

УДК 550.4.02 550.41 550.424

doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2023-63-6-100-108

## АДСОРБЦИЯ РТУТИ (II) НА МИНЕРАЛАХ ПОРОД МАЙКОПСКОЙ СЕРИИ И ГРЯЗЕВУЛКАНИЧЕСКИХ ГЛИНАХ

Джамиля Салаватовна Салаватова<sup>1✉</sup>, Дмитрий Алексеевич Бычков<sup>2</sup>,  
Рената Вилевна Фяйзуллина<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; salavatova-jamilya2012@yandex.ru ✉

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; krok@geol.msu.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; fiaizullina@geol.msu.ru

**Аннотация.** Изучены кислотно-основные свойства поверхности глин майкопской серии и грязевулканических глин, а также их адсорбционные свойства в отношении ионов ртути (II). Показано, что  $pH_{ТНЗ}$  для первых составляет в среднем 7,1; для вторых — 9,0. Значение  $pH_{ТНЗ}$  для грязевулканических глин согласуется со значениями  $pH$  в водах грязевых вулканов Керченско-Таманского региона. При соотношении масс сорбента и раствора 1:900 адсорбционное равновесие наступает спустя 4 суток при активном перемешивании. Экспериментальные данные по адсорбции ртути из  $NaCl-NaHCO_3$  раствора на природных сорбентах лучше всего описываются уравнениями Редлиха-Петерсона и Тота. Процесс адсорбции ртути на глинах майкопской серии происходит интенсивнее, чем на грязевулканических глинах.

**Ключевые слова:** адсорбция, ртуть, майкопская серия, грязевые вулканы, кинетика адсорбции, изотермы адсорбции, природные сорбенты, точка нулевого заряда

**Для цитирования:** Салаватова Д.С., Бычков Д.А., Фяйзуллина Р.В. Адсорбция ртути (II) на минералах пород майкопской серии и грязевулканических глинах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология, 2023. № 6. С. 100–108.

## MERCURY (II) ADSORPTION ON MINERALS OF MAIKOP SERIES ROCKS AND MUD VOLCANO CLAYS

Dzhamilya S. Salavatova<sup>1✉</sup>, Dmitriy A. Bychkov<sup>2</sup>, Renata V. Fiaizullina<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; salavatova-jamilya2012@yandex.ru ✉

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; krok@geol.msu.ru

<sup>3</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; fiaizullina@geol.msu.ru

**Abstract.** The acid-base properties of the surface of the Maikop series clays and mud volcano clays, as well as their adsorption properties with respect to mercury (II) ions, were studied. It is shown that  $pH_{PZC}$  for the former is 7.1 on average; for the second — 9.0. The  $pH_{PZC}$  value for mud volcano clays is consistent with the  $pH$  values in the waters of mud volcanoes in the Kerch-Taman region. When the mass ratio of the sorbent and solution is 1:900, adsorption equilibrium occurs after 4 days with active stirring. Experimental data on mercury adsorption from  $NaCl-NaHCO_3$  solution on natural sorbents are best described by the Redlich-Peterson and Toth equations. The process of mercury adsorption on clays of the Maikop series is more intense than on mud volcano clays.

**Keywords:** adsorption, mercury, Maikop series, mud volcanoes, adsorption kinetics, adsorption isotherms, point of zero charge

**For citation:** Salavatova D.S., Bychkov D.A., Fiaizullina R.V. Mercury (II) adsorption on the Maikop series rocks and mud volcano clays. *Moscow University Geol. Bull.* 2023; 6: 100–108. (In Russ.).

**Введение.** Поведение ртути в грязевулканическом процессе в достаточной степени не изучено. Существует мнение, что глины майкопской серии сорбируют ртуть, затем погружаются в зону грязевулканического очага и преобразуются, в результате чего происходит высвобождение ртути, которая дальше начинает собственное поведение в грязевулканической системе. Главным путем миграции ртути к поверхности предполагается перенос в газовой фазе, преимущественно метановой. Изучение адсорбционных свойств глин майкопской серии и грязевулканических глин по отношению к ионам

ртути может стать одним из способов проверки данного предположения.

На адсорбцию веществ из водных растворов большое влияние оказывают как свойства самого сорбента (наличие порового пространства, химическая структура компонентов, входящих в состав поглотителя), так и свойства поглощаемого им вещества (его химическая структура, растворимость, химическая активность). Важную роль при изучении процесса адсорбции играют внешние факторы: время контактирования сорбента с адсорбтивом, температура,  $pH$  среды и др. Кроме того, информация об

адсорбционных свойствах того или иного сорбента может помочь в принятии решения о его использовании в качестве поглотителя для очистки окружающей среды от ртутных загрязнений [Trakarnpruk, Chirandorn, 2005; Fiaizullina et al., 2017; Фяйзуллина и др., 2020; Dehghani et al., 2020; Azzahra, Masrura, 2021; Caicedo Salcedo et al., 2021; Ghosh et al., 2022; Tursi et al., 2022; Darmadi et al., 2023].

**Материалы и методы.** Природный материал представляет собой глины майкопской серии (проба K18-16) и грязевулканические глины (проба K18-03). Обе пробы были отобраны в Крыму в 2018 г.: первая — у деревни Зубакино в русле р. Альма, где обнажение представляет собой выходы однородных зеленовато-серых глин с редкой фауной фораминифер; вторая — на Булганакском поле на склоне сопки Андрусова.

**Аппаратура и реактивы.** В экспериментах были использованы полипропиленовые пробирки объемом 50 мл («Ningbo Greetmed», Китай); центрифужные полипропиленовые пробирки объемом 10 мл; азотная кислота квалификации «ос.ч.» («Химмед», Россия), дополнительно перегнанная без кипения; натрия гидроксид квалификации «ч.д.а.» («Химмед», Россия). Источником ионов  $\text{Hg}^{2+}$  служил ГСО 9К-1 («ЦСОВВ», Россия), представляющий собой водный раствор ртути азотнокислой, подкисленный азотной кислотой (молярная концентрация кислоты  $\text{CO}$  составляет 0,1 моль/дм<sup>3</sup>); а также ГСО 7879-2001 (НК-ЭК) («ЭКРОС», Россия) — раствор ртути азотнокислой в 1М азотной кислоте.

Концентрации ионов ртути (II) определялись атомно-абсорбционным методом с зеемановской коррекцией неселективного поглощения на спектрометре РА-915М с беспламенным типом атомизации («Люмэкс», Россия). Интегрирование аналитического сигнала и расчет концентрации ртути проводились с помощью программного обеспечения РАПИД. Для реализации метода «холодного пара» использована приставка РП-92 («Люмэкс», Россия). Катионы ртути восстанавливались 10%-ным раствором хлорида олова (II) 2-водного квалификации «ч.» («Химмед», Россия) в 15%-ной серной кислоте квалификации «ос.ч.» («Сигма Тек», Россия).

Концентрации ионов ртути, поглощенных адсорбентом, определялись по формуле:

$$G_i = \frac{(C - C_i) \cdot m_{\text{раствора}}}{m_{\text{сорбента}}}, \quad (1)$$

где  $G_i$  — величина адсорбции (мкг/г);  $C$  и  $C_i$  — исходная и равновесная концентрации ионов металла в растворе (нг/г);  $m_{\text{раствора}}$  — масса раствора (г);  $m_{\text{сорбента}}$  — масса сорбента (г).

Для отделения сорбента от раствора использовалась ацетат-целлюлозная мембрана («Владипор», Россия) с размером пор 0,45 мкм с помощью шприц-насадок. Следует отметить, что предварительно измеренные концентрации ртути в большинстве

полученных фильтратов заметно превышали верхний предел калибровки, поэтому для получения достоверных результатов необходимо было их дополнительное разбавление. Раствор разбавления представляет собой 0,02%-й раствор бихромата калия, дополнительно очищенный от ртути («Merck», Германия) в 5%-ной азотной кислоте. Для проведения измерений кислотности растворов был использован стеклянный комбинированный электрод «ЭСК-10601/7» («Измерительная техника», Россия). Для перемешивания растворов использовался шейкер Orbital Shaker OS-20 («BioSan», Латвия). Все навески брались на весах AG204 DeltaRange («Mettler Toledo», Швейцария) с точностью до 0,0001 г и Vibra AJ («Shinko Denshi Co., Ltd», Япония) с точностью до 0,001 г.

**Методика экспериментов. Выбор матрицы проб.** При выборе матрицы растворов для проведения экспериментов, необходимо знать параметры грязевулканических вод, а именно их pH, величину минерализации и преобладающие химические компоненты. По данным О.Е. Киквадзе [Киквадзе, 2016] и А.В. Савенко с соавторами [Савенко и др., 2021] в водах грязевых вулканов Керченско-Таманского региона значения pH варьируют в диапазоне от 6,6 до 9,0, но в среднем составляют 8,0 единиц. Величина минерализации широко варьирует — от 0,3 до 28,4 г/л, составляя в среднем 15 г/л, причем на Керченском полуострове диапазон ее вариаций заметно уже (11,0–14,5 г/л).

Содержания ионов основного солевого состава для наглядности были нанесены (рис. 1) на диаграмму природных вод М.Г. Валяшко [Валяшко и др., 1965] (по данным [Киквадзе, 2016; Савенко и др., 2021]). По большей части грязевулканические воды Керченско-Таманского региона имеют хлоридно-натриевый и хлоридно-гидрокарбонатно-натриевый составы.

**Определение кислотно-основных свойств поверхности природных сорбентов.** Определение изoadсорбционной точки глин проводилось двумя способами: Паркса-Бобыренко и Нечипоренко [Иконникова и др., 2011].

**Способ Паркса-Бобыренко.** При холостом титровании в потенциометрическую ячейку вводилось 50 мл исходного щелочного раствора электролита (0,1М NaCl с  $\text{pH}_0 = 10$ , кислотность задавалась добавлением 0,1М раствора NaOH). Далее раствор перемешивался магнитной мешалкой до стабилизации потенциала стеклянного электрода и титровался 0,1М раствором HCl до достижения конечной точки титрования. Титрант добавлялся малыми порциями (по 0,1 мл) через 2–3 минуты.

При рабочем титровании в потенциометрическую ячейку вводилось 50 мл 0,1М раствора NaCl с  $\text{pH}_0 = 10$ , затем добавлен 1 г исследуемого образца, суспензия перемешивалась магнитной мешалкой до стабилизации потенциала стеклянного электрода и титровалась 0,1М раствором HCl до достижения конечной точки титрования.

○ По данным Киквадзе, 2016

△ По данным Савенко и др., 2021

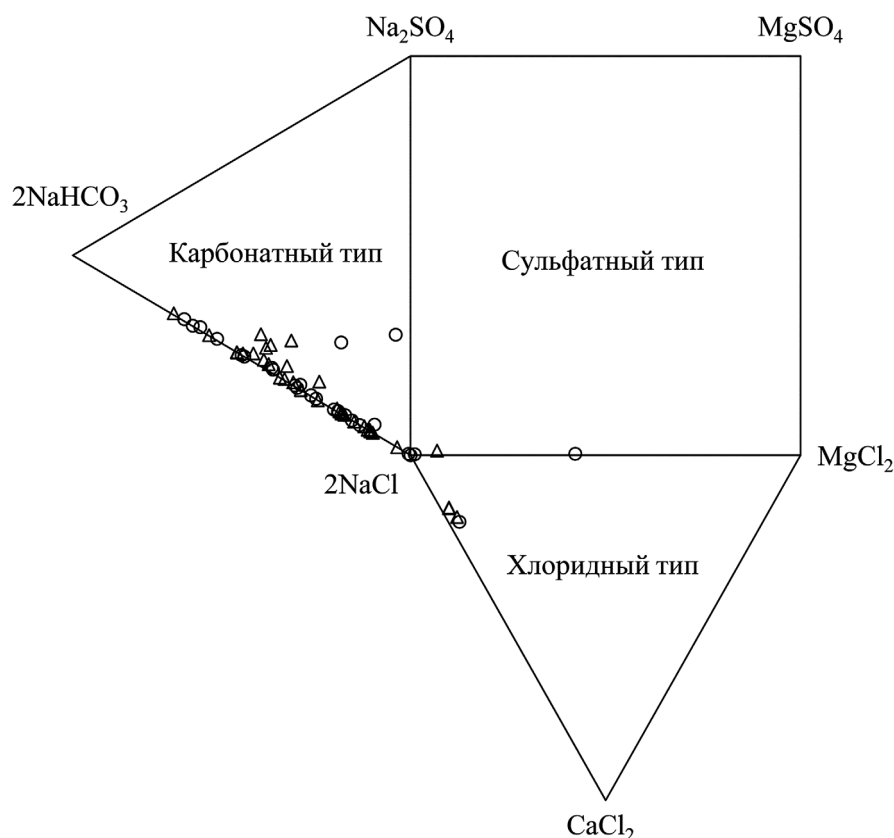


Рис. 1. Химический состав вод грязевых вулканов Керченско-Таманского региона, нанесенный на диаграмму М.Г. Валяшко [Валяшко и др., 1965] (по данным [Киквадзе, 2016; Савенко и др., 2021])

По результатам титрования рассчитано количество избыточно сорбированных  $\text{H}^+$  ( $\text{OH}^-$ ) — ионов ( $\Delta G = G_{\text{H}^+} - G_{\text{OH}^-}$ ) по формуле:

$$\Delta G = \frac{\Delta V}{m} C, \quad (2)$$

где  $m$  — масса твердого тела, г;  $C$  — концентрация добавляемой кислоты (основания), моль/л;  $\Delta V = V_1 - V_2$ ,  $V_1$  и  $V_2$  — объемы кислоты, добавляемые при титровании электролита и суспензии соответственно, л.

**Способ А.П. Нечипоренко.** В потенциометрическую ячейку вводилось 50 мл бидистиллированной воды с  $\text{pH}_0 = 6,8 \div 7,0$ . Бидистиллированная вода предварительно прокипячена в течение 15 минут для удаления поглощенного  $\text{CO}_2$  из воздуха и быстро охлаждена до комнатной температуры. После стабилизации потенциала стеклянного электрода вводилась навеска образца массой 1 г.

Из положения экстремумов оценивалась мгновенная поверхностная реакция, которая указывает на тип аprotонных центров, преобладающих на поверхности. То есть характеризует кислотность наиболее сильных первичных центров поверхности и обозначается как « $\text{pH}_{\text{сусп}}^{\text{в-с}}$  воздушно-сухого состояния». При увеличении времени контакта с водной средой в силу вступают более длительные процессы гидратации и гидролиза с дальнейшим установлением кислотно-основного равновесия в системе ( $\text{pH}$

суспензии через 2 часа контакта — « $\text{pH}_{\text{сусп}}^{\text{в-н}}$  водо-насыщенного состояния») соответствует величине  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ ) [Иконникова и др., 2011].

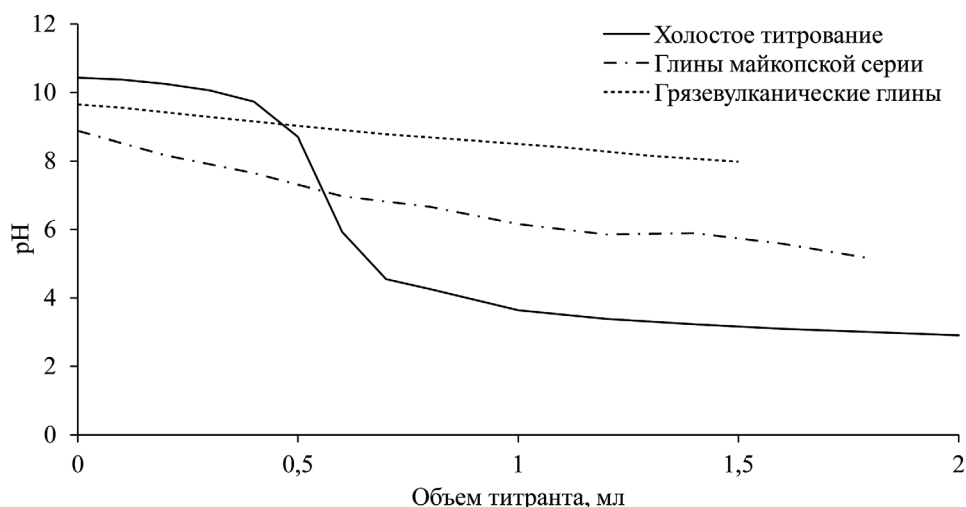
Значение  $\text{pH}_{\text{сусп}}^{\text{в-н}}$  можно теоретически рассчитать, используя экспрессно полученные данные по воздушно-сухому состоянию (экстремальным значениям):

$$\text{pH}_{\text{ТНЗ}} = \text{pH}_0 + (\text{pH}_{\text{сусп}}^{\text{в-н}} - \text{pH}_0)(\text{pH}_0 - 6). \quad (3)$$

**Кинетика адсорбции ртути.** Экспериментальное изучение кинетики адсорбции ртути на глинах включало в себя 2 серии: первая перемешивалась вручную 3 раза в день, время экспозиции составило от 30 минут до 6 суток, а навески глин отобраны массой 0,1 г. Вторая серия непрерывно перемешивалась на шейкере BioSan OS-20 со скоростью 140 об/мин, время экспозиции составило от 1 часа до 4 суток, а масса глин была уменьшена вдвое. Основой для всех проб стал  $\text{NaCl-NaHCO}_3$  раствор с минерализацией 15 г/л. В каждую пробирку была добавлена ртуть (II) таким образом, чтобы концентрация ее в растворе составила приблизительно 500 нг/г. Кислотность проб варьировала в диапазоне от 7 до 8 единиц. Температура воздуха в лаборатории на протяжении эксперимента составила  $26,4 \pm 2,9$  °C.

**Изотермы адсорбции ртути.** Для изучения изотерм адсорбции ртути в пробирки объемом 50 мл брались навески глин массой 0,05 г. Далее

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования



готовились  $\text{NaCl-NaHCO}_3$  растворы, концентрации ртути в которых варьировали от 200 до 1000 нг/г для глин майкопской серии и от 200 до 600 нг/г для грязевулканических глин. Время экспозиции составило 4 суток. На протяжении всего эксперимента пробы перемешивались на шейкере BioSan OS-20 со скоростью 140 об/мин. Температура воздуха в лаборатории составила  $23,1 \pm 2,5$  °C.

**Результаты и их обсуждение. Кислотно-основные свойства поверхности глин.** Способ Паркса-Бобыренко. По результатам эксперимента построен график зависимости pH от объема титранта для холостой пробы и двух суспензий, содержащих глины майкопской серии и грязевулканические глины соответственно (рис. 2).

Зависимость количества избыточно сорбированных  $\text{H}^+$  ( $\text{OH}^-$ ) — ионов ( $\Delta\Gamma$ ) от значения pH приведена на рис. 3 для глин майкопской серии и для грязевулканических глин. По пересечению графиков с осью абсцисс было определено значение  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ , которое составило 7,2 для глин майкопской серии и 9,1 для грязевулканических глин. Стоит отметить, что  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  для грязевулканических глин согласуется со значениями pH в водах грязевых вулканов Керченско-Таманского региона.

**Способ А.П. Нечипоренко.** На рис. 4 изображены графики зависимости значения pH суспензии от времени для глин майкопской серии и грязевулканических глин. Показано, что за 2 часа водонасыщенное равновесие в обоих случаях не было достигнуто, поэтому величина  $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$  была рассчитана по формуле (3). Так, его значение составило 7,0 для глин майкопской серии и 8,8 для грязевулканических глин. Таким образом, полученные способом А.П. Нечипоренко данные хорошо согласуются с данными, полученными способом Паркса-Бобыренко.

**Кинетика адсорбции ртути.** Результат изучения кинетики адсорбции ртути на природном материале представлен на рис. 5. На графике видно, что адсорбция идет активнее на обоих сорбентах при наличии непрерывного перемешивания.

При проведении экспериментов в статических условиях необходимо учитывать, что помимо про-

цесса сорбции происходит еще и потеря ртути во времени. Поэтому выбираемое время экспозиции для изотермического эксперимента должно быть достаточным для проведения практически полной сорбции ртути с ее незначительными потерями. В первую очередь были проведены эксперименты без использования шейкера, по результатам которых было показано, что время установления равновесия гораздо больше, чем допустимое с точки зрения ртутных потерь. Затем, в эксперименте с непрерывным перемешиванием удалось подобрать время экспозиции, удовлетворяющее вышеизложенным требованиям и составляющее 4 суток. Учет потерь проводился путем измерения содержания ртути в разные промежутки времени в пробе с той же концентрацией ртути, что и в пробах кинетической серии, но в отсутствие твердого вещества.

**Изотермы адсорбции ртути.** Анализ изотерм адсорбции дает представление об особенностях процесса адсорбции, об эффективности выбранного сорбента и позволяет оценить возможность его применения для поглощения тех или иных веществ.

Уравнение Ленгмюра [Langmuir, 1916] разработано для описания локализованного характера процесса адсорбции с энергетически эквивалентными адсорбционными центрами:

$$\Gamma_i = \Gamma^\infty \cdot \frac{K_L \cdot C_i}{1 + K_L \cdot C_i}, \quad (4)$$

где  $\Gamma^\infty$  — емкость адсорбционного монослоя или максимальная величина адсорбции (мкг/г),  $K_L$  — константа равновесия процесса взаимодействия адсорбата с адсорбентом (константа Ленгмюра) (г/мкг).

Модель изотермы Фрейндлиха предполагает, что поверхность твердого тела неоднородна, неспецифична, а энергия сорбции не постоянна [Freundlich, 1906]:

$$\Gamma_i = K_F \cdot C_i^{\frac{1}{n}}, \quad (5)$$

где  $K_F$  — константа Фрейндлиха,  $1/n$  — коэффициент неоднородности поверхности.

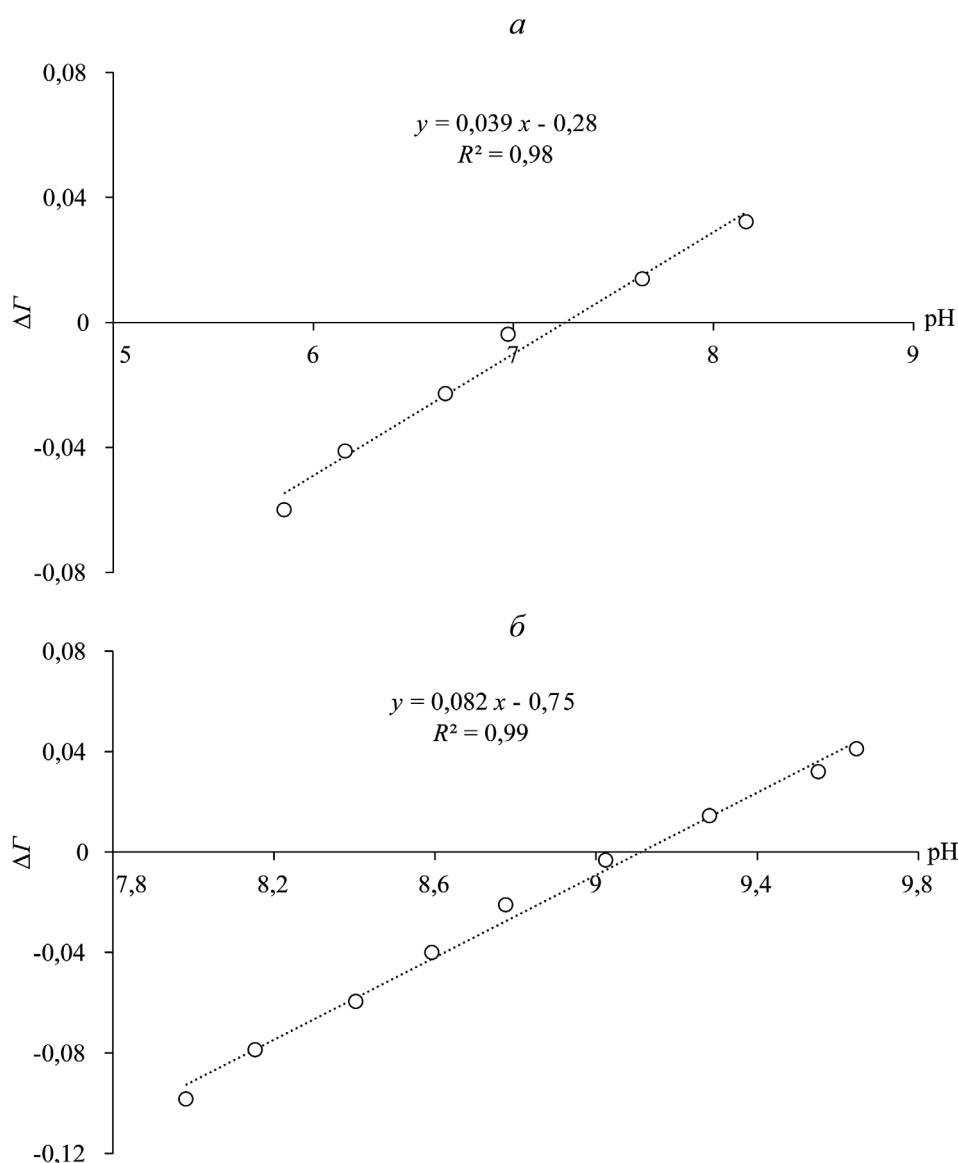


Рис. 3. Зависимость количества избыточно сорбированных  $H^+$  ( $OH^-$ ) — ионов ( $\Delta\Gamma$ ) от значения pH: а — для глины майкопской серии; б — для грязевулканических глин

Изотерма Редлиха-Петерсона представляет собой гибридную изотерму Ленгмюра и Фрейндлиха, и содержит три параметра в уравнении. Модель имеет линейную зависимость от концентрации в числителе и экспоненциальную функцию в знаменателе для представления адсорбционных равновесий в широком интервале концентраций [Redlich, Peterson, 1959]:

$$\Gamma_i = \frac{K_R \cdot C_i}{1 + a_R \cdot C_i^g}, \quad (6)$$

где  $K_R$  и  $a_R$  — константы Редлиха-Петерсона,  $g$  — константа Редлиха-Петерсона, значение которой должно лежать в интервале от 0 до 1.

Модель изотермы Тота — эмпирическое уравнение, разработанное для улучшения аппроксимации изотермы Ленгмюра [Toth, 1971]:

$$\Gamma_i = \frac{K_T \cdot C_i}{(a_T + C_i)^{1/t}}, \quad (7)$$

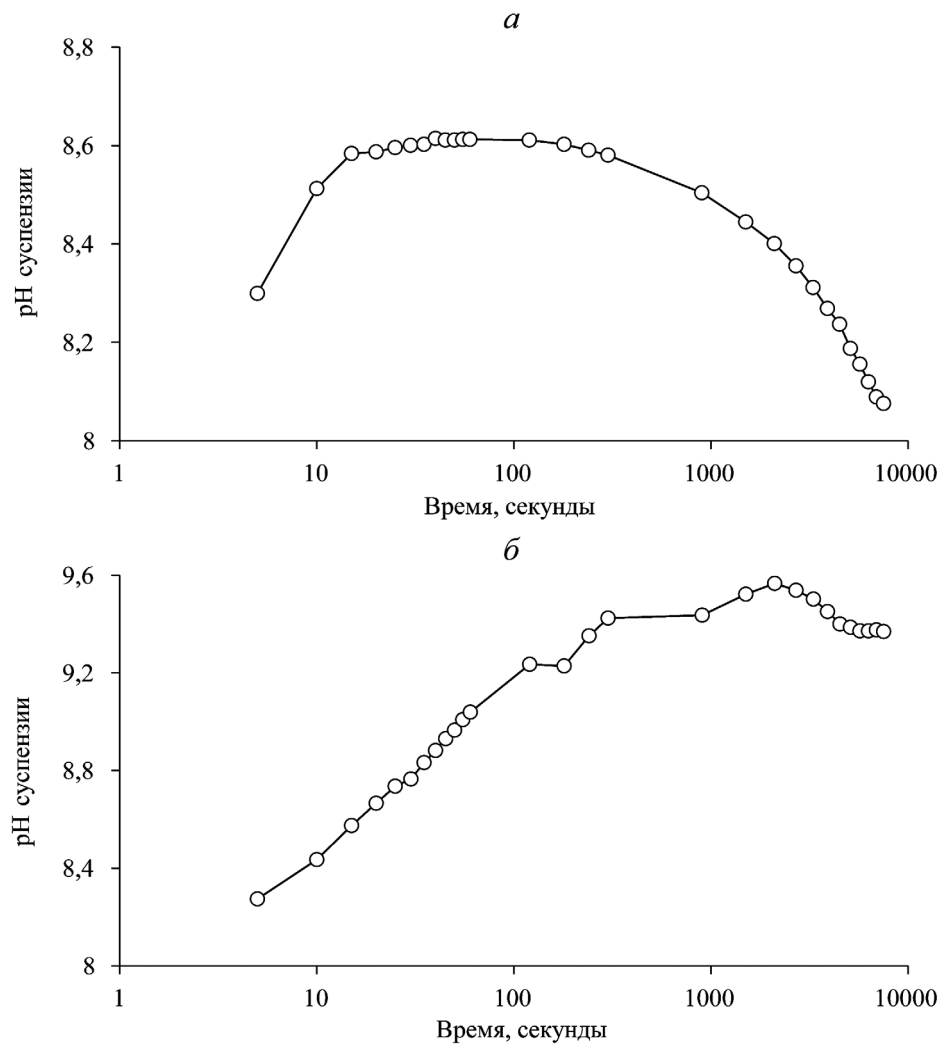
где  $K_T$  и  $a_T$  — константы Тота,  $1/t$  — константа Тота, определяющая характер поверхности адсорбента.

Все вышеперечисленные уравнения характеризуются нелинейной зависимостью величины адсорбции от равновесной концентрации. Для определения параметров этих уравнений могут использоваться как линейные, так и нелинейные методы. В ряде статей [Kumar, Sivanesan, 2005; Ho, 2006; Brdar et al., 2012] сравниваются параметры, полученные при линеаризации уравнений, и параметры, вычисленные путем минимизации ошибок. По результатам работ, нелинейный метод признан вышеупомянутыми авторами лучшим способом получения параметров изотерм адсорбции.

В результате экспериментальная изотерма адсорбции была проанализирована с помощью вышеупомянутых уравнений. Foo K.Y., Nameed B.H. [Foo, Nameed, 2010] предлагают использовать нелинейный критерий хи-квадрат ( $\chi^2$ ) для поиска наилучшего описания адсорбционной системы. Критерий  $\chi^2$  рассчитывался согласно формуле:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(\Gamma_i^{\text{расч}} - \Gamma_i^{\text{эксп}})^2}{\Gamma_i^{\text{эксп}}}, \quad (8)$$

Рис. 4. Кривая изменения кислотности суспензии во времени:  
а — для глин майкопской серии;  
б — для грязевулканических глин



где  $\chi^2$  — критерий хи-квадрат,  $\Gamma_i^{\text{расч}}$  — расчетная величина адсорбции (мкг/г),  $\Gamma_i^{\text{эксп}}$  — экспериментальная величина адсорбции (мкг/г).

Параметры уравнений (4–7) были определены путем минимизации критерия  $\chi^2$  с использованием надстройки «поиск решения» в Microsoft Excel. Значения параметров уравнений и значения критерия  $\chi^2$  приведены в табл. 1.

Изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона

и Тота, и экспериментальные точки изображены на рис. 6. По полученным данным видно, что адсорбция ртути на обоих сорбентах лучше всего описывается уравнением Редлиха-Петерсона. Однако модель Редлиха-Петерсона выведена только исходя из математических соображений и основывается на них. Поэтому было принято решение рассмотреть еще одну модель — изотерму Тота, которая в свою очередь так же хорошо описывает процесс адсорбции. Форма уравнения Тота предполагает асимметричное

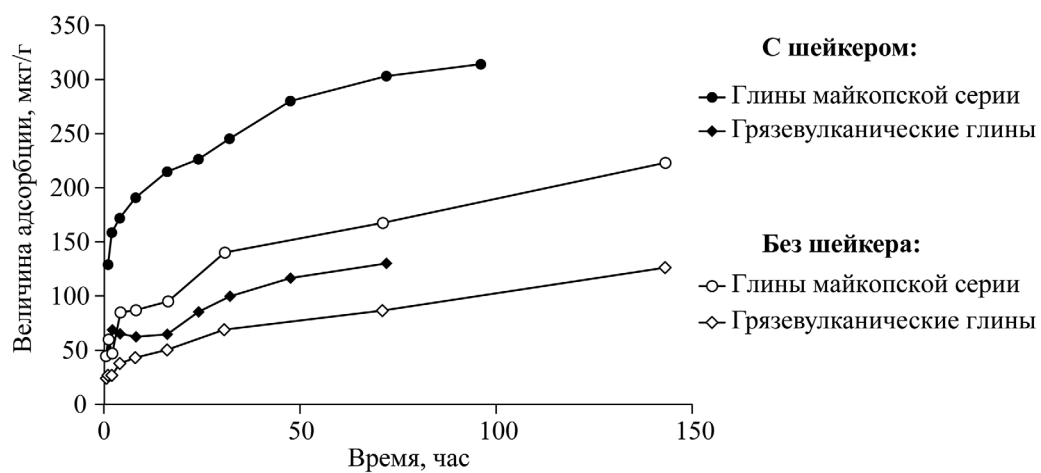


Рис. 5. Величина адсорбции ртути на глинах в зависимости от времени

Таблица 1

Параметры изотерм адсорбции Hg<sup>2+</sup> на природных сорбентах, рассчитанные по четырем моделям, и значения критерия  $\chi^2$

Изотерма	Параметр	Значение		$\chi^2$	
		Майкопские глины	Грязевулканические глины	Майкопские глины	Грязевулканические глины
Ленгмюра	$\Gamma^\infty$ , мкг/г	421	142	1,6	1,2
	$K_L$ , г/мкг	5,72	6,05		
Фрейндлиха	$n$	2,30	2,57	9,8	2,0
	$K_F$	20,9	9,76		
Редлиха-Петерсона	$a_R$	$7,15 \cdot 10^{-4}$	$8,16 \cdot 10^{-5}$	0,3	0,8
	$g$	1,28	1,60		
	$K_R$	1,90	0,553		
Тота	$a_T$	457	663	0,4	0,9
	$t$	0,615	0,468		
	$K_T$	44 300	737 000		

квазигауссовское распределение энергии, при этом большинство адсорбционных центров имеют энергию адсорбции ниже среднего значения. Суммируя вышесказанное, экспериментальные данные по адсорбции ртути на природных сорбентах лучше всего описываются уравнениями Редлиха-Петерсона и Тота, что свидетельствует о преимущественно химической природе адсорбции и что адсорбционные центры не одинаковы по своим свойствам.

Из рис. 5 и 6 видно, что на глинах майкопской серии процесс адсорбции ртути происходит интенсивнее, чем на грязевулканических глинах. Это может быть связано с их минеральным составом — в глинах майкопской серии среди глинистых минералов преобладает группа смектитов, их содержание в 2,4 раза больше, чем содержание иллитов, а в грязевулканических глинах количество смектитов и иллитов одинаковое (табл. 2).

Как известно, смектиты имеют подвижную кристаллическую решетку, в следствие чего подвержены набуханию. Кристаллическая решетка иллитов жесткая, поэтому для этой группы минералов набухание не характерно [Соколов, 2000]. Таким образом, глины майкопской серии подвержены набуханию в большей степени, чем грязевулканические глина, следовательно, этим и может объясняться тот факт, что адсорбция ртути на них проходит интенсивнее.

Результат изучения адсорбционных свойств изучаемых глин согласуется с известными данными (например, [Холодов, 2002]) о том, что грязевулканический процесс сопровождается наличием иллит-смектитового перехода, когда пористые и пластичные смектиты в результате гидрослюдизации сменяются иллитами. Глины майкопской серии, содержащие в своем составе большое количество смектитов, сорбируют ртуть, затем погружаются в зону грязевулканического очага и преобразуются, в результате чего происходит переход смектита в иллит и высвобождение ртути, которая дальше начинает собственное поведение в грязевулканической

системе. Предполагается, что ртуть выносится преимущественно в метановой газовой фазе. В работе [Карасик, Морозов, 1966] показано, что содержание ртути в сопочных газах Керченского полуострова достигает 2 мкг/м<sup>3</sup>, а в газах Таманского полуострова — вплоть до 10 мкг/м<sup>3</sup>, а это в 1000 и в 5000 раз соответственно больше средней концентрации ртути в атмосферном воздухе, равной 2 нг/м<sup>3</sup> [Грановский и др., 2001].

**Заключение.** Результат изучения кислотно-основных свойств глин майкопской серии и грязевулканических глин показал, что полученный двумя способами рН<sub>ТНЗ</sub> для первых составляет в среднем

Таблица 2

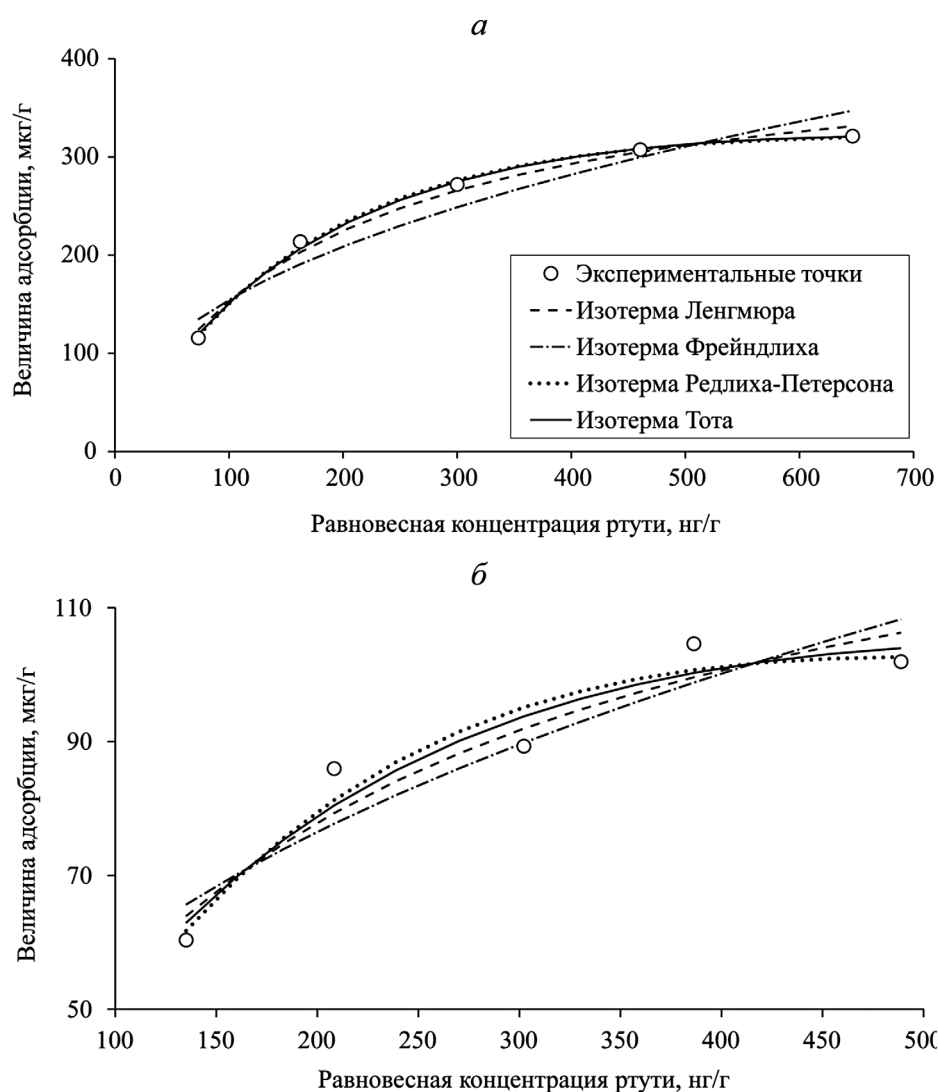
Минеральный состав исследуемых глин по данным рентгеновской дифрактометрии (вес. %) (аналитики Гаранина С.А., Крупская В.В., кафедра инженерной и экологической геологии геологического факультета МГУ)

Минералы / Образцы	Глины майкопской серии	Грязевулканические глины
кварц	17,9	31,9
альбит	7,1	8,4
микроклин	5,1	4,7
кальцит	2,6	1,0
доломит	0,1	0,5
пирит	1,2	н.о.
иллит + И/С (И>С)*	17,2	20,0
каолинит	3,9	10,5
смектит + И/С (С>И)**	40,6	18,7
хлорит	4,4	4,4
Сумма глинистых минералов	66,1	53,6

Примечания: \*И/С (И>С) — смешанослойные минералы ряда иллит-смектит с преобладанием иллитовых (ненабухающих) межслоев; \*\*И/С (С>И) — смешанослойные минералы ряда иллит-смектит с преобладанием смектитовых (набухающих) межслоев.



Рис. 6. Изотермы адсорбции, рассчитанные по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха-Петерсона и Тота, и экспериментальные точки: *а* — для глин майкопской серии; *б* — для грязевулканических глин



7,1; для вторых — 9,0. Помимо этого, значение  $pH_{ТНЗ}$  для грязевулканических глин согласуется со значениями  $pH$  в водах грязевых вулканов Керченско-Таманского региона. В эксперименте по изучению кинетики адсорбции ртути на глинах майкопской серии и грязевулканических глинах при соотношении масс сорбента и раствора 1:900 адсорбционное равновесие наступает спустя 4 суток при активном перемешивании. Экспериментальные данные по адсорбции ртути из  $NaCl-NaHCO_3$  раствора на природных сорбентах лучше всего описываются уравнениями Редлиха-Петерсона и Тота, что сви-

детельствует о преимущественно химической природе адсорбции и что адсорбционные центры не одинаковы по своим свойствам. Процесс адсорбции ртути на глинах майкопской серии происходит интенсивнее, чем на грязевулканических глинах. Этот факт может объясняться тем, что глины майкопской серии подвержены набуханию в большей степени, чем грязевулканические глины.

**Благодарности.** Авторы признательны профессору геологического факультета МГУ А.Ю. Бычкову за предоставленные природные образцы, внимание и интерес к настоящей работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Валяшко М.Г., Поливанова А.И., Жеребцова И.К., Метких Б.И. Геохимия и генезис рассолов Иркутского амфитеатра. М.: Наука, 1965. 159 с.
2. Грановский Э.И., Хасенова С.К., Даришева А.М., Фролова В.А. Загрязнение ртутью окружающей среды и методы демеркуризации. Аналитический обзор. Алматы: Изд-во КазгосИНТИ, 2001. 98 с.
3. Карасик М.А., Морозов В.И. Особенности распространения ртути в продуктах грязевого вулканизма Керченско-Таманской провинции // Геохимия. 1966. № 6. С. 668–677.
4. Киквадзе О.Е. Геохимия грязевулканических флюидов Кавказского региона. Канд. дисс. М.: Геологический институт РАН, 2016. 183 с.
5. Савенко А.В., Бычков А.Ю., Полтавская С.В., Савенко В.С. Фтор в водах грязевых вулканов Керченско-Таманского региона // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология. 2021. № 1. С. 124–128.
6. Соколов В.Н. Глинистые породы и их свойства // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 9. С. 59–66.
7. Иконникова К.В., Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Саркисов Ю.С. Теория и практика pH-метрического опре-



деления кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие; Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. 85 с.

8. Фяйзуллина Р.В., Кузнецов Е.В., Салаватова Д.С. Адсорбция ртути из водного раствора на синтетическом кремнийорганическом сорбенте // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология. 2020. № 3. С. 75–80.

9. Холодов В.Н. О природе грязевых вулканов // Природа. 2002. № 11. С. 47–58.

10. Azzahra S.S., Masrura M. Adsorption of Mercury (II) Ion in aqueous solution by using bentonite-based monolith // Key Engineering Materials. — Trans Tech Publications Ltd, 2021. Vol. 885. P. 77–84.

11. Brdar M., Takaci A., Sciban M., Rakic Z. Isotherms for the adsorption of Cu(II) onto lignin: Comparison of linear and non-linear methods // Hemijska industrija. 2012. Vol. 66(4). P. 497–503.

12. Caicedo Salcedo O.D., Vargas D.P., Giraldo L., Moreno-Piraján J. C. Study of mercury [Hg (II)] adsorption from aqueous solution on functionalized activated carbon // ACS omega, 2021. Vol. 6 (18). P. 11849–11856.

13. Darmadi D., Lubis M., Masrura M., et al. Clay and zeolite-clay based monoliths as adsorbents for the Hg(II) removal from the aqueous solutions // International Journal of Technology. 2023. Vol. 14 (1). P. 129–141.

14. Dehghani M., Nozari M., Golkari I., et al. Adsorption of mercury (II) from aqueous solutions using dried *Scrophularia striata* stems: adsorption and kinetic studies // Desalination and Water Treatment. 2020. Vol. 203. P. 279–291.

15. Fiaizullina R.V., Makarova M.A., Abrosimova N.A. The possibility of wastewater treatment of heavy metals by

natural sorbents // Proceedings of 17 international multidisciplinary scientific geoconference SGEM 2017. Vol. 52 of *Soils, Forest ecosystems*. STEF92 Sofia, Bulgaria, 2017. P. 1027–1034.

16. Foo K.Y., Hameed B.H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems // Chem. Engin. J. 2010. Vol. 156. P. 2–10.

17. Freundlich H.M.F. Over the adsorption in solution // J. Phys. Chem. 1906. Vol. 57. P. 385–470.

18. Ghosh S., Othmani A., Malloum A. Removal of mercury from industrial effluents by adsorption and advanced oxidation processes: A comprehensive review // Journal of Molecular Liquids. 2022. Vol. 367. P. 120491.

19. Ho Y.S. Isotherms for the sorption of lead onto peat: comparison of linear and non-linear methods // Polish Journal of Environmental Studies. 2006. Vol. 15(1). P. 81–86.

20. Kumar K.V., Sivanesan S. Prediction of optimum sorption isotherm: comparison of linear and non-linear method // J. Hazard Mater. 2005. Vol. 126 (1–3). P. 198–201.

21. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids // J. Amer. Chem. Soc. 1916. Vol. 38(11). P. 2221–2295.

22. Redlich O., Peterson D.L. A useful adsorption isotherm // J. Phys. Chem. 1959. Vol. 63. P. 1024–1026.

23. Toth J. State equations of the solid gas interface layer // Acta Chem. Acad. Hung. 1971. Vol. 69. P. 311–317.

24. Trakarnpruk W., Chirandorn N. Treated clay for adsorption of Mercury (II) ions // J. Sci. Res. Chula. Univ. 2005. Vol. 30 (2). P. 138–151.

25. Tursi A., Gallizzi V., Olivito F., et al. Selective and efficient mercury (II) removal from water by adsorption with a cellulose citrate biopolymer // Journal of Hazardous Materials Letters. 2022. Vol. 3. P. 100060.

Статья поступила в редакцию 28.06.2023,  
одобрена после рецензирования 02.10.2023,  
принята к публикации 22.01.2024