [5, 13]. Для прояснения этого вопроса нами выполнено экспериментальное исследование возможных механизмов сорбции бурым углем и компонентами-биопредшественниками (гуминовыми кислотами, биомассой микромицетов) потенциально ценных элементов-примесей из многокомпонентных систем.

Для экспериментов использовали бурые угли (У) расположенного в Зейско-Буреинском бассейне Сергеевского месторождения, выделенные из него гуминовые кислоты (ГК) и биомассу микромицета *Penicillium canescens* 9(6), выделенного ранее из углей этого же месторождения. ГК получали по ГОСТ 9517-94; грибную биомассу (Гр) – как описано в [10]. Процессы сорбции изучали методом ограниченного объема (10 мл), варьируя состав растворов (4–7 элементов), их концентрацию (0.5–50 мг/л), pH (1.4–5.5). В работе были использованы стандартные растворы концентрацией 1 мг/мл, приготовленные на основе сульфатов Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), а также стандартные растворы Fe(III), Pb(II) и Cr(VI), приго-

[1] *Институт геологии и природопользования Дальневосточного отделения наук Российской академии наук, Благовещенск, Россия*
**E-mail: pav@ascnet.ru*

товленные из гексацианоферрата калия, ацетата свинца, бихромата калия соответственно. Концентрацию ионов в растворах определяли атомно-абсорбционным методом (спектрометр iCE3000). Анализ ультраструктуры образцов, их ИК-спектров выполняли как описано в [10–12].

ГК и Гр отличались высоким извлечением химических элементов из модельных многокомпонентных растворов в отличие от угля. В слабокислых (pH 4.7–5.5) разбавленных (0.5–5 мг/л) растворах наблюдали максимальное извлечение Pb и Fe гуминовыми кислотами и грибной биомассой: для ГК степень извлечения составила 92–98 и 88–98%, для Гр – 92–93 и 80–98%, для У – 57–85 и 59–70% соответственно. По остальным элементам среди сорбентов сохраняется аналогичная тенденция, но степень их извлечения снижается, образуя следующие ряды (%): ГК – $Cu_{84–95} > Cr_{72–86} > Zn_{47–79} > Co_{58–68} > Ni_{40–44}$; Гр – $Cu_{66–95} > Cr_{48–70} > Zn_{58–60} > Co_{36–43} > Ni_{28–35}$; У – $Cr_{65–71} > Ni_{53–66} > Zn_{42–43} \approx Co_{40–45} > Cu_{18–19}$.

При увеличении кислотности среды (pH 1.4) извлечение элементов из разбавленных растворов значительно снижается всеми сорбентами, что связано, по-видимому, с протонированием сорбционно-активных групп в кислой среде. Построенные по степени извлечения последовательности выглядят следующим образом: ГК – $Cu_{36} > Zn_{31} > Ni_{10} > Co_3$; Гр – $Zn_{58} > Cu_{35} > Co_4 > Ni_2$; У – $Cu_{15} > Co_8 > Zn_7 > Ni_1$.

В концентрированных (50 мг/л) кислых (pH 2.5) растворах среди всех элементов также высока степень извлечения Pb и Fe ГК и Гр (97%, 93% и 98%, 94% соответственно), и несколько ниже У (94% и 79%). По остальным элементам эти значения представлены следующими последовательностями для изучаемых сорбентов: ГК – $Cu_{88} > Cr_{77} > Zn_{18} > Co_{15} > Ni_{13}$; Гр – $Cu_{71} > Cr_{32} > Co_{14} > Ni_{13} > Zn_{10}$; У – $Cr_{57} > Cu_{38} > Zn_{12} > Co_8 > Ni_4$. Согласно полученным данным, с увеличением концентрации в интервале 0.5–50 мг/л происходит рост степени извлечения элементов всеми сорбентами (за исключением сорбции Zn на ГК и Гр).

Свойства и взаимовлияние ионов в растворе отражаются на степени их извлечения. Например, ионы Fe^{3+} в кислых растворах при своем достаточно малом радиусе хорошо гидратируются, что объясняет высокие показатели их извлечения. На высокую извлекаемость Pb по сравнению с Cu, Zn, Ni, Co оказывает влияние его большой ионный радиус среди элементов с подобными зарядами [14]. Очень низкая биосорбция Ni связана, вероятно, с незначительной долей его определенной ионной формы в кислых растворах, взаимодействию которой с сорбентом не мешают стерические препятствия. У иона Ni^{2+} малый ионный радиус, низкая поляризуемость, высокая склонность к гидратации и формированию гидратной оболочки, снижающей электростатическое взаимодействие с сорбентом.

Таким образом, ГК и Гр обладают существенными преимуществами перед углем – для них характерны более высокие сорбционные показатели и малое время установления сорбционного равновесия – 6 ч (для угля – 24 ч). Полученные нами данные в отношении ГК согласуются с [15], в отношении грибной биомассы – с [8, 11].

Гуминовые вещества состоят из фрагментов растительных тканей, лигнина, флавоноидов, поэтому органическая часть ГК представлена углеродными полимерами, в составе которых множество разнообразных функциональных групп. В спектре ГК после сорбции по сравнению с ИК-спектром исходной ГК (рис. 1а) зафиксировали уменьшение интенсивности полосы поглощения 1705 $см^{-1}$, соответствующей связи C=O карбоксильных групп. По отношению оптических плотностей полос поглощения карбонильных (1705 $см^{-1}$) и ароматических (1600 $см^{-1}$) групп были рассчитаны ИК-спектральные параметры, характеризующие количественные изменения функциональных групп при взаимодействии ГК с растворами элементов. Нормирование к полосе 1600 $см^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям ароматических фрагментов, обусловлено тем, что ее интенсивность сохраняется при реакциях исследуемых проб с ионами элементов. Структурный параметр D1705/D1600 для исходного образца ГК составил 0.88, после взаимодействия – 0.41. Это свидетельствует о преимущественно ионообменном механизме взаимодействия выделенных из бурого угля ГК с химическими элементами в многокомпонентных растворах (рис. 1б). Дополнительно на ионообменный характер сорбции ионов металлов с ГК указывает сдвиг pH экспериментальной среды в кислую область на 2 ед. Более высокую степень извлечения ионов из раствора ГК по сравнению с Гр и У можно объяснить бóльшим содержанием карбоксильных групп в составе ГК (величина карбоксильной кислотности, в мг-экв/г, составила: ГК – 3.6; Гр – 1.16; У – 0.76).

Сорбционную способность грибного мицелия определяют функциональные группы хитин-глюканового комплекса клеточной оболочки, неструктурных полисахаридов, белков, липидов, пигментов (рис. 1а). После сорбции в ИК-спектрах Гр наблюдается увеличение интенсивности полосы 1541 $см^{-1}$ (амид II) и уменьшение интенсивности полосы поглощения связи C=O карбоксильных групп (1720 $см^{-1}$), обусловленное обменом ионов водорода карбоксильных групп на ионы металлов. Изменение интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах свидетельствует о связи ионов металлов с карбоксил-анионами и азотом аминогрупп. Для Гр были рассчитаны

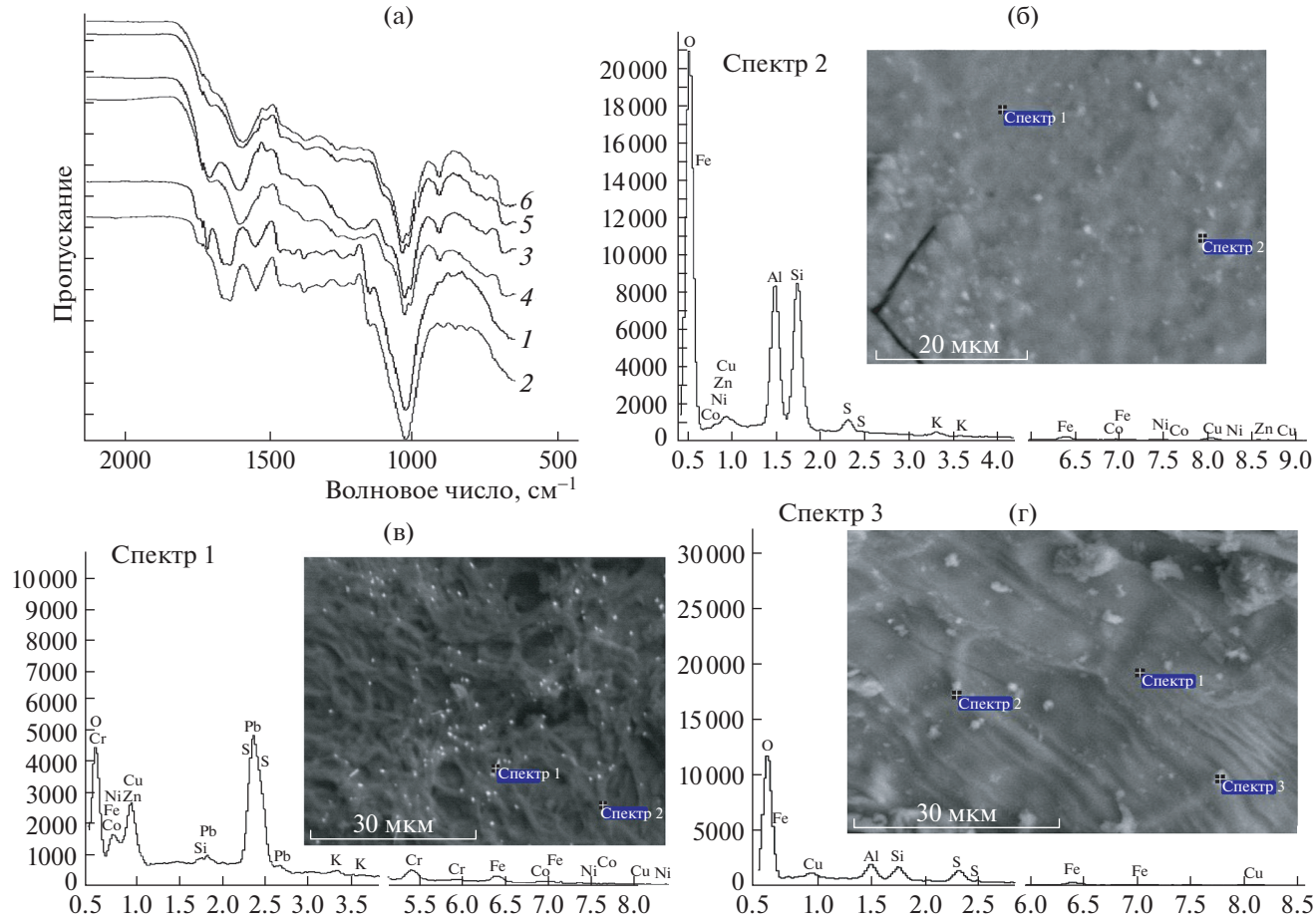

Рис. 1. ИК-спектры (а), электронно-микроскопические снимки поверхности ГК (б), грибной биомассы (в), бурого угля (г) после 7-суточного взаимодействия с химическими элементами в многокомпонентных растворах. Линии спектров Гр, ГК, У – 1, 3, 5 – в исходном состоянии и 2, 4, 6 – после сорбции соответственно.

ИК-спектральные параметры путем нормирования оптической плотности полос поглощения при 1720 см$^{-1}$ и 1541 см$^{-1}$ к полосе 1030 см$^{-1}$. После взаимодействия с многокомпонентными растворами показатель D1716/D1030 снизился с 0.036 до 0.009, а показатель D1550/D1030 увеличился с 0.14 до 0.17. Механизм связывания ионов металлов Гр включает комбинацию ионного обмена, хелатирования, восстановительных реакций, сопровождаемых образованием нульвалентных частиц металлов на материале грибных клеточных стенок (рис. 1в), что не наблюдалось для ГК. В качестве восстанавливающих агентов могут выступать синтезируемые грибами органические кислоты.

Бурые угли представляют собой материал, переходный от торфов к каменным углям. Процесс углефикации проходит в условиях постепенно нарастающего анаэробиоза, что приводит к исчезновению углеводных компонентов растительных остатков, увеличению содержания углерода в органической массе наряду с уменьшением кислорода. В ИК-спектрах угля сохраняются полосы поглощения, характерные для ГК (рис. 1а), за исключением снижения интенсивности полосы 1705 см$^{-1}$ (C=O связи в COOH) (только плечо), что можно объяснить меньшим содержанием карбоксильных групп в составе угля. ИК-спектр угля после контакта с раствором металлов практически не отличается от ИК-спектра исходного угля. Структурный параметр D1705/D1600 для угля остался практически неизменным и составил 0.09. Увеличение кислотности растворов после сорбции составило 0.05–0.1 ед. Соотнесение количества карбоксильных групп со степенью извлечения, изменением pH раствора, данными ИК-спектроскопии свидетельствует о том, что не все карбоксильные группы были задействованы при сорбции, что, вероятно, связано со стерическими препятствиями. Все это указывает на сложный механизм сорбции ионов металлов бурым углем, который осуществляется преимущественно за счет физической адсорбции (электростатическое притяжение) и только отчасти за счет

химического взаимодействия с функциональными группами органической матрицы (рис. 1г).

Таким образом, по мере трансформации растительной биомассы в уголь происходят качественные изменения в составе и структуре ОВ, что может обуславливать превалирование одного из механизмов сорбции элементов-примесей. На начальной стадии биомасса микроскопических грибов за счет комбинации механизмов – ионного обмена, хелатирования, восстановительных реакций – может способствовать фиксации значительных объемов элементов, поступающих с кислыми дренирующими растворами. В результате этого могут образовываться нульвалентные частицы. В дальнейшем существенную роль в сорбции элементов начинают играть ГК, которые преимущественно за счет ионного обмена также могут фиксировать большие количества Cu, Cr, Zn, Co, Ni, Pb и Fe, но с образованием органоминеральных соединений. На буром угле сорбируется гораздо меньше элементов и в основном по механизму межмолекулярных взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Юдович Я.Э., Кетрис М.П.* Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УроРАН. 2006. 538 с.
2. *Sorokin A.P., Chanturiya A.V.A., Rozhdestvina V.I., et al.* // Doklady Earth Sciences. 2012. V. 446 (2). P. 1215–1219.
3. *Sorokin A.P., Rozhdestvina V.I., Kuzminykh V.M., et al.* // Russian Geol. and Geophysics. 2013. V. 54 (7). P. 671–684.
4. *Вялов В.И., Богомолов А.Х., Шишов Е.П. и др.* // Георесурсы. 2017. Т. 2. С. 256–262.
5. *Gamov M.I., Levchenko S.V., Rylov V.G., et al.* // Geol. and Geophysics. 2016. V. 57 (8). P. 1161–1170.
6. *Eskenazy G.* // International J. of Coal Geol. 2015. V. 150–151. P. 166–169.
7. *Юдович Я.Э.* // Уральский геологический журнал. 2017. № 5 (119). С. 54–83
8. *Куимова Н.Г., Моисеенко В.Г.* // Литосфера. 2006. № 3. С. 83–95.
9. *Gadd G.M.* // Microbiol. 2010. V. 156. P. 609–643.
10. *Pavlova L.M., Radomskaya V.I., Shumilova L.P., et al.* // Geochem. International. 2018. V. 56 (5). P. 450–461.
11. *Pavlova L.M., Radomskaya V.I., Shumilova L.P., et al.* // Russian J. of General Chem. 2019. V. 89 (13). P. 2845–2857.
12. *Radomskaya V.I., Pavlova L.M., Noskova L.P., et al.* // Solid Fuel Chem. 2015. V. 49 (3). P. 156–166.
13. *Барабашева Е.Е., Брылева М.С.* // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. № 9. С. 194–203.
14. *Бингам Ф.Т., Коста М., Эйхенбергер Э. и др.* Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М.: Мир. 1993. 368 с.
15. *Жернакова З.М., Деева Н.Н.* // Вода: Химия и экология. 2011. № 6. С. 76–81.

SORPTION OF ELEMENTS-IMPURITIES BY THE COMPONENTS OF THE SERGEEVSKOE DEPOSIT LOWER-MIDDLE MIOCENE BROWN COALS (UPPER AMUR REGION)

L. M. Pavlova[a,#], V. I. Radomskaya[a], L. P. Shumilova[a],
Corresponding Member of the RAS A. P. Sorokin[a], and S. M. Radomskii[a]

[a] *Institute of Geology & Nature Management, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Blagoveshchensk, Russian Federation*

[#] *E-mail: pav@ascnet.ru*

Based on model experiments on the sorption of chemical elements from multicomponent solutions with fungi biomass, brown coal, humic acids an assumption is made that qualitative changes in organic matter during the transformation of plant biomass into coal determine the prevalence of one of the sorption mechanisms. At the initial stage, the biomass of microscopic fungi due to a combination of mechanisms – ion exchange, chelation, reduction reactions can contribute to the significant volumes fixation of elements with the formation of zero-valent particles. Subsequently, humic acids, mainly due to ion exchange, can fix significant volumes of Cu, Cr, Zn, Co, Ni, Pb and Fe with the formation of organomineral compounds. Much less elements are sorbed on brown coal and mainly by the mechanism of intermolecular interactions.

Keywords: impurity elements, multicomponent solution, sorption, mechanism, microscopic fungi, humic acids, brown coal