



УДК 1 553.611.6:54-414 1:631.4

МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫЕ ГЛИНЫ КАК СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОЧВЫ ОТ ИОНОВ МЕДИ**Л.Ф. Перистая, А.И. Везенцев,
В.В. Скорбач, В.А. Перистый,
Л.В. Мирошниченко***Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, 85**E-mail: peristaya@bsu.edu.ru*

В работе изучены сорбционные свойства глины месторождения «Поляна» Белгородской области на концентрацию меди в универсальном торфо-грунте.

Ключевые слова: глина, сорбенты, очистка почвы, тяжелые металлы, сорбционная очистка, ионы меди.

Введение

В небольших количествах медь необходима для нормальной жизнедеятельности растений, животных и человека. Она является биогенным микроэлементом. Однако, как избыток меди, так и недостаток ее, как и других элементов, не благоприятен для растений сельскохозяйственного назначения, а значит, в конечном итоге и для здоровья человека

Медь относится к группе тяжелых металлов, которые являются весьма распространенными и опасными загрязнителями биосферы.

Общее содержание меди колеблется от 1 до 200 мг на 1 кг плодородной почвы. Ионы Cu^{2+} , поглощенные коллоидными частицами и связанные с органическим веществом почвы, растениям практически недоступны. Доступность меди растениям снижается с подщелачиванием грунта. В почвы медь поступает как с ядохимикатами, которыми обрабатывают сельскохозяйственные культуры, так и с медьсодержащими удобрениями.

В состав удобрений медь вводят в виде кристаллогидрата сульфата меди – $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащий медь (25.4 масс. %) в легкорастворимом состоянии. Потребность растений в медьсодержащих удобрениях зависит, прежде всего, от их биологических особенностей и содержания в почве подвижных (усвояемых) форм данного микроэлемента [1].

Поведение меди в почвах и её геохимическая миграция существенно зависят от кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий. В кислой среде медь обладает средней степенью подвижности; в нейтральной, щелочной и восстановительной среде – очень низкой подвижностью [2].

Тяжелые металлы, поступающие в верхний слой почвы, накапливаются в почвенной толще, особенно в верхних гумусовых горизонтах, и медленно удаляются при выщелачивании, потреблении растениями, эрозии и дефляции. Первый период полуудаления (т. е. удаления половины от начальной концентрации) тяжелых металлов значительно варьирует для различных элементов, но составляет весьма продолжительные периоды времени: для меди – от 310 до 1500 лет [2].

К числу важнейших компонентов почв, связывающих тяжелые металлы, относятся гидроалюмосиликаты, группы монтмориллонита, т.е. слоистые силикаты структурного типа 2:1 с разбухающей кристаллической решеткой. Сорбционные свойства минеральной части почв обусловлены глинистой фракцией, представленной смесью различных глинистых минералов, к которым относятся каолиниты, смектиты, иллиты, хлориты, вермикулиты.

Растения способны накапливать тяжелые металлы, являясь промежуточным звеном в цепи «почва – растения – животные – человек». По коэффициенту биологического поглощения ($n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^0$) медь относится к группе элементов слабого накопления и среднего захвата [2]. Они в основном накапливаются в наземных органах растений (листьях, стеблях), причем, во влажные годы сильнее, чем в засушливые.

Загрязнение почвы медью имеет ряд отрицательных экологических последствий. Тяжелые металлы являются протоплазматическими ядами. При токсичных уровнях медь ингибирует деятельность ферментов. Она взаимодействует с клеточными мембранами, изменяя их проницаемость, вызывает разрыв клеточных мембран [2].

В организме человека медь входит в состав 25 белков и ферментов. Вместе с железом участвует в кроветворении, при ее недостатке возможно разрушение эритроцитов. Избыток



меди вызывает болезнь Коновалова-Вильсона. Растворимые соли меди в больших концентрациях токсичны [3, 4].

Весьма опасным является загрязнение ионами меди природной воды, особенно питьевой. Поэтому поиск методов очистки воды от ионов меди с помощью монтмориллонитовых глин ведется нами уже более 10 лет. Результаты этих работ отражены во многих научных публикациях, в частности, в работе [5].

В 2008 году нами были получены положительные результаты по повышению экологического качества почвы путем сорбции ионов тяжелых металлов с помощью природной глины. Опыты были проведены в полевых условиях, при выращивании кукурузы [6].

Объект и методы исследования

Целью данной работы явилось исследование эффективности сорбционной очистки плодородной почвы от ионов меди с помощью обогащенной глины месторождения «Поляна» Белгородской области. При этом решались две конкретные задачи: апробация глины как сорбента для очистки загрязненной почвы от ионов меди(II); определение влияния разного содержания ионов меди(II) в почве на интенсивности роста и развития вегетативной системы редиса сорта «Заря».

Исследования были проведены вегетационным методом. Растения выращивали в деревянных ящиках. Средой для их жизнедеятельности служил универсальный торфогрунт (УТГ).

В наших экспериментальных исследованиях медь вносили в почву в виде водного раствора пентагидрата сульфата меди – $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ из расчета 198 мг ионов Cu^{2+} на квадратный метр. В качестве сорбента в почву вносили обогащенную глину месторождения «Поляна» Белгородской области из расчета 90 г/м². Обогащение проводили гравитационным методом путем отмучивания и соответствующим образом определяли гранулометрический состав [7].

Эксперимент проводили по схеме, включающей три варианта опыта: 1. УТГ (контроль); 2. УТГ + соль меди; 3. УТГ + соль меди + глина.

Элементный состав образцов почвы определяли с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно – связанной плазмой ICPE – 9000 SHIMADZU (Япония). Подвижные соединения меди в почве определяли по ГОСТ Р 50683-94 и ГОСТ Р 50684-94 методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии, pH почвы определяли с помощью pH-метра по ГОСТ 27753.3-88. Образцы почвы для исследования готовили по стандартной методике. Аналитические электронно–микроскопические исследования экспериментальных образцов включали в себя светопольное исследование в трансмиссионном электронном микроскопе в сочетании с микродифракцией электронов и энергодисперсионным определением элементного состава. Исследования проведены на микроскопе JEOL 2100, оснащенном энергодисперсионным анализатором EELS. Определение массовой доли сорбционно–активного минерала монтмориллонита в глине осуществляли методом адсорбционного люминесцентного анализа, основанного на катионообменной адсорбции глиной органических красителей на основе люминофоров с образованием коагулята органоглинистого комплекса.

Результаты и обсуждение исследования

Проведенные исследования позволили получить следующие результаты.

Химический состав обогащённой глины с размером глинистых частиц меньше 10 мкм представлен следующими оксидами (масс. %) в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав обогащенной глины, %

SiO_2 – 52.4	Al_2O_3 – 16.4	Na_2O – 4.76
Fe_2O_3 – 7.25	CaO – 5.08	TiO_2 – 0.43
K_2O – 3.16	MgO – 2.36	<i>n.n.n.</i> – 7.86
P_2O_5 – 0.05	FeO – 0.24	

Массовая доля монтмориллонита в исследуемом образце глины составляет 59.5–60.1%.

В таблице 2 указано содержание основных элементов в УТГ.

Таблица 2

Элементный состав универсального торфогрунта

Содержание элементов	Элементы									
	<i>Al</i>	<i>Ca</i>	<i>Fe</i>	<i>J</i>	<i>K</i>	<i>Mg</i>	<i>Na</i>	<i>P</i>	<i>S</i>	<i>Si</i>
мг/г	18	8.6	18	0.81	15	2.8	35	0.91	13	200
масс%	1.8	0.86	1.8	0.081	1.5	0.28	3.5	0.091	1.3	20



В таблице 3 показано общее (валовое) содержание меди и содержание подвижных соединений меди, а также pH трех образцов универсального торфогрунта.

Таблица 3

Содержание меди в универсальном торфогрунте

№ п/п	Вид грунта	Общее (валовое) содержание меди, мг/кг	Подвижные соединения меди, мг/кг		pH грунта
			Экстрагирующий раствор		
			ацетатно-аммонийный буферный раствор с pH 4.8	1н. HCl	
1	УТГ	69	3,0	4.9	6.27
2	УТГ + Cu ²⁺	170	3,9	22.3	5.91
3	УТГ + Cu ²⁺ + глина	168	2,6	18.1	6.26

Общее (валовое) содержание меди в торфогрунте в образце №1 составляет 69 мг/кг или $6.9 \cdot 10^{-3}$ масс %. По В.В. Ковальскому, нормальным содержанием меди в почвах является $(1.5-6.0) \cdot 10^{-3}$ масс % [8]. Следовательно, исследуемый образец торфогрунта содержит избыточное количество меди. Это можно объяснить тем, что торф, как известно, является хорошим сорбентом.

При внесении в грунт сульфата меди в указанном выше количестве валовое содержание меди увеличилось до 170 мг/кг (образец №2). После внесения глины в торфогрунт, искусственно загрязненный медью, валовое содержание меди уменьшилось до 168 мг/кг (образец №3), т. е. на 1.2 масс. %, а содержание подвижных соединений меди уменьшилось значительно: с 22.3 мг/кг до 18.1 мг/кг – на 18.8 масс. %.

Нами установлено, что избыточное содержание меди в торфогрунте отрицательно сказывается на росте и развитии редиса. Растения усыхают, листочки свертываются, имеют бледную окраску, наблюдается хлороз. Образование корнеплодов не произошло. Особенно отчетливо эти признаки отмечаются с образцом почвы №2, где содержание меди больше, чем в других образцах. Они имеют меньшую высоту стебля и площадь листьев, что иллюстрирует таблица 4, что является следствием содержания подвижных водорастворимых форм меди.

Из таблицы 3 следует, что глина уменьшает концентрацию ионов водорода и соответственно увеличивает pH почвы за счет катионообмена. Следовательно, внесение глины является положительным фактором в борьбе с закислением плодородной почвы.

Таблица 4

Влияние ионов Cu²⁺ и сорбционно активной глины на высоту стебля и площадь листа редиса (через месяц после посадки)

Вариант опыта	Содержание меди в почве, мг/г	Высота стебля, см	Площадь листа, см ²
1. чистая почва	0.069	5.6	11.09
2. почва + Cu ²⁺	0.170	4.8	9.00
3. почва + Cu ²⁺ + глина	0.110	5.5	10.80

В результате проведенной экспериментальной работы установлено отрицательное воздействие ионов Cu²⁺ и положительное – сорбционно активной монтмориллонитовой глины месторождения «Поляна» Белгородской области на рост и развитие вегетативной системы редиса.

Благодарности. Коллектив авторов выражает глубокую благодарность Центру коллективного пользования НИУ «БелГУ» за проведение исследований на современном аналитическом оборудовании.

Литература

1. Сад и огород на приусадебном, дачном участке. / Сост. П.Ф. Паско. – Минск: Ураджай, 1994. – 543 с.
2. Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа, 1998. – 287 с.
3. Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды. – М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 295 с.
4. Токсикологическая химия/ под ред. Т.В. Плетеновой. – М.:ГЭОТАР – Медиа, 2005. – 512 с.
5. Голдовская-Перистая Л.Ф. Исследование способности кушинской и протопоповской глин сорбировать тяжелые металлы (медь и свинец) из водных растворов // Сб. материалов Всерос. науч. конф. с международным участием «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья». Белгород: изд-во БелГУ, 2004. – С. 46–49.



6. Везенцев А.И. Сорбционная очистка почв от тяжелых металлов // Научные ведомости БелГУ. Серия Естественные науки. – 2008. – Т. 3, № 6. – С. 172 – 175.
7. Зверевич В.В. Перов В.А. Основы обогащения полезных ископаемых. – М.: Изд-во «Недра», 1971. – 216 с.
8. Ковальский В.В. Геохимическая экология. – М.: Наука, 1974. – 150 с.

MONTMORILLONITE CLAYS AS SORBENTS FOR CLEANING SOIL FROM COPPER IONS

**L.F. Peristaya, A.I. Vezentsev,
V.V. Skorbach, V.A. Peristy,
L.V. Miroshnichenko**

*Belgorod State National Research
University, 85 Pobedy St, Belgorod,
308015, Russia
E-mail: peristaya@bsu.edu.ru*

In this paper we set the upper threshold concentration of excess copper in the universal peat soil. Using clay of the deposit "Polyana" in Belgorod region as a sorbent allows to reduce the concentration of copper in polluted peaty soil. There was revealed a negative effect of excessive copper on the growth and development of autonomic system of radish.

Key words: clay, sorbents, removal, heavy metals, sorption purification, copper ions.