

Научная статья  
УДК 544.723.212  
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.079

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИАТОМИТА ПИОНЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕТИЛЕНОВОМУ СИНЕМУ

**С. Б. Ярусова<sup>1</sup>, А. С. Авраменко<sup>2</sup>, А. Е. Панасенко<sup>3</sup>, М. В. Черепанова<sup>4</sup>,  
П. С. Гордиенко<sup>5</sup>, Л. Б. Орлова<sup>6</sup>, П. В. Гриценко<sup>7</sup>**

<sup>1,3,5-7</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

<sup>2,4</sup>ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН, Владивосток, Россия

<sup>6</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

<sup>1,7</sup>Владивостокский государственный университет, Владивосток, Россия

<sup>1</sup>yarusova@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1500-1319>

<sup>2</sup>avramenko@biosoil.ru, <https://orcid.org/0009-0009-3837-743X>

<sup>3</sup>rago@bk.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7875-6068>

<sup>4</sup>cherepanova@biosoil.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6530-0093>

<sup>5</sup>pavel.gordienko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1537-2977>

<sup>6</sup>orlova.lb@dvmfu.ru

<sup>7</sup>polina.gritsenko.00@inbox.ru

### Аннотация

Исследованы сорбционные свойства диатомита Пионерского месторождения (Приморский край) по отношению к органическому красителю катионного типа — метиленовому синему (МС). Приведена изотерма сорбции МС в статических условиях при температуре 20 °С, соотношении твёрдой и жидкой фаз Т:Ж = 1:1000, в диапазоне концентраций красителя 50–500 мг/л. Исследована кинетика сорбции МС при температуре 20, 40 и 60 °С, проведён анализ кинетических кривых адсорбции МС диатомитом моделями химической кинетики.

### Ключевые слова:

диатомит, метиленовый синий, сорбция, химическая кинетика

### Финансирование:

государственное задание Института химии ДВО РАН (FWFN (0205)-2022-0002, тема 2, разделы 3, 5),  
государственное задание ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН (тема № 124012200182-1).

### Для цитирования:

Исследование сорбционных свойств диатомита Пионерского месторождения по отношению к метиленовому синему / С. Б. Ярусова [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 480–485. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.079.

Original article

## STUDY OF SORPTION PROPERTIES OF DIATOMITE FROM THE PIONEER DEPOSIT IN RESPECT TO METHYLENE BLUE

**S. B. Yarusova<sup>1</sup>, A. S. Avramenko<sup>2</sup>, A. E. Panasenko<sup>3</sup>, M. V. Cherepanova<sup>4</sup>, P. S. Gordienko<sup>5</sup>,  
L. B. Orlova<sup>6</sup>, P. V. Gritsenko<sup>7</sup>**

<sup>1,3,5-7</sup>Institute of Chemistry, Far East Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia

<sup>2,4</sup>Federal Science Centre of the East Asia Terrestrial Biodiversity of the Far East Branch of the RAS, Vladivostok, Russia

<sup>6</sup>Far East Federal University, Vladivostok, Russia

<sup>1,7</sup>Vladivostok State University, Vladivostok, Russia

<sup>1</sup>yarusova@ich.dvo.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1500-1319>

<sup>2</sup>avramenko@biosoil.ru, <https://orcid.org/0009-0009-3837-743X>

<sup>3</sup>rago@bk.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7875-6068>

<sup>4</sup>cherepanova@biosoil.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6530-0093>

<sup>5</sup>pavel.gordienko@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1537-2977>

<sup>6</sup>orlova.lb@dvmfu.ru

<sup>7</sup>polina.gritsenko.00@inbox.ru

## Abstract

The sorption properties of diatomites from the Pionersky deposit (Primorsky Krai) in relation to the organic dye of cationic type — methylene blue (MB) — have been studied. The isotherm of MB sorption under static conditions at 20°C, the ratio of solid and liquid phases T:L = 1:1000, in the range of dye concentrations 50–500 mg/l is presented. The kinetics of MB sorption at temperatures of 20, 40 and 60 °C was investigated; the kinetic curves of MB adsorption by diatomite were analyzed by chemical kinetics models.

## Keywords:

diatomite, methylene blue, sorption, chemical kinetics

## Funding:

state assignment of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS (FWFN (0205)-2022-0002, topic 2, sections 3, 5), State assignment of the Federal Tax Service for Biodiversity of the Far Eastern Branch of RAS (topic No. 124012200182-1).

## For citation:

Study of sorption properties of diatomite from the Pioneer deposit in respect to methylene blue / S. B. Yarusova [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 480–485. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.079.

## Введение

Диатомиты относятся к неметаллическим полезным ископаемым, состоящим преимущественно (до 80 %) из аморфного кремнезёма. Наряду с исследованиями по возможности использования диатомита в качестве наполнителя в различных отраслях промышленности, значительный блок научных работ освещает применение диатомита и композиционных материалов на его основе в процессах очистки водных сред от целого ряда неорганических и органических загрязняющих веществ (тяжёлых металлов, радионуклидов, нефтепродуктов, красителей) [1–4].

Настоящее исследование посвящено комплексному изучению диатомитов Пионерского месторождения, расположенного в 2 км к северо-западу от с. Тереховка Приморского края. Впервые геологоразведочные работы на данном месторождении были проведены в 1944–1945 гг. [5], в 1955 г. произошла переоценка запасов диатомитов [6], а позднее проведено ревизионное опробование пород [1]. Оно показало возможные способы использования диатомитов месторождения как гидравлической добавки в цемент, в качестве природных минеральных сорбентов для очистки продуктов переработки нефти, регенерации отработанных нефтяных масел, рафинирования растительных масел и жиров морских зверей и рыб. В настоящее время месторождение не обрабатывается.

Для оценки эффективности процесса адсорбции токсичных веществ с низкой молекулярной массой в работе проведено изучение сорбционных свойств данной породы по отношению к известному органическому красителю катионного типа — метиленовому синему (МС).

## Экспериментальная часть

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2. Количественное определение элементного состава проводили с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (Япония).

Для изучения адсорбционных свойств диатомита использовали метиленовый синий  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$  (ч. д. а.,  $M$  319,85 г/моль). Исследование сорбции МС из водных растворов проводили в статических условиях при температуре 20 °С. К навескам образца прибавляли раствор красителя (соотношение сорбент:раствор 1:1000) концентрации 50–500 мг/л и перемешивали в течение 40 мин. Для получения кинетических кривых адсорбции навески диатомита массой 0,01 г вносили в пробирки, прибавляли 10 мл исходного водного раствора МС ( $C_0(\text{МС}) = 852,2$  мг/л;  $\text{pH} = 7,48$ ) и перемешивали от 1 до 60 мин. После перемешивания суспензию центрифугировали, оптическую плотность раствора измеряли на спектрофотометре ЗОМЗ КФК-3-01 (Россия) при длине волны 657 нм.

Сорбционную ёмкость ( $A_c$ , ммоль·г<sup>-1</sup>) исследуемых образцов рассчитывали по формуле

$$A_c = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где  $C_{\text{исх}}$  — исходная концентрация МС в растворе, ммоль·л<sup>-1</sup>;  $C_p$  — равновесная концентрация МС в растворе, ммоль·л<sup>-1</sup>;  $V$  — объём раствора, л;  $m$  — масса сорбента, г.

## Результаты исследований

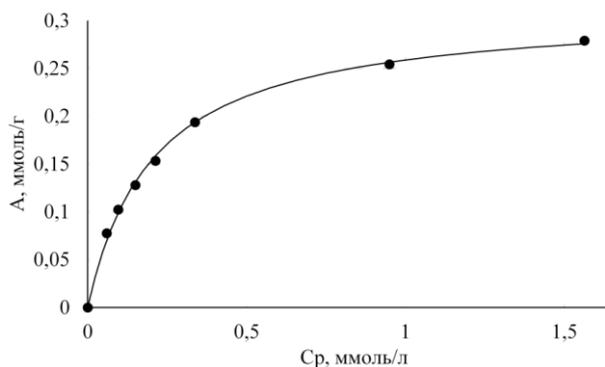


Рис. 1. Изотерма адсорбции МС диатомитом

Рентгенофазовый анализ высушенного образца при температуре 105 °С показал наличие следующих фаз: алюмосиликат калия  $K_{1,2}Al_4Si_8O_{20}(OH)_4 \cdot 4H_2O$ , кристаллические фазы  $SiO_2$  в модификациях кварца и кристобалита. Кроме того, в составе образца присутствует аморфная фаза. Количественное определение элементного состава показало следующее содержание элементов в образце, мас. % (без учёта кислорода и лёгких элементов): Si — 68; Fe — 7,7; Al — 17,2; K — 3,2; Ti — 1,1; Mg — 1,2.

Примеси с содержанием менее 1,0 мас. % не учитывали. Содержание  $SiO_2$  в образце, по расчётным данным, составляет 80,4 %, плотность диатомита — 3,19 г/см<sup>3</sup>. На рис. 1 приведена изотерма адсорбции МС. Для оценки сорбционных свойств полученную изотерму анализировали в координатах уравнения Ленгмюра и эмпирического уравнения Фрейндлиха.

Найденные графическим способом параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха представлены в табл. 1, из которой видно, что процесс сорбции МС диатомитом наилучшим образом описывается уравнением Ленгмюра, о чем свидетельствуют коэффициент корреляции.

Таблица 1

Параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха при сорбции МС диатомитом

Уравнения Ленгмюра			Уравнения Фрейндлиха		
$A_m$ , ммоль·г <sup>-1</sup>	$k$ , л·ммоль <sup>-1</sup>	$R^2$	$K_F$ , (ммоль/г) <sup>1/n</sup> (л/ммоль) <sup>1/n</sup>	$1/n$	$R^2$
0,31	4,8	0,9995	3,89	0,3852	0,9724

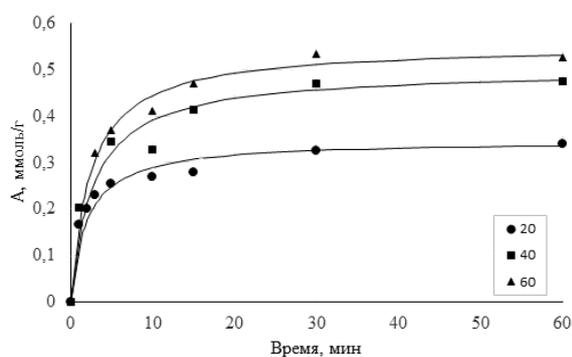


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции МС диатомитом при различных температурах

На рис. 2 приведены кинетические кривые сорбции МС диатомитом при температурах 20, 40 и 60 °С. Как видно из рисунка, при различных температурах наблюдаются изменения в кинетике адсорбции метиленового синего. С повышением температуры от 20 до 60 °С сорбционная ёмкость исследуемого диатомита увеличивается с 0,34 до 0,55 ммоль·г<sup>-1</sup>.

Полученные данные по величине сорбционной ёмкости от температуры и времени сорбции обработаны также в соответствии с моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядка:

$$\log (A_e - A_t) = \log A_e - \frac{k_1}{2,303} t; \quad (2)$$

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} t, \quad (3)$$

где  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости сорбции модели псевдо-первого и псевдо-второго порядка соответственно;  $A_e$ ,  $A_t$  — сорбционная ёмкость в состоянии равновесия и в момент времени  $t$  соответственно.

Кажущиеся псевдо-скоростные константы  $k_1$  и  $k_2$ , соответствующие квадраты коэффициентов корреляции  $R^2$ , показывающие правильность соотнесения с кинетическими моделями псевдо-первого и псевдо-второго порядков, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты обработки кинетических кривых адсорбции МС  
диатомитом моделями химической кинетики

Температура, °С	Кинетическая модель			
	псевдо-первого порядка		псевдо-второго порядка	
	$k_1 \cdot 10^{-2}$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	$k_2$ , г·ммоль <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup>	$R^2$
20	0,078	0,9565	1,44	0,9982
40	0,11	0,9543	0,72	0,9962
60	0,09	0,9519	0,75	0,9986

Из представленных в табл. 2 данных следует, что процесс сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдо-второго порядка, о чём свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Авторами проведён анализ научной литературы, связанной с изучением сорбционных свойств диатомита с различных месторождений России, Египта, Ирана, Иордании, Китая. Установлено, что сорбционные свойства изученного авторами материала сопоставимы с имеющимися в литературе характеристиками немодифицированных диатомитов других месторождений. Сорбционная ёмкость природных диатомитов без какой-либо модификации варьирует от 1,72 до 143,3 мг/г [7–12]. В ряде случаев после модификации она увеличивается, однако её значение ниже, чем у диатомита Пионерского месторождения (99,8 мг/г).

## Выводы

Изучение сорбционных свойств диатомита Пионерского месторождения (Приморский край) по отношению к метиленовому синему в статических условиях при температуре 20 °С показало, что процесс сорбции МС диатомитом наилучшим образом описывается уравнением Ленгмюра с коэффициентом корреляции 0,9995. С повышением температуры от 20 до 60 °С сорбционная ёмкость исследуемого диатомита увеличивается с 0,34 до 0,55 ммоль·г<sup>-1</sup>. Кинетика сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдо-второго порядка. Значение максимальной сорбционной ёмкости сопоставимо с имеющимися в научной литературе данными по сорбционным свойствам других природных немодифицированных диатомитов и в ряде случаев превышает приведённые значения.

## Список источников

1. Кремнистые породы СССР (диатомиты, опоки, трепелы, спонголиты, радиоляриты) / У. Г. Дистанов [и др.] Казань: Татар. кн. изд-во, 1976. 412 с.
2. Mohamedbakt H. G. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications // Asian J. Materials Science. 2010. Vol. 2 (3). P. 121–136.
3. Environmental Applications of Diatomite Minerals in Removing Heavy Metals from Water / Y. Zhao [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2019. Vol. 58, Is. 28. P. 11638–11652.
4. Убаськина Ю. А., Коростелева Ю. А. Исследование возможности практического применения диатомита для очистки сточных вод // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. № 7. С. 92–96. doi:10.12737/article\_5940f0199950b7.10091901.

5. Алексеев М. И., Воронина Н. Г. Отчёт о результатах геологоразведочных работ на Пионерском месторождении диатомитов / Сибгеолнеруд. 1945 г. (фондовые материалы).
6. Козлов-Корсунский В. В. Отчёт о результатах поисковых работ на диатомитовые породы в пределах Дальнего Востока / Главстройпроект. 1955 г. (фондовые материалы).
7. Убаськина Ю. А., Алехина М. Б. Адсорбция метиленового синего на Инзенском диатомите // Четвёртый междисциплинарный науч. форум с междунар. участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 27–30 ноября 2018 г.): сборник материалов. М., 2018. Т. 2. С. 683–684.
8. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study / M. A. Al-Ghouti [et al.] // J. Hazardous Materials. 2009. Vol. 165. P. 589–598.
9. Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide / Z. Jian [et al.] // Applied Clay Science. 2013. Vol. 83–84. P. 12–16.
10. Ebrahimi P., Kumar A. Diatomite Chemical Activation for Effective Adsorption of Methylene Blue Dye from Model Textile Wastewater // Intern. J. Environmental Science and Development. 2021. Vol. 12, No. 1. P. 23–28.
11. Enhancing adsorption capacity of Egyptian diatomaceous earth by thermo-chemical purification: Methylene blue uptake E. A. Mohamed [et al.] // J. Colloid and Interface Science. 2019. V. 534. P. 408–419.
12. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica / Z. Al-Qodah [et al.] // Desalination. 2007. Vol. 217. P. 212–224.

## References

1. Distanov U. G., Kopejkin V. A., Kuznecova T. A., Kopysov Yu. G., Petrushko E. Ya., Silant'ev V. N., Trofimova N. G., Hamhadze N. I., Chelidze D. G. *Kremnistye porody SSSR [Siliceous rocks in the USSR]*. Kazan', Tatarskoe knizhnoe izdatel'stvo, 1976, 412 p.
2. Mohamedbakt H. G. Diatomite: Its Characterization, Modifications and Applications. *Asian Journal of Materials Science*, 2010. Vol. 2 (3), pp. 121–136.
3. Zhao Y., Tian G., Duan X., Liang X., Meng J., Liang J. Environmental Applications of Diatomite Minerals in Removing Heavy Metals from Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019. Vol. 58, Is. 28, pp. 11638–11652.
4. Ubas'kina Yu. A., Korosteleva Yu. A. Issledovanie vozmozhnosti prakticheskogo primeneniya diatomita dlya ochistki stochnyh vod [Study of the possibility of practical application of diatomite for wastewater treatment]. *Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova [Bulletin of Belgorod state technological university of V.G. Shukhov]*, 2017, No. 7, pp. 92–96. (In Russ.).
5. Alekseev M. I., Voronina N. G. *Otchet o rezul'tatah geologorazvedochnykh rabot na Pionerskom mestorozhdenii diatomitov (fondovye materialy)* [Report on the results of geological exploration at the Pionersky diatomite deposit]. 1945.
6. Kozlov-Korsunskij V. V. *Otchet o rezul'tatah poiskovykh rabot na diatomitovye porody v predelakh Dal'nego Vostoka (fondovye materialy)* [Report on the results of prospecting for diatomite rocks within the Far East]. 1955.
7. Ubas'kina Yu. A., Alekhina M. B. Adsorbciya metilenovogo sinego na Inzenskom diatomite [Adsorption of methylene blue on Inza diatomite]. *Chetvertyj mezhdisciplinarnyj nauchnyj forum s mezhdunarodnym uchastiem "Novye materialy i perspektivnye tekhnologii" (Moskva, 27–30 noyabrya 2018 g.)* [The Fourth Interdisciplinary Scientific Forum with International Participation "New Materials and Advanced Technologies" (Moscow, November 27–30, 2018)]. Moscow, Buki Vedi, 2018, Vol. II, pp. 683–684. (In Russ.).
8. Al-Ghouti M. A., Khraisheh M. A. M., Ahmad M. N. M., Allen S. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. Vol. 165, pp. 589–598.
9. Jian Z., Qingwei P., Meihong N., Haiqiang S., Na L. Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide. *Applied Clay Science*, 2013, Vol. 83–84, pp. 12–16.

10. Ebrahimi P., Kumar A. Diatomite Chemical Activation for Effective Adsorption of Methylene Blue Dye from Model Textile Wastewater. *International Journal of Environmental Science and Development*, 2021, Vol. 12, No. 1, pp. 23–28.
11. Mohamed E. A., Selim A. Q., Zayed A. M., Komarneni S., Mobarak M., Seliem M. K. Enhancing adsorption capacity of Egyptian diatomaceous earth by thermo-chemical purification: Methylene blue uptake, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, Vol. 534, pp. 408–419.
12. Al-Qodah Z., Lafi W. K., Al-Anber Z., Al-Shannag M., Harahsheh A. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. *Desalination*, 2007, Vol. 217, pp. 212–224.

#### *Информация об авторах*

**Софья Борисовна Ярусова** — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник; заведующая базовой кафедрой Владивостокского государственного университета;

**Александра Сергеевна Авраменко** — кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник;

**Александр Евгеньевич Панасенко** — кандидат химических наук, заведующий лабораторией;

**Марина Валерьевна Черепанова** — кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник;

**Павел Сергеевич Гордиенко** — доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией;

**Людмила Борисовна Орлова** — инженер-технолог, магистрант;

**Полина Владимировна Гриценко** — лаборант, студент IV курса бакалавриата.

#### *Information about the authors*

**Sofya B. Yarusova** — PhD (Chemistry), Associate Professor, Senior Researcher, Head of the basic Department, Vladivostok State University;

**Aleksandra S. Avramenko** — PhD (Geology and Mineralogy), Researcher;

**Alexander E. Panasenko** — PhD (Chemistry), Head of the Laboratory;

**Marina V. Cherepanova** — PhD (Geology and Mineralogy), Senior Researcher;

**Pavel S. Gordienko** — Dr. Sci. (Engineering), Professor, Head of the Laboratory;

**Lyudmila B. Orlova** — Technology Engineer, Master's Degree Student;

**Polina V. Gritsenko** — Laboratory assistant, Bachelor Student.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.  
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.