

УДК 543.544:541.183

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ  
ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ СОРБЕНТОМ ГЛС-180****В.Н. ЛИННИК, А.А. ПАНКИН, канд. хим. наук Е.В. МОЛОТОК  
(Полоцкий государственный университет)**

*Проанализирована возможность использования модифицированного магнитонаполненного фито-сорбента, полученного на основе гидролизного лигнина ГЛС-180, для сорбционной очистки серой лесной почвы от примесей ионов тяжелых металлов: свинца (II), кадмия (II), цинка (II), кобальта (II) и меди (II) в лабораторных условиях. Показано, что эффективность извлечения ионов тяжелых металлов из загрязненной серой лесной почвы уменьшается в ряду  $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} \cong Co^{2+} > Cu^{2+}$ .*

В геобиохимических цепочках миграции тяжелых металлов ключевая роль принадлежит почве. В отличие от атмосферных и водных потоков, обуславливающих скорость распространения металлов от места поступления в природную среду к удаленным местам, почва, благодаря способности накапливать и постепенно высвобождать элементы, выполняет регулирующие функции. При этом, с одной стороны, переводя ионы тяжелых металлов в связанное состояние – снижает уровень их негативного воздействия на растительные и животные организмы, с другой – за счет частичной диссоциации образовавшихся соединений металл – сорбционный центр выделяется некоторое количество металла в раствор, с дальнейшей миграцией по пищевым цепям высшего животного мира.

Следует отметить, что при высоких концентрациях ионов тяжелых металлов в природной среде, превышающих некоторые предельные величины, они оказывают вредное воздействие на экосистемы, при более низких – превращаются в микроэлементы, играющие важную роль в жизнедеятельности организмов.

В районе города Новополоцка на сравнительно небольшой территории расположено несколько крупных предприятий нефтеперерабатывающей и химической промышленности. В технологических процессах предприятий города широко используются материалы, содержащие тяжёлые и токсичные металлы (катализаторы, красители, сырьё для производства). Всё это создаёт условия для интенсивного загрязнения близлежащих территорий различными веществами, в том числе, тяжёлыми и токсичными металлами. Так, в 1994 были опубликованы результаты исследования проблемы загрязнения территорий, прилегающих к г. Новополоцку, ионами тяжёлых металлов [1], в котором отмечается повсеместное превышение содержания в почвах таких металлов, как кобальт, медь, никель, цирконий, ванадий в несколько раз по сравнению со средним содержанием их по республике или со средним значением содержания этих элементов в земной коре (в случае отсутствия данных по Республике Беларусь). При этом содержание кобальта превышает среднее содержание в 6...10 раз, никеля – в 2...4 раза, меди – в 3...5 раз, циркония – в 3...6 раз.

Среди способов уменьшения содержания ионов токсичных металлов можно отметить их сорбционное выделение, способ фитомелиорации. В качестве сорбентов для удаления ионов тяжелых металлов из почв были рассмотрены цеолиты [2, 3], оксиды алюминия и кремния с иммобилизованными на них реагентами [4], модифицированные отходы алкилрезорцинового пенопласта [5]. Однако исследования данного вопроса носят эпизодический характер, поскольку технологические аспекты данной темы не являются полностью разработанными, например, нет ясности с тем, что делать дальше с сорбентом.

Закрепление металлов в почве пропорционально времени контакта. При этом до 90 % обменной емкости реализуется в течение первых двух суток. В последующие 30 суток дополнительно сорбируется еще 2...11 % металла. Однако процесс взаимодействия металлов с компонентами почвы не ограничивается ионным обменом.

Подводя итог, можно сделать следующее заключение: подвижность ионов металлов в почве зависит от заряда иона металла. Одновалентные и двухвалентные ионы металлов в целом обладают значительной подвижностью в почве. Эта подвижность в большой степени зависит от фракционного и химического состава почвы – наличия органических и минеральных веществ, их соотношения, природы органических веществ. Двухзаряженные катионы р- и d-металлов несколько отличаются по своему поведению от s-металлов. Это связано с более выраженной способностью к комплексообразованию с органическими соединениями у р- и d-металлов.

Ряды сорбируемости ионов металлов, приводимых различными авторами в своих работах, несколько отличаются. Однако в целом закономерность в сорбируемости коррелирует с подвижностью. Небольшие различия обусловлены использованием для исследований различных типов почв и методик проведения эксперимента [6 – 8].

В данном исследовании проанализирована возможность использования модифицированного магнитоуполненного фитосорбента, полученного на основе гидролизного лигнина ГЛС-180, для сорбционной очистки почвы от примесей ионов тяжелых металлов: свинца (II), кадмия (II), цинка (II), кобальта (II) и меди (II) в лабораторных условиях.

Для изучения способности сорбентов к детоксикации почв, загрязненных ионами тяжелых металлов 250 г воздушно-сухой почвы заливали 100 мл 0,1 М раствором соли металла и оставляли в течение 7 суток. Затем избыточный раствор отфильтровывали, а почву промывали водой до нейтральной реакции. Почву высушивали до воздушно-сухого состояния и использовали в дальнейших опытах.

В 10 г почвы помещали 1 г катионита в виде гранул, с иммобилизованным магнетитом и заливали буферным раствором с определенным значением pH. Катионит находился в контакте с почвой в течение 7 суток при постоянном перемешивании. Далее катионит отделяли от почвы с помощью магнита, извлекали ионы тяжелых металлов действием 0,01 М раствора азотной кислоты и определяли содержание металлов в растворе по методикам, описанным в литературе [9 – 12]. По результатам анализа рассчитывали степень извлечения ионов тяжелых металлов из почвы.

В работе процесс извлечения ионов тяжелых металлов из почв в лабораторных условиях проводили на образцах серой лесной почвы, взятой в лесном массиве в 2,5 км от города Новополюцка.

Анализ почв на содержание металлов проводили следующим образом: навеску почвы обрабатывали 1 М раствором  $\text{HNO}_3$  в течение 1 суток, отфильтровывали, промывали почву и анализировали кислотную вытяжку на содержание ионов металлов по стандартным методикам. Полученные результаты представлены в таблице.

Содержание ионов тяжелых металлов в почве и степень извлечения металлов из почв сорбентом ГЛС с иммобилизованным магнетитом

Ион металла	Содержание металлов в почве, ммоль/г	pH раствора	Средняя степень извлечения, %
$\text{Pb}^{2+}$	0,068	5,0	$31,55 \pm 0,88$
		4,0	$33,33 \pm 1,46$
$\text{Zn}^{2+}$	0,032	5,0	$27,20 \pm 4,19$
		4,0	$21,43 \pm 2,19$
$\text{Co}^{2+}$	0,037	5,0	$26,92 \pm 1,39$
		4,0	$18,50 \pm 2,12$
$\text{Cd}^{2+}$	0,047	5,0	$65,73 \pm 2,44$
		4,0	$56,52 \pm 1,75$
$\text{Cu}^{2+}$	0,021	5,0	$11,26 \pm 1,16$
		4,0	$10,41 \pm 1,05$

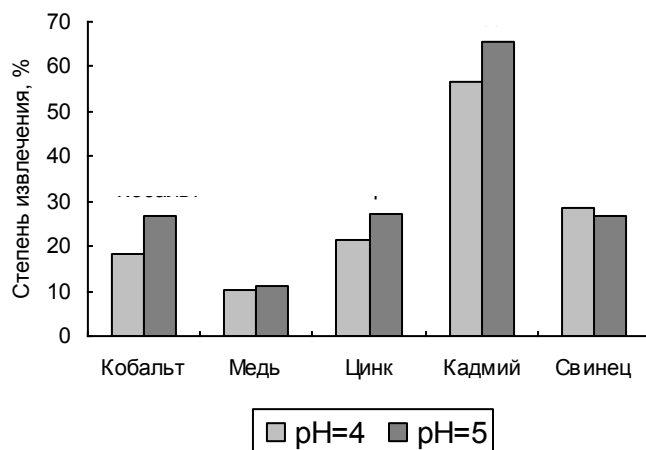
Таким образом, изученные нами ионы тяжелых металлов можно расположить в следующий ряд по сорбируемости данным образцом серой лесной почвы:  $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ .

В работе была изучена возможность извлечения ионов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  сорбентом ГЛС из образца серой лесной почвы, насыщенного ионами данных металлов. Каждый из опытов проводили в трех повторениях для двух значений pH (pH 4 и pH 5). Результаты (см. таблицу) представлены на рисунке. Значения степени извлечения рассчитывали как среднее арифметическое из трех определений при доверительной вероятности  $P = 0,95$ .

Степень извлечения ионов тяжелых металлов сорбентом не очень сильно зависит от кислотности раствора. Наибольшая разница наблюдается для ионов цинка и кобальта. Обращает на себя внимание тот факт, что для всех изученных металлов за исключением свинца при увеличении pH раствора степень извлечения увеличивается. Для ионов свинца наблюдается обратная зависимость. Этот экспериментальный факт можно объяснить следующим образом.

Из всех изученных нами ионов ионы свинца (II) являются наиболее гидролизуемыми. При pH = 5 значительные количества свинца находятся в виде ионов  $\text{PbOH}^+$ , а так же могут существовать в виде комплексов состава  $\text{PbOH}^+ \cdot n\text{Pb}(\text{OH})_2$ . Подобные ионы могут в значительных количествах сорбироваться на минеральных частицах почвы, а так же образовывать комплексные соединения с органическими со-

единениями почвы – гуминовыми кислотами и фульвокислотами. Обменная емкость катионита в этих условиях так же может достигать величин порядка 1...1,5 ммоль/г. При рН = 4 гидролиз ионов свинца подавлен, что приводит к резкому уменьшению сорбции почвой и способствует переходу его в почвенный раствор. Обменная емкость же катионита в области рН 4...5 изменяется не очень сильно. В результате извлечение ионов свинца с увеличением кислотности раствора увеличивается.



Величины степени извлечения металлов в зависимости от рН внешнего раствора

Для ионов меди наблюдается наименьшая степень извлечения. Это можно объяснить образованием прочных комплексных соединений преимущественно с органической частью почвы. Медь прочно удерживается в почве и не переходит в почвенный раствор и не сорбируется катионитом. Следует также отметить, что извлечение ионов меди практически не зависит от кислотности раствора (при рН 5 степень извлечения 11,26 %, а при рН 4 – 10,41 %).

Этот факт объясняется преимущественно неионообменным механизмом связывания меди с компонентами почвы.

Подобный же вывод содержится в работах [7, 13], авторы которых отмечают быстрое связывание и прочное закрепление меди в почве, особенно с высоким содержанием органических веществ.

Соединения кадмия являются одними из самых токсичных среди ионов тяжелых металлов. В работах [14, 15] отмечается, что кадмий является одним из самых подвижных металлов в почве. Исходя из этого, загрязнение почвы ионами кадмия являются одними из наиболее опасных. Процесс изучения сорбции ионов металлов из модельных растворов показал, что катионит ГЛС-180 обладает значительной обменной емкостью по отношению к ионам кадмия (0,8...1,3 ммоль/г). Опыты по изучению сорбции кадмия из почв показали, что сорбент ГЛС-180 с иммобилизованным магнетитом является достаточно эффективным при удалении ионов металла. Так, при рН 5 удаляется 65 %, а при рН 4...56 % содержащегося в почве металла.

Ионы цинка и кобальта показывают приблизительно одинаковую сорбируемость почвой и одинаковое значение степени извлечения из почвы.

Таким образом, в данной работе показана эффективность извлечения магнитонаполненным фитосорбентом ГЛС-180 ионов тяжелых металлов из загрязненных почв, которая уменьшается в ряду:  $Cd^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} \cong Co^{2+} > Cu^{2+}$ .

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований «Разработка научных основ получения ионообменных сорбентов на основе гидролизного лигнина и исследование их эффективности для сорбционной очистки почв» (X04M-181).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лукашев В.А, Новиков Г.В. Влияние Новополоцкого нефтехимического комплекса на загрязнение почв микроэлементами // Весті Акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук – 1994. – № 1. – С. 110 – 114.

2. Понизовский А.А., Димоянис Д.Д., Тсадилас К.Д. Использование цеолита для детоксикации загрязненных свинцом почв // Почвоведение. – 2003. – № 4. – С. 487 – 492.
3. Сорбция свинца (Pb) из водных растворов синтетическими цеолитами / И.В. Каретина, М.А. Шубаева, Л.Ф. Дикая, С.С. Хвощев // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74, Вып. 3. – С. 393 – 396.
4. Пантелеева С.М. Методы микромасштабной фронтальной хроматографии в исследовании инактивации тяжелых металлов почвами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 20.00.02 / Бел. гос. ун-т. – Мн., 2004. – 22 с.
5. Козыревская А.Л. Микромасштабная хроматография в исследовании межфазного распределения ионов цезия и стронция: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 20.00.02 / Бел. гос. ун-т. – Мн., 2004. – 22 с.
6. Ладонин Д.В. Конкурентные взаимоотношения ионов при загрязнении почвы тяжелыми металлами // Вестн. МГУ. Сер 17. Почвоведение. – 2000. – № 10. – С. 1285 – 1293.
7. Садовникова Л.К., Ладонин Д.В. Поглощение меди и цинка дерново-подзолистой почвой при разных уровнях техногенного загрязнения // Вестн. МГУ. Сер 17. Почвоведение. – 2000. – № 3. – С. 33 – 36.
8. Горбатов В.С., Зырин Н.Г. Адсорбция Zn, Pb, Cd почвой и кислотно-основное равновесие // Вестник МГУ. Сер 17. Почвоведение. – 1988. – № 3. – С. 21 – 25.
9. Азотсодержащие производные лигнина. XII. Аниониты из гидролизного лигнина / Л.Н. Можейко, М.Ф. Громова, В.Н. Сергеева, В.Р. Яуземс // Химия древесины. – 1975. – № 1. – С. 43 – 49.
10. Потапов Г.П., Федорова Э.И., Никулина Л.А. Получение модифицированного гидролизного лигнина с ионообменными свойствами // Химия древесины. – 1988. – № 5. – С. 67 – 69.
11. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 336 с.
12. Комплексные соединения в аналитической химии / Ф. Умланд, А. Янсен, Д. Тириг, Г. Вюнш – М.: Мир, 1975. – 531 с.
13. Экспериментальное изучение буферности чернозема при загрязнении медью и цинком / Т.В. Пампура, Д.Л. Пинский, В.Г. Остроумов, В.Д. Гершевич, В.Н. Башкин // Почвоведение. – 1993. – № 2. – С. 104 – 110.
14. Жилеева В.А., Васенев И.И., Щербаков А.П. Фракционный состав соединений Pb, Cd, Ni, Zn в лугово-черноземных почвах, загрязненных выбросами аккумуляторного завода // Почвоведение. – 1990. – № 3. – С. 312 – 314.
15. Горбатов В.С., Зырин Н.Г. Адсорбция Zn, Pb, Cd почвой и кислотно-основное равновесие // Вестник МГУ. Сер 17. Почвоведение. – 1988. – № 3. – С. 21 – 25.