

УДК 552.57:631.416

DOI: 10.15372/ChUR2019182

## Поглотительная способность и состав обменных катионов различных видов угля

Т. В. НЕЧАЕВА, Д. А. СОКОЛОВ

*Институт почвоведения и агрохимии СО РАН,  
Новосибирск (Россия)**E-mail: nechaeva@issa-siberia.ru*

### Аннотация

Изучены поглотительная способность различных видов угля крупнейших месторождений Сибири (Канско-Ачинского, Кузнецкого и Горловского бассейнов), состав и содержание биогенных элементов в виде катионов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ) в водорастворимой и обменной формах. Показано, что поглотительная способность углей, оцениваемая по емкости катионного обмена, увеличивается с усилением степени их метаморфизации в ряду антрацит → каменный уголь → бурый уголь, а также с повышением дисперсности углистых частиц от крупных гранулометрических фракций к более мелким. Установлено, что основные обменные позиции в углях заняты преимущественно кальцием, что негативно сказывается на способности углей участвовать в процессах обмена с другими биогенными элементами. Способность углей к поглощению катионов из растворов в большей степени определяется не их геологически обусловленной плотностью и порозностью, а преимущественно суммарной площадью поверхности частиц. Значения емкости катионного обмена углей сопоставимы или превышают таковые в наиболее плодородных почвах Западной Сибири (агрочерноземах) и их почвообразующих породах (лессовидных суглинках).

**Ключевые слова:** антрацит, каменный и бурый угли, емкость катионного обмена, калий, кальций, магний, натрий

### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что ценность различных видов угля определяется не только энергетическими свойствами, но и возможностью извлечения из углей ряда редких элементов и многочисленных продуктов технологической переработки (углеродистые материалы, гуминовые препараты и др.) [1, 2]. Особую ценность углям придает их поглотительная способность, которая проявляется не только при нейтрализации углями ряда токсичных элементов и соединений, но и в возможности формирования депо биогенных элементов в условиях техногенных ландшафтов [3–5]. Способность углей участвовать в процессах обмена катионами в формирующихся молодых почвах положительно сказывается на скорости восстановления техногенно нарушенных территорий. Однако часто потенциал экологических функций углей по разным причинам остается не реализованным.

Цель работы состояла в оценке способности различных видов угля к поглощению биогенных элементов в водорастворимой и обменной формах и выявлении ограничивающих ее причин. Данная работа является продолжением наших исследований по изучению поглотительной способности углей посредством оценки их калийфиксирующей способности [6], поскольку калий – один из важнейших биогенных элементов, и его соединения наиболее часто используются для получения из углей гуминовых препаратов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны образцы трех видов угля крупнейших месторождений Сибири, различающихся по степени метаморфизации: бурый уголь Назаровского месторождения Канско-Ачинского бассейна (55°58'N,

90°23'Е), каменный уголь Ливанского месторождения Кузнецкого бассейна (53°39'N, 86°53'Е), антрацит Горловского месторождения Канско-Ачинского бассейна (54°34'N, 83°35'Е). Для сравнительной оценки калийфиксирующей способности углей взяты образцы лессовидного карбонатного суглинка (далее – суглинок) как преобладающей почвообразующей породы на рассматриваемой территории и гумусового горизонта агрочернозема (далее – агрочернозем) как одного из наиболее распространенных и ценных в хозяйственном отношении типов почв Сибири. Далее все изученные образцы обозначены общим термином – субстраты.

Оценка поглощательной способности углей осуществлялась в двух вариантах. В первом случае рассмотрена емкость катионного обмена (ЕКО) трех видов угля по гранулометрическим фракциям. Во втором случае проведен лабораторный опыт, нацеленный на определение калийфиксирующей способности всех выше представленных субстратов. Пробоподготовка субстратов к опыту включала доведение их до воздушно-сухого состояния и просеивание через сито с диаметром отверстий 1 мм. Для оценки ЕКО трех видов угля по гранулометрическим фракциям образцы дополнительно просеивали через сита с ячейками 0,5, 0,25 и 0,1 мм. ЕКО субстратов определяли методом Бобко-Аскинази в модификации ЦИНАО [7]. Принято считать, что количество ионов водорода, способных замещаться катионами металлов, соответствует количеству карбоксильных групп в исследуемом образце [8]. Однако в последнее время появились работы, свидетельствующие об участии водорода гидроксильных групп в процессах катионного обмена [9, 10].

Калийфиксирующая способность субстратов рассмотрена в условиях лабораторного опыта в течение 150 сут. В качестве калийных удобрений использовали KCl (квалификации “х. ч.”), соль добавляли однократно в виде водного раствора в дозах 25 и 50 мг К на 100 г субстрата (варианты  $K_{25}$  и  $K_{50}$  соответственно). Параллельно выполнен эксперимент без внесения удобрений (вариант  $K_0$ ). Для более полного проявления способности субстратов к фиксации калия опыт проводили в режиме попеременного увлажнения и высушивания с отбором проб через 1, 5, 15, 30 и 150 сут. Проводилась двукратная повторность опыта, объем выборки ( $n$ ) для каждого субстрата с тремя вариантами опыта за пять отборов составил:  $n = 30 (2 \times 3 \times 5)$ . Фиксированным считался калий, первоначально добавлен-

ный в субстрат в виде водного раствора калийных удобрений и далее перешедшей в форму, не поддающуюся извлечению раствором 1 М  $CH_3COONH_4$ . Фиксацию калия рассчитывали относительно варианта  $K_0$  в процентах от внесенной дозы. Более подробное описание постановки лабораторного опыта и результаты по оценке калийфиксирующей способности углей представлены в работе [6].

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии с помощью анализатора АAnalyst 400 (Perkin Elmer Inc., США) определяли содержание в субстратах калия, кальция, магния и натрия. Рассмотрены две формы элементов: водорастворимая (при соотношении субстрат/ $H_2O$  (квалификации “дистиллированная”) = 1 : 5) и обменная (при соотношении субстрат/экстрагент (1 М  $CH_3COONH_4$  квалификации “х. ч.”, рН = 7,0) = 1 : 10). Расчет обменной формы элементов проводили методом разности с учетом вычета их водорастворимой формы, так как более сильный экстрагент извлекает элемент, переходящий в более слабые вытяжки. Результаты представлены в виде содержания катионов  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Na^+$  в абсолютно сухих субстратах. Для сравнения соотношения между катионами в субстратах суммарное содержание катионов условно принималось за 100 %.

Статистическая обработка экспериментальных данных проведена с использованием пакета программ Microsoft Office Excel 2007 и SNEDECOR V. 5.80 [11].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Характеристика субстратов по ЕКО, составу и содержанию катионов*

Результаты исследований показали, что значения ЕКО различных видов угля варьировались в зависимости от степени их метаморфизации (табл. 1). Видно, что бурый уголь по величине ЕКО обладает самой высокой поглощательной способностью, которая может быть типична только для отдельных компонентов почвенной массы (гумусовых веществ, смектитовых минералов и т. д.). Антрацит и каменный уголь по сравнению с бурым углем имеют низкие значения ЕКО, суглинок и агрочернозем – среднюю поглощательную способность, характерную для почв с невысоким содержанием гумуса.

Важно отметить, что различия значений ЕКО углей определяются не только степенью их метаморфизации, но и дисперсностью углистых

ТАБЛИЦА 1

Исходные свойства субстратов до постановки опыта по фиксации калия

Субстрат	ЕКО, смоль(экв)/кг	Содержание катионов (водорастворимая/обменная формы), смоль(экв)/кг			
		K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
Антрацит	10	0.03 / 0.02	0.11 / 0.005	0.52 / 2.58	0.10 / 0.58
Каменный уголь	18	0.11 / 0.08	0.41 / 0.56	0.27 / 5.14	0.12 / 1.49
Бурый уголь	106	0.03 / 0.04	0.17 / 0.09	3.60 / 46.29	1.34 / 13.96
Суглинок	30	0.04 / 0.49	0.14 / 0.04	0.42 / 30.74	0.07 / 2.67
Агрочернозем	40	0.04 / 0.53	0.12 / 0.09	0.26 / 17.45	0.09 / 3.34

Примечание 1. ЕКО – емкость катионного обмена. 2. Содержание катионов представлено в двух формах: водорастворимая/обменная.

частиц (рис. 1). Так, ЕКО песчаных фракций углей увеличивается обратно пропорционально уменьшению их размера (коэффициент корреляции Спирмена для разных видов углей варьировался от  $-0.69$  до  $-0.99$  при  $n = 12$  для каждого вида): минимальными значениями харак-

теризуются фракции крупного песка (0.5–1 мм). Значения ЕКО этой фракции во всех видах угля в 2 раза ниже, чем ЕКО крупной пыли (менее 0.1 мм). Полученные значения ЕКО фракций различных видов угля свидетельствуют о том, что способность углей к поглощению катионов

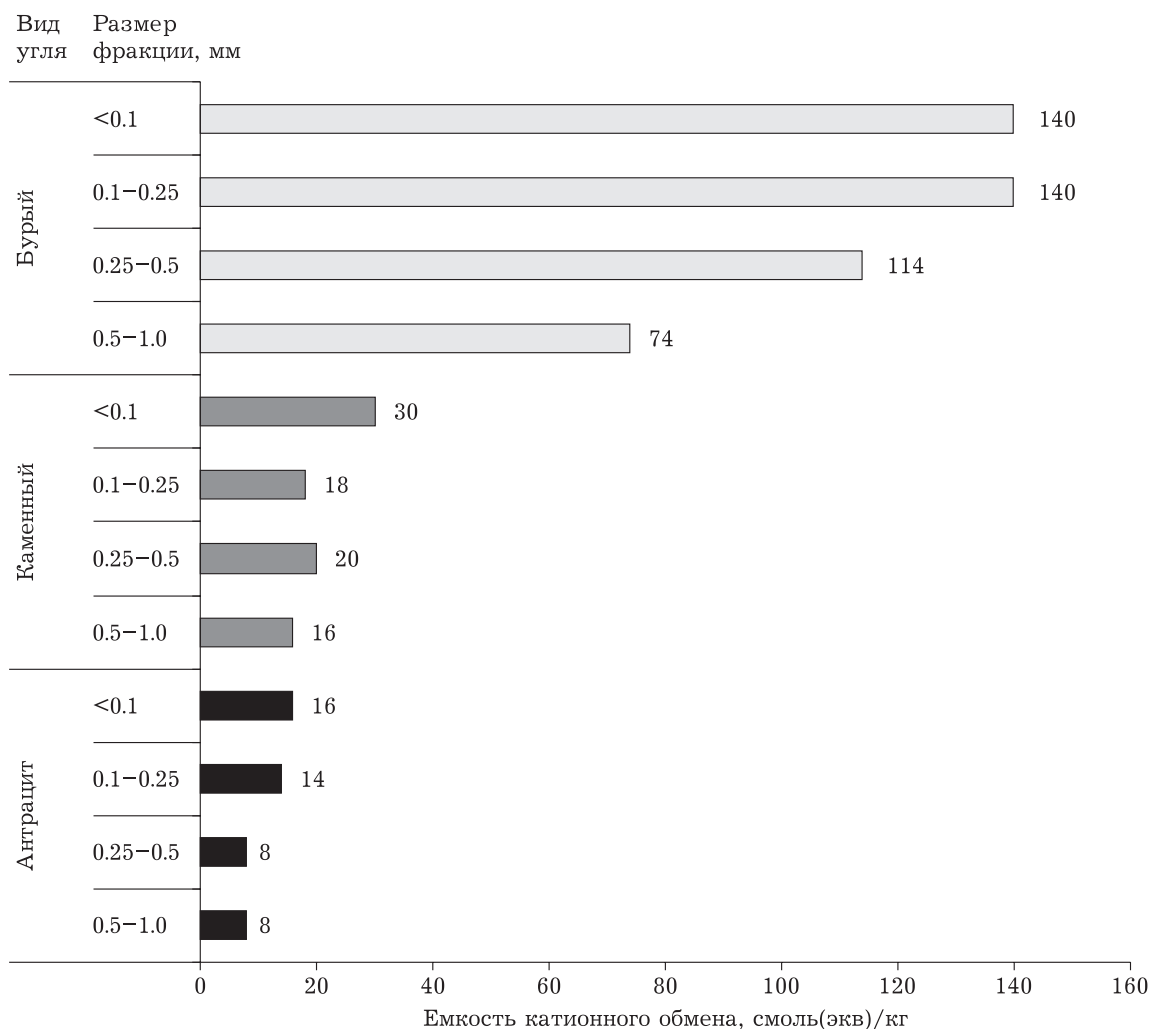


Рис. 1. Дифференциация значений емкости катионного обмена (ЕКО) различных видов угля по гранулометрическим фракциям.

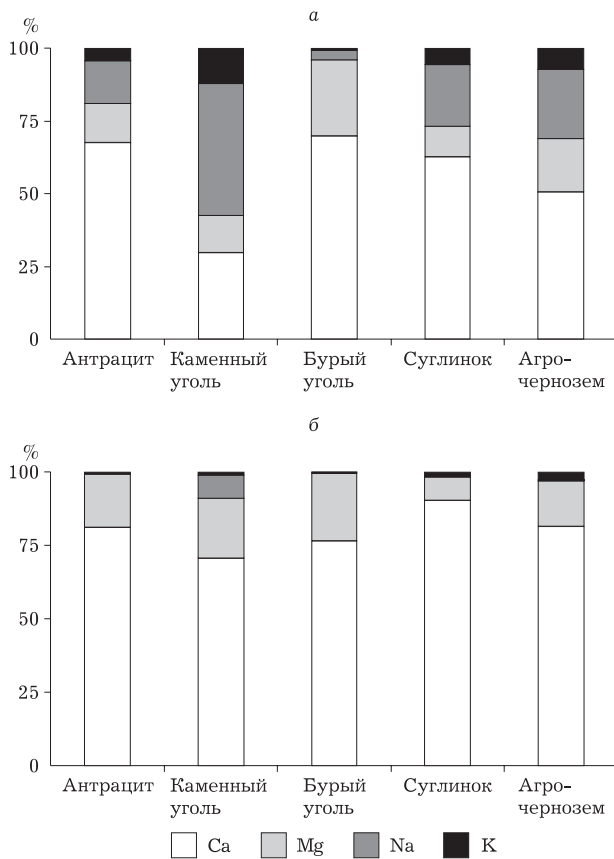


Рис. 2. Соотношение между катионами в субстратах до постановки опыта по фиксации калия: водорастворимая (а) и обменная (б) формы.

из растворов определяется как их геологически обусловленной плотностью и порозностью, так и суммарной площадью поверхностей частиц.

Установлены различия между субстратами по содержанию биогенных элементов в виде катионов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) в водорастворимой и обменной формах (см. табл. 1). Сравнение соотношения катионов в водорастворимой форме показало (рис. 2, а), что в буром угле значительная доля приходится в первую очередь на кальций (70 %) и магний (26 %). В каменном угле преобладают натрий и кальций (45 и 30 % соответственно), в то же время присутствуют магний и калий (13 и 12 % соответственно). Антрацит по соотношению катионов подходит ближе всего к агрочернозему и суглинку: здесь более половины приходится на долю кальция (от 51 до 68 %), остальные катионы располагаются в следующем порядке по убыванию: натрий (15–24 %) → магний (10–18 %) → калий (4–7 %).

Сравнивая соотношения катионов в обменной форме, видно (см. рис. 2, б), что во всех субстратах значительные доли занимают в первую очередь кальций и затем магний: в углях – 71–81 и 18–23 %, в агрочерноземе – 82 и 16 %, в суглинке – 91 и 8 % соответственно. Доля натрия в углях значительно варьируется – 0.1–8 %, доля калия остается самой низкой – от 0.1 до 1.1 %. В агрочерноземе и суглинке доля калия составила 2.5 и

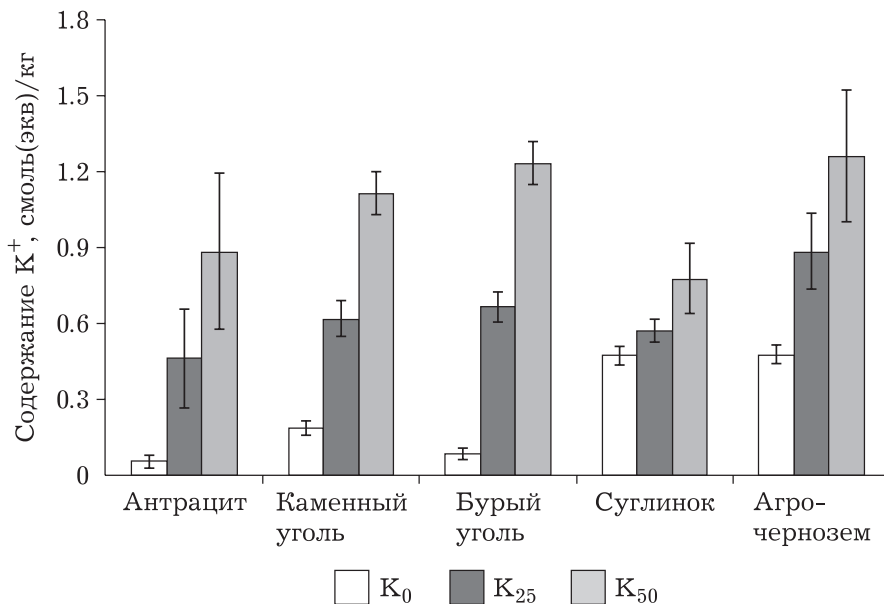


Рис. 3. Содержание обменного калия (включая водорастворимую форму) после внесения удобрений в дозах 0, 25 и 50 мг К на 100 г субстрата (варианты  $K_0$ ,  $K_{25}$  и  $K_{50}$  соответственно) в среднем за период проведения опыта (150 сут). Вертикальные планки обозначают стандартные отклонения ( $s$ ) от средних арифметических значений ( $M$ ) в виде столбцов ( $M \pm s$ ).

1.5 % соответственно, что выше в сравнении с долей натрия – 0.4 и 0.1 %, соответственно.

Таким образом, полученные данные по ЕКО свидетельствуют о неодинаковой способности различных видов угля участвовать в обменных процессах формирующихся молодых почв техногенных ландшафтов. Исходно, до постановки лабораторного опыта по фиксации калия, среди рассмотренных биогенных элементов в субстратах преобладал кальций как в водорастворимой, так и в обменной формах. Исключение составил каменный уголь, где в водорастворимой форме преобладал натрий.

#### Поглотительная способность субстратов на примере фиксации калия

В среднем за 150 сут опыта внесение калийных удобрений существенно увеличило содержание в сумме водорастворимого и обменного калия пропорционально дозе (рис. 3), особенно в антраците (в 9 и 16 раз в вариантах  $K_{25}$  и  $K_{50}$  соответственно относительно  $K_0$ ) и буром угле (в 8 и 14 раз соответственно), которые характеризовались наиболее низким его содержанием. Субстраты по калийфиксирующей способности выстраиваются в следующий ряд (%): суглинок (80) → агрочернозем (38) → антрацит (36) → ка-

менный уголь (30) → бурый уголь (10) [6]. Таким образом, среди субстратов самую низкую калийфиксирующую способность показал бурый уголь, самую высокую – суглинок, что связано с содержанием глинистых минералов, обладающих высокой способностью к фиксации калия [12]. В каменном угле и антраците фиксация калия значительно выше по сравнению с бурым углем, в то же время значения по данному параметру довольно близки к агрочернозему. Такие же закономерности были получены нами и ранее по результатам первых 30 сут опыта [13].

При рассмотрении содержания биогенных элементов в виде катионов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) в обменной и водорастворимой формах через 150 сут после внесения удобрений наибольшие изменения установлены для последней (табл. 2). Сравнивая содержания катионов в водорастворимой форме (рис. 4, а), видно, что в антраците с увеличением доли калия с 1.5 % в варианте  $K_0$  до 48 % в варианте  $K_{50}$  резко снизилась доля кальция (с 89 до 37 %), в каменном угле – при увеличении доли калия в удобренных вариантах снизились доли натрия и кальция как изначально преобладающих катионов. В буром угле, с исходно самой высокой поглотительной способностью, при увеличении доли водорастворимого калия с 0.7 % в варианте  $K_0$  до 9.6 % в ва-

ТАБЛИЦА 2

Содержание катионов через 150 сут после внесения калийных удобрений в субстраты

Субстрат	Вариант	Водорастворимая/обменная форма, смоль(экв)/кг			
		$K^+$	$Na^+$	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$
Антрацит	$K_0$	0.02 / 0.02	0.05 / 0.05	1.27 / 7.95	0.09 / 0.36
	$K_{25}$	0.19 / 0 <sup>a</sup>	0.05 / 0.02	0.86 / 13.70	0.08 / 0.23
	$K_{50}$	0.32 / 0 <sup>a</sup>	0.05 / 0.02	0.25 / 10.93	0.05 / 0.25
Каменный уголь	$K_0$	0.08 / 0.09	0.43 / 0.07	0.52 / 9.80	1.39 / 10.72
	$K_{25}$	0.20 / 0.35	0.40 / 0.34	0.51 / 10.61	1.47 / 11.12
	$K_{50}$	0.43 / 0.64	0.42 / 0.34	0.63 / 11.57	1.69 / 9.36
Бурый уголь	$K_0$	0.03 / 0.04	0.18 / 0.06	2.37 / 56.43	1.39 / 10.72
	$K_{25}$	0.25 / 0.34	0.22 / 0.08	3.03 / 57.78	1.47 / 11.12
	$K_{50}$	0.56 / 0.70	0.25 / 0.05	3.33 / 57.63	1.69 / 9.36
Суглинок	$K_0$	0.02 / 0.47	0.09 / 0.09	0.51 / 38.77	0.07 / 2.12
	$K_{25}$	0.02 / 0.50	0.06 / 0.10	0.64 / 42.45	0.08 / 2.17
	$K_{50}$	0.04 / 0.55	0.09 / 0.08	1.14 / 44.36	0.13 / 2.22
Агрочернозем	$K_0$	0.03 / 0.45	0.05 / 0.04	0.45 / 22.99	0.13 / 3.00
	$K_{25}$	0.05 / 0.57	0.05 / 0.05	0.89 / 23.16	0.20 / 2.56
	$K_{50}$	0.08 / 0.74	0.07 / 0.05	0.95 / 27.20	0.23 / 2.74

Примечание. Варианты  $K_0$ ,  $K_{25}$  и  $K_{50}$  соответствуют однократному внесению удобрений в дозах 0, 25 и 50 мг К на 100 г субстрата.

<sup>a</sup> Весь обнаруженный К представлен водорастворимой формой элемента.

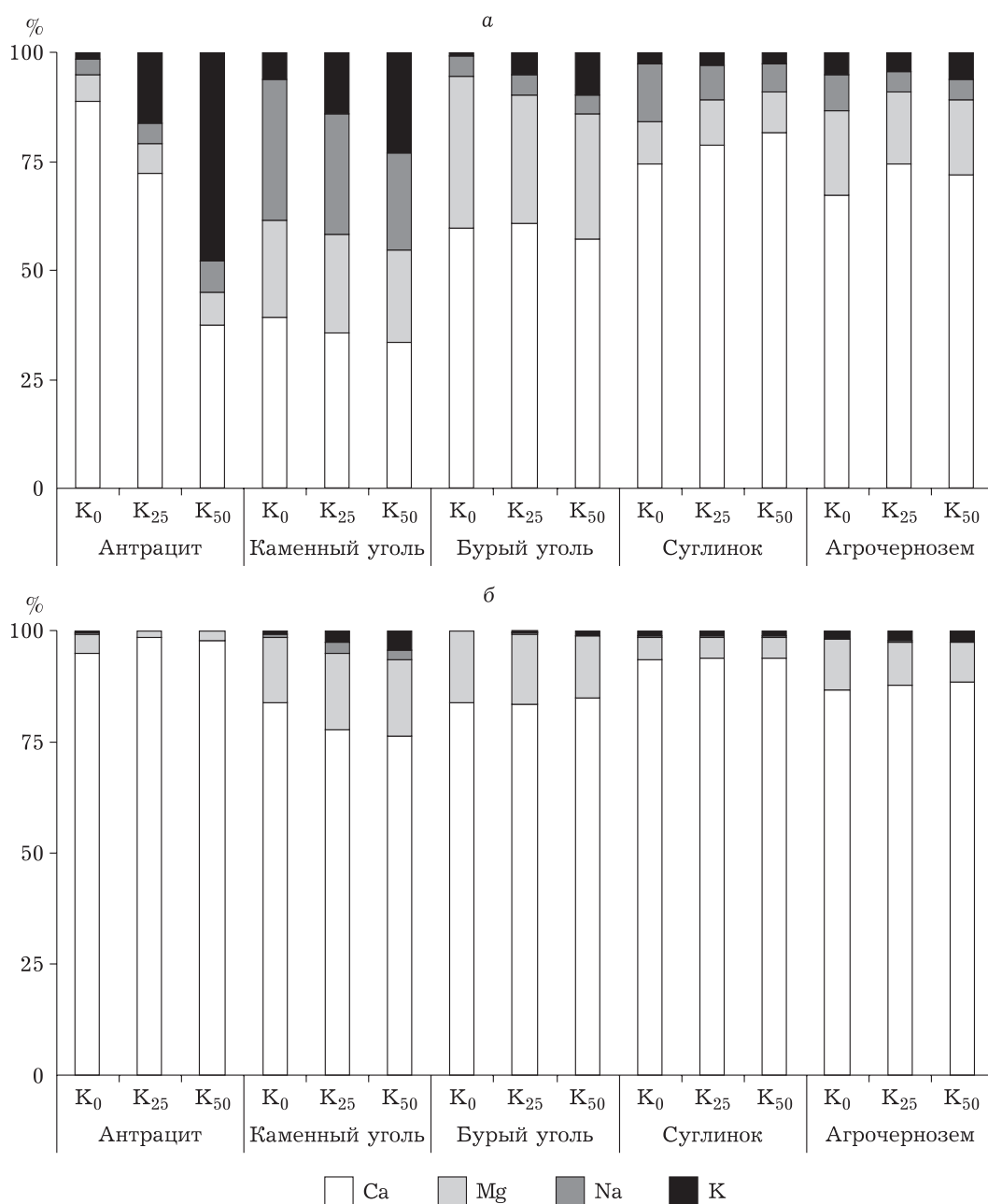


Рис. 4. Соотношение между катионами через 150 сут после внесения калийных удобрений в субстраты: водорастворимая (а) и обменная (б) формы.

рианте K<sub>50</sub> доли других трех катионов оставались примерно в тех же соотношениях.

При сравнении содержания катионов в обменной форме оказалось (см. рис. 4, б), что через 150 сут опыта во всех субстратах и вариантах преобладал кальций – от 76 до 98 %. Следовательно, основные обменные позиции в рассмотренных субстратах заняты преимущественно кальцием. По соотношению кальция и магния каменный и бурый угли были ближе к агрочернозему, в то время как антрацит – к суглинку. Доля как калия, так и натрия во всех субстратах

оставалась незначительной по сравнению с кальцием и магнием.

В целом угли более высокой степени метаморфизации (каменный уголь и антрацит) не уступают по калийфиксирующей способности зональным почвам Западной Сибири [14, 15] и, обладая поглотительной способностью, влияют на процессы функционирования молодых почв техногенных ландшафтов, поскольку 7 % и более мелкозема составляют тонкодисперсные частицы угля [16, 17]. К тому же в отвал каменный уголь и антрацит попадают вместе с крупноо-



бломочными породами, обладающими незначительной поглотительной способностью. Бурый уголь отсыпается вместе с суглинистыми и глинистыми породами [17], что минимизирует его участие в обменных процессах, протекающих в молодых почвах техногенных ландшафтов.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что поглотительная способность различных видов угля определяется не только степенью их метаморфизации, но и дисперсностью частиц. Поглотительная способность углей, оцениваемая по ЕКО, увеличивается в ряду антрацит → каменный уголь → бурый уголь, в гранулометрическом аспекте – от крупных фракций к более мелким. Значения ЕКО углей сопоставимы или превышают таковые в наиболее плодородных почвах Сибири (агрочерноземах) и их почвообразующих породах (лессовидных суглинках). Однако потенциал поглотительной способности углей в обменных процессах реализуется только частично, поскольку основные их обменные позиции заняты преимущественно кальцием. При этом кальций в обменной форме надежно удерживается углями, так как его доля практически не снижается в течение 150 сут после насыщения субстратов калием.

Работа выполнена в рамках базового проекта ИПА СО РАН и при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-04-00836).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Патраков Ю. Ф. Состояние и перспективы процессов глубокой переработки углей // *Химия уст. разв.* 2005. Т. 13, № 5. С. 581–585.
- Вотолин К. С. Жеребцов С. И., Смотрина О. В. Получение и оценка биологической активности комплексных гранулированных гуматных удобрений // *Химия уст. разв.* 2017. Т. 25, № 3. С. 351–356.
- Мальшенко Н. В., Жеребцов С. И., Смотрина О. В., Брюховецкая Л. В., Исмагилов З. Р. Сорбция катионов цинка модифицированными гуминовыми кислотами // *Химия уст. разв.* 2015. Т. 23, № 4. С. 451–457.
- Жеребцов С. И., Мальшенко Н. В., Смотрина О. В., Брюховецкая Л. В., Исмагилов З. Р. Сорбция катионов меди нативными и модифицированными гуминовыми кислотами // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 3. С. 399–403.
- Мухин В. М. Активные угли как важный фактор развития экономики и решения экологических проблем // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 3. С. 309–316.
- Нечаева Т. В., Соколов Д. А., Соколова Н. А. Оценка поглотительной способности углей различной степени метаморфизации на примере фиксации калия // *Вестн. Том. гос. ун-та. Биология.* 2018. № 44. С. 6–23. doi: 10.17223/19988591/44/1
- Теория и практика химического анализа почв / под ред. Л. А. Воробьевой. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
- Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса. М.: Издательство МГУ, 1981. 271 с.
- Murphy B. W. Soil Organic Matter and Soil Function Review of the Literature and Underlying Data. Department of the Environment. Canberra, Australia, 2014. p. 155.
- Кленов Б. М. Нетрадиционный подход к определению емкости катионного обмена гумусовых кислот // *Сб. матер. Всерос. науч. конф. "Почвы в биосфере"*. Новосибирск, 2018. Ч. II. С. 385–389.
- Сорокин О. Д. Прикладная статистика на компьютере. 2-е изд. Новосибирск: ГУП РПО СО РАСХН, 2012. 282 с.
- Абидуева Т. И., Соколова Т. А. Глинистые минералы и калийное состояние степных почв Западного Забайкалья. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 101 с.
- Нечаева Т. В., Соколов Д. А. Оценка К-фиксирующей способности различных видов углей // *Мат. междунар. науч. конф. "Природно-техногенные комплексы: современное состояние и перспективы восстановления"* (13–18 июня 2016 г.). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2016. С. 173–179.
- Якименко В. Н. Калий в агроценозах Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. 231 с.
- Середина В. П. Калий и почвообразование. Томск: Изд-во ТГУ, 2012. 354 с.
- Ussiri D. A. N., Jacinthe P. A., Lal R. Methods for determination of coal carbon in reclaimed minesoils // *Geoderma.* 2014. Vol. 214–215. P. 155–167. doi: 10.1016/j.geoderma.2013.09.015.
- Соколов Д. А., Кулижский С. П., Лим А. Г., Гуркова Е. А., Нечаева Т. В., Мерзляков О. Э. Сравнительная оценка методов определения педогенного органического углерода в углесодержащих почвах // *Вестн. Том. гос. ун-та. Биология.* 2017. № 39. С. 29–43. doi: 10.17223/19988591/39/2.