

**ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ КАРБОНИЗАЦИИ
ДЛЯ РЕМЕДИАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ: СИНТЕЗ,
ПРИМЕНЕНИЕ И МЕХАНИЗМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ**

Т.В. Бауэр, Т.М., В.А. Поляков, Т.М. Минкина, О.Е. Хронюк, Ю.В. Бауэр, А.В. Барахов

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

Загрязнение почв тяжелыми металлами (ТМ) является одной из самых серьезных экологических проблем в мире (Anaе et al., 2021; Xu et al., 2019). Посредством различных механизмов ТМ могут оказывать серьезное влияние на поверхностные и грунтовые воды, качество почвы, микробное разнообразие и эффективность сельскохозяйственного производства (He et al., 2019). Кроме того, ТМ не поддаются химическому и микробному разложению в почвах и могут накапливаться в сельскохозяйственных продуктах, что представляет большие риски для здоровья человека и окружающей среды при длительном воздействии (Wang et al., 2020). Поэтому ремедиация загрязненных почв с использованием высокоэффективных и экологически чистых методов является важной глобальной задачей современности (Wang et al., 2023). За последние годы были разработаны различные in-situ и ex-situ технологии восстановления почв: выемка и отсыпка, электрокинетическая экстракция, промывка, фито- или микробная ремедиация и стабилизация. Среди данных технологий стабилизация является наиболее эффективным методом иммобилизации ТМ путем их перевода из биодоступных форм в стабильные (Khalid et al., 2017). Для стабилизации ТМ в почвах используются различные материалы, такие как известь, красный шлам, бентонит, цеолит, композитные материалы на основе апатита и др. Однако в большинстве из них сложно совместить эффективность, отсутствие риска потенциального вторичного загрязнения и экономичность. Биочар, как продукт карбонизации органической биомассы в бескислородной среде, имеет широкий потенциал применения в качестве стабилизирующего материала, благодаря обилию кислородсодержащих функциональных групп, высокому значению pH и хорошо развитой пористой структуре (Li et al., 2023). Отличительной особенностью биочара является его высокая устойчивость к окислению, благодаря чему он может удерживать ТМ в почве в течение более длительного времени и высвобождать их гораздо медленнее, чем другие органические материалы (Elkhilfi et al., 2023). Однако, несмотря на имеющийся потенциал, адсорбционная способность биочара из-за относительно низких значений удельных площадей поверхности ограничена, что может приводить к сложностям его применения в почвах с высоким уровнем загрязнения ТМ, либо к большому расходу продукта. Одним из способов увеличения площади поверхности является создание композитов с более пористыми материалами, например, металл-органическими каркасами (МОК). Это относительно новый класс соединений, имеющих модульную структуру, состоящую из ионов металлов / металлических кластеров и мостиковой органической молекулы – линкера, связывающей ионы металлов в трехмерный каркас, пронизанный полостями и каналами (Yoon et al., 2011). Тип неорганического кластера и линкера сильно влияет на топологию каркаса, физико-химические свойства МОК и, следовательно, на его эффективность применения в качестве сорбента (Chaemchuen et al., 2015). Материалы этого класса характеризуются высокой термостабильностью, рекордными значениями удельной площади поверхности и повышенными сорбционными свойствами. Однако их использование в чистом виде ограничено из-за высокой стоимости и добавление к ним в процессе синтеза более дешевых углеродистых материалов, полученных из различных органических отходов, позволяет создавать композиты с высокими сорбционными характеристиками (Rojas et al., 2022).

Цель работы – синтез биочара из соломы пшеницы и нанокомпозита на его основе с МОК MIL-100(Fe); оценка эффективности использования полученных материалов в качестве сорбента для стабилизации ТМ (на примере Zn) в почве.

В качестве исходного сырья для получения биочара использовали солому пшеницы (*Triticum aestivum* L.), отобранную на сельскохозяйственных полях в и Кагальницком районе Ростовской области. Перед началом эксперимента солому пшеницы измельчили до размера 5–10 мм, затем несколько раз промывали дистиллированной водой с целью удаления примесей. После этого солому сушили при температуре 80 °С в сушильном шкафу до полного высыхания. Высушенное сырье массой 120г загружали в специально изготовленную лабораторную пиролизную установку (объем 2,2 л) из нержавеющей жаропрочной стали и помещали в муфельную печь. Для создания инертной атмосферы

в ретортур подавали азот (чистота > 99,99 %) со скоростью потока 50 мл/мин. Пиролиз проводился при 700 °C и скорости нагрева 10 °C/мин в течение 45 мин. После завершения процесса пиролиза реторту охлаждали до комнатной температуры, полученные образцы биочара извлекали и до мелкой фракции размером частиц менее 0,25 мм. Полученные образцы хранились в герметичных пластиковых контейнерах для последующих анализов и проведения модельного опыта.

Одним из главных критериев выбора МОК для получения композита было высокое значение площади удельной поверхности. В связи с этим был выбран MIL-100(Fe) на основе ионов железа и тримезиновой кислоты, обладающий крупными порами диаметром 25 и 29 Å (Horcajada et al., 2010). Нанокompозит получали методом in-situ формирования MIL-100(Fe) на углеродистой матрице биочара. Для этого трехкратное относительно выхода МОК количество биочара прибавлялось к суспензии порошка железа и тримезиновой кислоты, после чего проводили гидротермальный синтез при 120 °C в течение 20 часов в тefлоновом автоклаве Berghof BR-200. Успешность формирования композита и его чистота были подтверждены комплексом современных физико-химических методов анализа, включающих порошковую рентгеновскую дифракцию (XRD), ИК-спектроскопию, термогравиметрический анализ (ТГА), сканирующую электронную микроскопию с элементным картированием SEM-EDX (Helios Nanolab 660, Сколково). Удельные площади поверхности полученных образцов биочара и нанокompозита были измерены на анализаторе Top 200 (Altamira Instruments, China) при температуре 77 К. Удельная площадь поверхности и общий объем пор у биочара составили 37 м²/г и 0,046 см³/г, у нанокompозита – 387 м²/г и 0,194 см³/г, соответственно. Таким образом, покрытие биочара наночастицами MIL-100(Fe) позволило увеличить площадь поверхности материала в 10 раз.

Для изучения влияния сорбентов на стабилизацию Zn в техногенно загрязненных почвах был заложен модельный вегетационный опыт. Для этих целей использован чернозем обыкновенный карбонатный (0–20 см), отобранный на залежных участках ООПТ «Персиановская заповедная степь» (Фон 1) и на территории зоны влияния угольной промышленности (Фон 3) – в 200 м от насыпной толщи углеотвала шахты Аютинская (Ростовская область), прекратившей свою деятельность в 2006 г. В вегетационные сосуды с закрытой дренажной системой было помещено по 2 кг почвы, очищенной от растительных остатков и просеянной через сито с диаметром отверстий 3 мм. Затем были внесены сорбенты в дозах 1 % и 2 % от общего объема почвы. Инкубационный период почв с сорбентами длился 6 месяцев при поддержании влажности в образцах на уровне 60 ± 2 % от полной влагоемкости. Затем проводили посев тест-культуры ярового ячменя двурядного (*Hordeum sativum*) сорта «Ратник» семейства Мятликовые (Poaceae) в количестве 15 шт. на вегетационный сосуд и выращивали в лабораторных условиях при комнатной температуре (25 ± 2 °C) и освещении фотолампой (цикл свет-темнота 16/8 ч). Выращивание ярового ячменя проводили до окончания фазы кущения, после чего проводился отбор почвенных образцов для дальнейших анализов.

Общее содержание Zn в исследуемых образцах определено методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF). Фракционный состав соединений Zn проанализирован методом BCR (Ure et al., 1993) в модификации (Pueyo et al., 2008), который предусматривает выделение кислоторастворимой / обменной и связанной с карбонатами (F1), восстанавливаемой (F2), окисляемой (F3) и остаточной (F4) фракций. Концентрации металла во фракциях получены методом ICP-MS на приборе SUPEC 7000 (FPI, Китай). Выделяемые фракции по биодоступности разделены на три категории: биодоступные, потенциально биодоступные и небидоступные (Devi and Saroha, 2014). Фракции F1 и F2 включены в категорию биодоступных, которые легко поглощаются растениями или выщелачиваются, представляя высокий экологический риск. Фракция F3 отнесена к потенциально биодоступной категории, которая подвергается разложению и выщелачиванию в очень жестких окислительных условиях. Фракция F4 относится к небидоступной категории и признана нетоксичной.

Для выявления механизмов стабилизации Zn в исследуемых почвах модельного опыта выполнен их фазовый анализ методом XRD, идентифицированы входящие в их состав доминирующие кристаллические компоненты. Измерение дифракции почвенных образцов выполнено на дифрактометре Bruker D2 Phaser в диапазоне от 5 до 90° на медном аноде Cu-Kα (λ = 1,54056 Å) при ускоряющем напряжении 10 кВ. Расшифровка результатов осуществлялась с использованием ресурсов базы данных COD2016 версии COD-inorg 2022.06.29 и базы ICSD (Inorganic Crystal Structure Database). Для фазового анализа использовался программный пакет Match! версии 3.15 (Crystal Impact GbR, Германия).

В почве Фон 1, используемой в качестве контрольного варианта, выявлено низкое содержание Zn (67,0 мг/кг), не превышающее ПДК и ОДК (СанПиН 1.2.3685–21). В почве варианта Фон 3 диагностировано превышение ПДК и ОДК Zn (560,3 мг/кг) в 6 и 2,5 раза, соответственно. Основной особенностью формирования состава соединений Zn в почве Фон 1 является высокое содержание металла в остаточной фракции F4 (75 %) и низкое (4 %) в кислоторастворимой фракции F1 (табл. 1). Для загрязненной почвы Фон 3 доля стабильной фракции F4 снижается до 38 %. Доля нестабильных фракций (F1 + F2) увеличивается до 49 %. Отмечается накопление металла до 29 % в восстанавливаемой фракции F2 (табл. 1).

Таблица 1. Фракционный состав соединений Zn в исследуемых почвах (0–20 см)

Почва	Фракции			
	F1	F2	F3	F4
Фон 1	2,5 (4)*	7,1 (11)	5,7 (9)	46,6 (75)
Фон 3	108,5 (20)	158,1 (29)	75,4 (14)	201,2 (37)

* указаны абсолютные, мг/кг и (относительные, %) концентрации металла

За полгода проведения модельного опыта существенных изменений в содержании и составе соединений Zn в исследуемых почвах не выявлено (табл. 2). Внесение сорбентов в почвы способствовало более быстрой трансформации металла за счет перехода части нестабильных фракций (F1 и F2) в относительно стабильную (F3) и стабильную (F4). Более выраженное влияние сорбентов на данные изменения отмечалось в загрязненной почве Фон 3. Доля первых двух фракций (F1 + F2) Zn снизилась до 25–42 % в зависимости от дозы и вида сорбента. Внесение нанокompозита показало большую эффективность в стабилизации Zn по сравнению с биочаром. На всех вариантах наилучший результат установлен для дозы 2 % нанокompозита.

Таблица 2. Фракционный состав соединений Zn в исследуемых почвах модельного вегетационного опыта до и после внесения различных доз биочара (БЧ) и нанокompозита (НК)

Вариант опыта	Фракции			
	F1	F2	F3	F4
Фон 1	2,5 (4)*	6,2 (10)	6,1 (10)	46,9 (76)
Фон 1 + 1 % БЧ	0,8 (1)	3,7 (6)	5,7 (10)	47,2 (82)
Фон 1 + 1 % НК	0,4 (1)	4,0 (7)	5,9 (10)	50,1 (83)
Фон 1 + 2 % БЧ	0,3 (1)	2,1 (4)	5,6 (10)	49,6 (86)
Фон 1 + 2 % НК	0,1 (0)	1,5 (3)	5,7 (12)	40,9 (85)
Фон 3	100,1 (19)	149,0 (28)	86,3 (16)	204,2 (38)
Фон 3 + 1 % БЧ	81,9 (15)	142,3 (27)	62,6 (12)	242,9 (46)
Фон 3 + 1 % НК	58,3 (11)	129,1 (24)	79,1 (15)	276,4 (51)
Фон 3 + 2 % БЧ	57,9 (11)	114,7 (21)	71,8 (13)	301,4 (55)
Фон 3 + 2 % НК	31,4 (6)	98,8 (19)	71,5 (13)	329,7 (62)

* указаны абсолютные, мг/кг и (относительные, %) концентрации металла

С использованием метода XRD установлен фазовый состав исследуемых образцов почв. Показано, что все образцы характеризуются наличием терригенных минеральных фаз кварца (SiO_2), иллита ($\text{Al}_2\text{H}_2\text{KSi}_4\text{O}_{12}$), кальцита (CaCO_3) и пироксена (MgSiO_3) (рис. 1, 2). Минералогический состав образцов почвы варианта Фон 1 (рис. 1), помимо вышеперечисленных фаз, представлен также монтмориллонитом ($\text{Al}_{0,86}\text{Fe}_{0,1}\text{Hli}_{0,08}\text{Mg}_{0,14}\text{Si}_{3,9}\text{O}_{10}$). Образцы почвы варианта Фон 3 (рис. 2) отличаются присутствием дополнительных цинкосодежащих фаз: вульфингит (ZnSO_4), цинкозит ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) и франклинит ($\text{Fe}_{2,023}\text{Zn}_{0,977}\text{O}_4$). Обнаружение дифракционных пиков, характерных для вульфингита в рентгенограмме образца почвы может свидетельствовать о протекании механизма необратимой сорбции цинка, поскольку образование вульфингита является одним из возможных

результатов данного процесса (Alloway, 2008). Также, в условиях постоянной смены окислительно-восстановительного режима и высокого содержания сульфатов железа, характерных для данных почв, высока вероятность образования аутигенных металлосодержащих фаз, в частности, сульфата цинка (Minkina et al., 2024). Полученные данные XRD анализа свидетельствуют о том, что процессы осаждения сыграли значительную роль в стабилизации Zn в загрязненных почвах при внесении сорбентов.

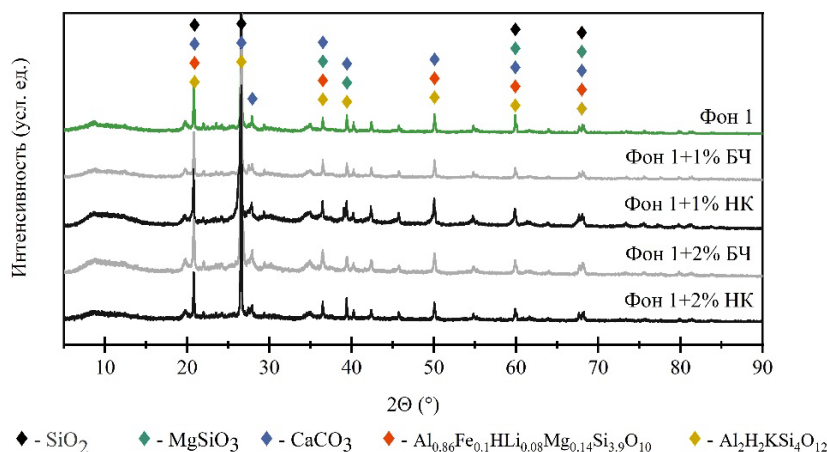


Рисунок 1. Дифрактограммы образцов почвы Фон 1 без и с внесением биочара (БЧ) и нанокompозита (НК) в дозах 1 и 2 %

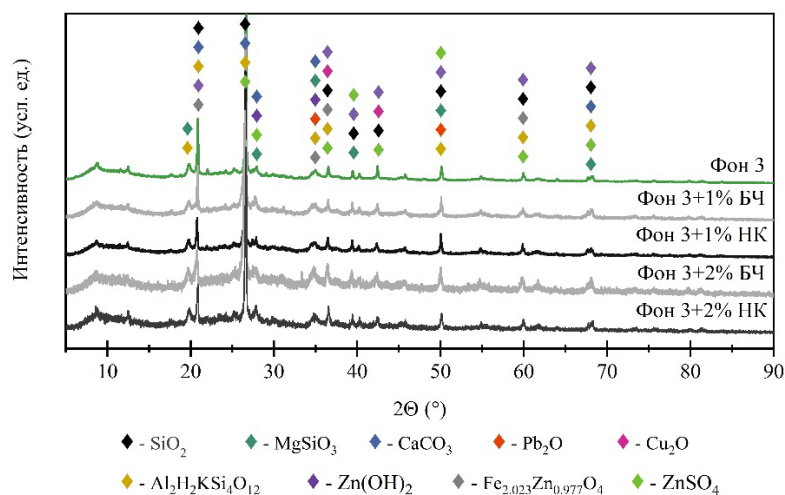


Рисунок 2. Дифрактограммы образцов почвы Фон 3 без и с внесением биочара (БЧ) и нанокompозита (НК) в дозах 1 и 2 %

Таким образом, проведенное исследование показало, что добавление синтезированных сорбентов в почвы способствовало более быстрой трансформации Zn за счет перехода части нестабильных фракций (F1 и F2) в относительно стабильную (F3) и стабильную (F4). Установлено, что процессы осаждения сыграли значительную роль в стабилизации Zn в загрязненной почве при внесении сорбентов. Выявлена большая эффективность нанокompозита, обладающего более высокими показателями пористости и удельной площади поверхности, в стабилизации металла по сравнению с биочаром.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 22-76-10054) в Южном федеральном университете.

Литература

- СанПиН 1.2.3685–21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. 2021. URL: www.pravo.gov.ru (Дата обращения 26.04.2022).
- Alloway B.J. Zinc in Soils and Crop Nutrition. Brussels, Belgium and Paris, France: IZA and IFA, 2008.
- Anae J., Ahmad N., Kumar V., Thakur V.K., Gutierrez T., Yang X.J., Cai C., Yang Z., Coulon F. Recent advances in biochar engineering for soil contaminated with complex chemical mixtures: remediation strategies and future perspectives // *Science of the total environment*. 2021. Vol. 767. P. 144351.
- Chaemchuen S., Zhou K., Kabir N.A., Chen Y., Ke X., Van Tendeloo G., Verpoort F. Tuning metal sites of DABCO MOF for gas purification at ambient conditions // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. Vol. 201. P. 277–285.
- Devi P., Saroha A.K. Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals // *Bioresource Technology*. 2014. Vol. 162. P. 308–315.
- Elkhilfi Z., Iftikhar J., Sarraf M., Ali B., Saleem M.H., Ibranshabib I., Bispo M.D., Meili L., Ercisli S., Torun Kayabasi E. Potential role of biochar on capturing soil nutrients, carbon sequestration and managing environmental challenges: a review // *Sustainability*. 2023. Vol. 15. P. 2527.
- He L., Zhong H., Liu G., Dai Z., Brookes P.C., Xu J. Remediation of heavy metal contaminated soils by biochar: mechanisms, potential risks and applications in China. *Environmental Pollution*. 2019. Vol. 252. P. 846–855.
- Horcajada P., Chalati T., Serre C., Gillet B., Sebrie C., Baati T., Eubank J.F., Heurtaux D., Clayette P., Kreuz C., Chang J.S., Hwang Y.K., Marsaud V., Bories P.N., Cynober L., Gil S., Férey G., Couvreur P., Gref R. Porous metal-organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging // *Nature Materials*. 2010. Vol. 9, № 2. – P. 172–178.
- Khalid S., Shahid M., Niazi N.K., Murtaza B., Bibi I., Dumat C. A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils // *Journal of Geochemical Exploration*. 2017. Vol. 182. P. 247–268.
- Li Y., Yin H., Cai Y., Luo H., Yan C., Dang Z. Regulating the exposed crystal facets of α -Fe₂O₃ to promote Fe₂O₃-modified biochar performance in heavy metals adsorption // *Chemosphere*. 2023. Vol. 311. P. 136976.
- Minkina T., Fedorenko G., Nevidomskaya D., Fedorenko A., Sushkova S., Mandzhieva S., Chaplygin V., Litvinov Y., Ghazaryan K., Movsesyan H., Popov Y., Rensing C., Rajput V.D., Wong M.H. Biogeochemical and microscopic studies of soil and *Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud. plants affected by coal mine dumps // *Environmental Science and Pollution Research*. 2024. Vol. 31. № 1. P. 406–421.
- Pueyo M., Mateu J., Rigol A., Vidal M., Lopez-Sanchez, J.F., Rauret, G. Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils // *Environmental pollution*. 2008. Vol. 152. No. 2. P. 330–341.
- Rojas S., Rodríguez-Diéguez A., Horcajada P. Metal-Organic Frameworks in Agriculture // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022. Vol. 14. P. 16983–17007.
- Ure A.M., Quevauviller P.H., Muntau H., Griepink B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 1993. Vol. 51(1–4). P. 135–151.
- Wang Y., Liu Y., Zhan W., Zheng K., Wang J., Zhang C., Chen R. Stabilization of heavy metal-contaminated soils by biochar: Challenges and recommendations // *Science of the Total Environment*. 2020. Vol. 729. P. 139060.
- Wang, Z., Zhang, Y., Sun, S., Hu, J., Zhang, W., Liu, H., He, H., Huang, J., Wu, F., Zhou, Y. Effects of four amendments on cadmium and arsenic immobilization and their exposure risks from pakchoi consumption // *Chemosphere*. 2023. Vol. 340. P. 139844.
- Xu J., Liu C., Hsu P.C., Zhao J., Cui Y. Remediation of heavy metal contaminated soil by asymmetrical alternating current electrochemistry // *Nature Communications*. 2019. Vol. 10. P. 137–139.
- Yoon M., Srirambalaji R., Kim K. Srirambalaji R., Kim K. Homochiral Metal–Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis // *Chemical Reviews*. 2011. Vol. 112. № 2. P. 1196–1231.