

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-8-15-19

## ПРИМЕНЕНИЕ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ НА КЛИНОПТИЛОЛИТАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРОВ

© Татьяна Георгиевна Кузьмина, Валентина Алексеевна Никашина,  
Татьяна Владимировна Ромашова

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия;  
e-mail: kuzminatg@inbox.ru

*Статья поступила 13 февраля 2018 г.*

Детально исследована кинетика процессов сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  из Московречкой питьевой воды на клиноптилолитовых туфах (КЛПТ) различных месторождений: Хонгурру (Якутия), Холинское (Забайкалье) и Белый Пласт (Болгария). Разработана методика рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для определения химического состава КЛПТ из малой навески пробы (0,05 – 0,1 г). Излучатели готовили путем прессования в таблетки диаметром 10 мм исходного материала с добавлением полистирола в качестве связующего вещества в массовом соотношении 5:1. Для градуировки использовали стандартные образцы состава (СОС) горных пород, близких по своему химическому составу к КЛПТ. С использованием классической эмпирической модели а-коррекции получены уравнения для расчета содержания макрокомпонентов пробы в «насыщенных» слоях. Получены поправочные уравнения для расчета содержания стронция в «промежуточных» слоях для КЛПТ различных месторождений. Показано, что поправочное уравнение может быть единственным для всех использованных в данном эксперименте КЛПТ. Установлено, что кинетика сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  на КЛПТ включает в себя три стадии: внутридиффузионный процесс, описываемый коэффициентом внутренней диффузии; замедление процесса сорбции, описываемое соответствующим кинетическим коэффициентом; вторичное увеличение сорбции  $\text{Sr}^{2+}$ , которое заканчивается после достижения равновесия. Результаты могут быть использованы для построения математической модели, описывающей динамику ионообменного процесса на КЛПТ в  $\text{NH}_4$ -форме из разбавленных растворов.

**Ключевые слова:** рентгенофлуоресцентный анализ; «промежуточные» слои; кинетика сорбции стронция; клиноптилолитовые туфы.

## X-RAY ANALYSIS IN THE STUDY OF SORPTION PROCESSES ON CLINOPTILOLITES USED AS GEOCHEMICAL BARRIERS

© Tat'yana G. Kuzmina, Valentina A. Nikashina, Tat'yana V. Romashova

V. I. Vernadsky Institute of geochemistry and analytical chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia;  
e-mail: kuzminatg@inbox.ru

*Submitted February 13, 2018.*

Kinetics of  $\text{Sr}^{2+}$  sorption from potable water on clinoptilolite tuffs (CLPT) of different deposits (Hongurru (Yakutia), Holinskoe (Transbaikalia) and white Plast (Bulgaria)) is studied in detail. A technique of X-ray fluorescence analysis (XRF) is developed to determine the chemical composition of CLPT from a small sample (0.05 – 0.1 g). The emitters are prepared by pressing 10-mm tablets from the initial material added with polystyrene as a binder in a weight ratio 5:1. Reference standards (reference standards of composition) of rocks close in chemical composition to the CLPT are used for calibration. Using the empirical model of  $\alpha$ -correction, the equations are derived to calculate the content of macro components of the sample in the “saturated” layers. To calculate the strontium content in the “intermediate” layers for the CLPT from different deposits the correction equations are derived. It is shown that the correction equation can be the same for all the CLPT used in the experiment. Kinetics of  $\text{Sr}^{2+}$  sorption on CLPT consists of 3 stages: (a) the intra-diffusion process, described by the coefficient of internal diffusion, (b) deceleration of the sorption process, described by the corresponding kinetic coefficient, and c) secondary increase in  $\text{Sr}^{2+}$  sorption which terminates when the equilibrium is reached. The results can be used to develop a mathematical model describing the dynamics of the ion-exchange process on CLPT in  $\text{NH}_4$  form from dilute solutions.

**Keywords:** XRF analysis; “intermediate” layers;  $\text{Sr}^{2+}$  sorption kinetics; clinoptilolite tuffs

Неблагоприятные экологические ситуации в различных регионах России, обусловленные техногенными причинами, могут привести к превышению предельно допустимых концентраций токсичных элементов, в том числе, радионуклидов, в природной питьевой воде. Одним из путей предотвращения загрязнения почв токсичными элементами в хозяйственном землепользовании является создание вокруг загрязненных мест геохимических барьеров на основе природных сорбентов, селективно сорбирующих вещества-загрязнители.

Перспективным сорбентом для этой цели является КЛПТ [1], который способен селективно сорбировать иочно удерживать радионуклиды (стронций, цезий) и ионы некоторых тяжелых металлов. Это доступное и имеющее невысокую стоимость сырье. Клиноптиолит — основной минерал (60 – 80 %), входящий в состав КЛПТ и обладающий трехмерной каркасной структурой, особенностью которой является наличие в системе регулярных полостей и каналов, что и определяет его адсорбционные и ионообменные свойства.

Для грамотной эксплуатации геохимических барьеров, которые являются крупномасштабными сооружениями, необходимы предварительный расчет и математическое моделирование имеющих место сорбционных процессов, что, в свою очередь, требует детального исследования равновесных и кинетических свойств используемых сорбентов.

Методом «тонкого слоя» [2] мы изучили кинетику сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  из Москворецкой питьевой воды на КЛПТ различных месторождений: Хонгурруу (Якутия), Холинское (Забайкалье) и Белый Пласт (Болгария). Условием реализации метода является использование малых навесок сорбента и больших объемов раствора для обеспечения постоянной концентрации  $\text{Sr}^{2+}$  в растворах.

Экспериментальные данные по химическому макросоставу используемых сорбентов и содержанию в них стронция были получены методом РФА с помощью рентгеновского спектрометра AXIOS Advanced (PANalytical B. V., Нидерланды), который обеспечивает возможность определения элементов от Na до U в диапазоне содержаний  $10^{-4}$  – 100 %. Прибор оснащен рентгеновской трубкой с Rh-анодом мощностью 3 кВт и сканирующим каналом с кристаллами-анализаторами PE-002-C, PX-1, GeIII-C, LIF-200 и LIF-220. Детектирующее устройство состоит из проточного и отпаянного пропорциональных счетчиков и сцинтилляционного детектора. Анализ проводили с использованием Ка-линий определяемых элементов.

Для расчета содержания определяемого элемента  $i$  в пробе использован метод а-коррекции, предлагаемый пакетом программ “Super Q” спектрометра. В основе метода лежит регрессионное уравнение, позволяющее учитывать влияние матричного состава пробы на результаты определения:

$$C_i = (D_i + E_i R_i) \left( 1 + \sum \alpha_{ij} R_j \right), \quad (1)$$

где  $C_i$  и  $R_i$  — концентрация и измеренная интенсивность аналитической линии определяемого элемента соответственно,  $R_j$  — интенсивность линии «мешающего» элемента  $j$  в пробе,  $D_i$ ,  $E_i$  и  $\alpha_{ij}$  — эмпирические коэффициенты, определяемые с помощью стандартных образцов состава (СОС).

Специально для тех задач, которые были поставлены в данной работе, разработана методика рентгенофлуоресцентного определения макрокомпонентов и Sr в КЛПТ из небольших навесок пробы (от 0,05 до 0,1 г) с использованием СОС горных пород, близких по своему химическому составу к КЛПТ. Для расширения диапазона определяемых содержаний Sr были также использованы образцы, полученные путем добавления оксидов стронция в природные СОС.

Пробы, используемые для построения градиуровочной характеристики, готовили путем прессования в таблетки диаметром 10 мм навески исходного материала массой 0,1 г с добавлением 0,02 г полистирола в качестве связующего вещества (соотношение 5:1). Относительные стандартные отклонения, характеризующие погрешность пробоподготовки, для макроэлементов составили от 2 до 10 %, для Sr — 7 %.

Рассчитали поверхностную плотность ( $P_s$ ) используемых излучателей и проверили ее соответствие критерию «насыщенного» слоя как для макрокомпонентов, так и для Sr. Использовали формулу для  $P_s$  в 1 %-ном приближении [3]:

$$P_s > 4,62 / (\mu_{m1} / \sin \varphi + \mu_{mi} / \sin \psi), \quad (2)$$

где  $\mu_{m1}$ ,  $\mu_{mi}$  — массовые коэффициенты ослабления первичного ( $\lambda_1$ ) и флуоресцентного излучения ( $\lambda_i$ ),  $\varphi$  и  $\psi$  — углы падения первичного излучения на образец и отбора флуоресцентного излучения соответственно, для используемого спектрометра их значения равны  $45^\circ$ .

Учитывая, что масса излучателя, используемого при градиуровке, равна 0,12 г, а радиус — 0,5 см, получаем:

$$\mu_{m1} + \mu_{mi} > 21,42 \text{ см}^2/\text{г}. \quad (3)$$

Были рассчитаны средние значения коэффициентов ослабления  $\mu_{mi}$  для аналитических линий Fe Ka (наиболее коротковолновая для мак-

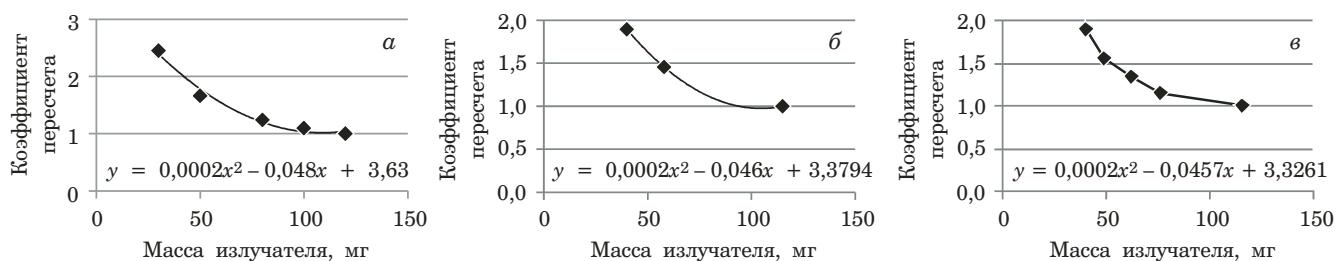


Рис. 1. Зависимость коэффициента  $K$  от массы излучателя для КЛПТ различных месторождений: *а* — Хонгуруу; *б* — Белый Пласт; *в* — Холинское

роэлементов) и Sr *Ka* для излучателей, изготовленных из сорбентов данного типа. Значение  $\mu_{mi}$  для линии Fe *Ka* в среднем составило  $63 \text{ см}^2/\text{г}$ . Очевидно, что даже без учета поглощения первичного излучения ( $\mu_{m1}$ ) этот слой для Fe*Ka*, а соответственно, и для *Ka*-серий Na, Mg, Al, Si, Ka, Ca, Ti, Mn является «насыщенным».

Среднее значение коэффициента ослабления для линии Sr *Ka* в КЛПТ ( $\mu_{mi}$ ) составило  $5,1 \text{ см}^2/\text{г}$ . Что касается коэффициента поглощения первичного излучения, падающего на пробу, то с учетом того, что в изучаемых сорбентах нет значительных количеств тех элементов, длины волн краев поглощения которых короче края поглощения *Ka*-серии стронция, массовый коэффициент поглощения первичного излучения ( $\mu_{m1}$ ) в первом приближении можно представить в виде функции массового коэффициента поглощения вторичного излучения ( $\mu_{mi}$ ) [3]:

$$\mu_{m1} = (\lambda_1/\lambda_i)^3 \mu_{mi}, \quad (4)$$

где  $\lambda_1$  — в монохроматическом приближении эффективная длина волны первичного излучения. Так как  $\lambda_1 < \lambda_i$ , то, соответственно, и  $\mu_{m1} < \mu_{mi}$ . Следовательно, для Sr *Ka* данный излучатель представляет собой «ненасыщенный» или промежуточный слой.

Поскольку пробы, используемые при построении градуировочной характеристики для определения стронция, имели макрокомпонентный состав, близкий к используемым сорбентам, это обеспечивало в среднем одинаковые коэффициенты поглощения Sr *Ka*-линий. Было получено градуировочное уравнение с погрешностью, определяемой относительным стандартным отклонением 5 %.

В силу специфики эксперимента (метод «тонкого слоя») образцы сорбентов, передаваемые на анализ, иногда представляли собой навески менее 0,1 г (0,05–0,1 г), т.е. излучатели были меньше проб, используемых для градуировки. Поверхностная плотность излучателей диаметром 1 см и массой 0,06 г (0,05 г пробы + 0,01 г полистирола) составила  $0,0764 \text{ г}/\text{см}^2$ . Расчеты

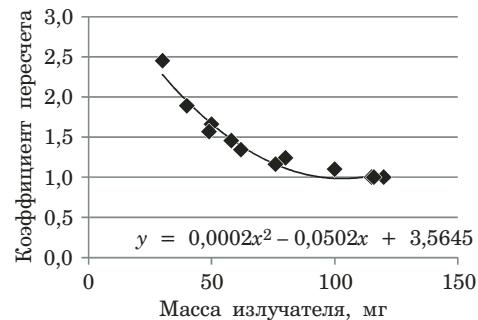


Рис. 2. Общий график зависимости коэффициента  $K$  от массы излучателя для различных КЛПТ

показали, что и при таком значении  $P_s$  слой для макрокомпонентов также остается «насыщенным».

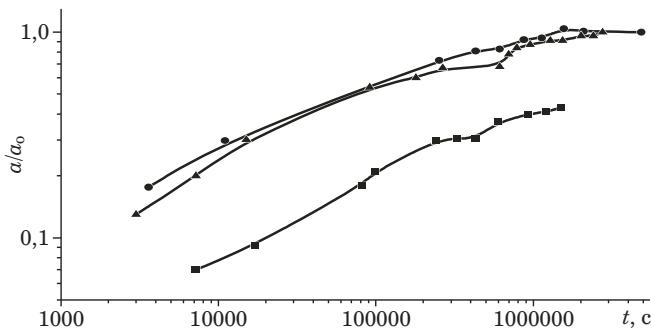
Стронций определяли в «промежуточных» слоях. Для того, чтобы учесть различие в поверхностной плотности анализируемых образцов и образцов сравнения, были получены поправочные уравнения для расчета содержания стронция в пробах массой менее 100 мг. Для этого из образцов КЛПТ различных месторождений с известным содержанием Sr (Хонгуруу — 1,15 %, Холинское — 3,2 %, Белый Пласт — 2,9 %) были изготовлены излучатели массой (проба + полистирол) 0,03, 0,05, 0,08, 0,1 и 0,12 г.

Построили графики зависимости коэффициента пересчета ( $K$ ) содержания Sr от массы излучателя:  $K = C_0/C_m$ , где  $C_0$ ,  $C_m$  — концентрации, полученные для образцов массой 0,12 г и массой  $m$  (рис. 1).

На рис. 2 показан единый для разных КЛПТ график зависимости коэффициента пересчета. Видно, что все точки хорошо аппроксимируются одним уравнением второго порядка.

В табл. 1 представлены относительные стандартные отклонения, характеризующие погрешность пересчета содержания стронция как по индивидуальным уравнениям для образцов КЛПТ различных месторождений, так и по единому уравнению для всех образцов.

Для детального исследования процесса кинетики сорбции Sr<sup>2+</sup> из питьевой воды с повышен-



**Рис. 3.** Зависимости сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  на  $\text{NH}_4$ -форме КЛПТ различных месторождений из питьевой воды от времени: Хонгуруу (■); Белый Пласт (▲); Холинское (◆)

ным содержанием стронция (3 мг/л) использовали  $\text{NH}_4$ -форму КЛПТ указанных месторождений как наиболее подходящую для естественных условий.

В табл. 2 представлены характеристики и химический состав аммонийной формы данных КЛПТ.

Эксперименты были выполнены с использованием колонки диаметром 5 см и высотой 10 см, разделенной на две секции сеткой. Воду подавали в колонку снизу вверх. Скорость фильтрации составляла 1500 – 1800 мл/мин (~1,5 см/с). Сорбент (1,5 г в секции) находился во взвешенном состоянии, что обеспечивало постоянство концентрации ионов на поверхности зерен КЛПТ. Фильтрацию воды периодически прекращали на короткое время (3 – 5 мин) для того, чтобы взять аликовту сорбента для анализа. Отобранные аликовты промывали дистиллированной водой, сушили, взвешивали и готовили излучатели для РФА. Для расчета содержания Sr в образцах массой менее 0,1 г использовали индивидуальные

коэффициенты пересчета для каждого вида КЛПТ.

На рис. 3 приведены зависимости сорбции стронция из питьевой воды на аммонийной форме КЛПТ различных месторождений от времени ( $a/a_0$  — относительное содержание  $\text{Sr}^{2+}$  в сорбенте, где  $a$  и  $a_0$  — текущее и равновесное содержания стронция, мг/г).

Из рис. 3 видно, что начальная стадия кинетической зависимости  $\text{Sr}^{2+}$  (от начала эксперимента до  $t = (5 - 6) \cdot 10^4$  с) описывается законом внутридиффузационной кинетики для всех трех сорбентов. Коэффициенты внутренней диффузии  $\text{Sr}^{2+}$  на данных сорбентах ( $D\text{Sr}^{2+}$ ) были рассчитаны путем сопоставления экспериментальной и теоретической кинетических зависимостей [4].

Далее во временном интервале от  $7 \cdot 10^4$  –  $5 \cdot 10^5$  с происходит замедление ионообменных процессов (вторая стадия), а затем вновь наблюдается увеличение сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  (третья стадия). Эти стадии прослеживаются в экспериментах для всех изучаемых КЛПТ (менее выражены для КЛПТ Холинского месторождения из-за сравнительно низкого размера кристаллита — 25 нм).

Таким образом, данные, полученные с помощью разработанной методики РФА, позволили выявить некоторые особенности кинетики сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  на клиноптилолитах, что, в свою очередь, способствует более глубокому их пониманию. Результаты являются исходными для построения математической модели, описывающей динамику ионообменного процесса на КЛПТ в  $\text{NH}_4$ -форме из разбавленных растворов. А это, в свою очередь, позволит создать соответствующую программу и на ее основе рассчитать время защитного действия геохимического барьера в зависимости от различных условий.

## ЛИТЕРАТУРА

- Park J., Lee S., Lee C. Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite / J. Hazard. Mater. 2002. Vol. 95. P. 65 – 79.
- Boyd G. E., Adomson A. W., Meyers L. S. Ion exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites / J. Amer. Chem. Soc. 1947. Vol. 67. P. 2836 – 2848.

**Таблица 1.** Погрешности пересчета содержания стронция для образцов КЛПТ

Месторождение КЛПТ	$s_r$ , %	
	По индивидуальному уравнению	По единому уравнению
Хонгуруу	4,8	7,4
Холинское	2,0	6,4
Белый пласт	0,4	2,4

**Таблица 2.** Характеристики и химический состав клиноптилолитсодержащих туфов в аммонийной форме

Месторождение	Содержание клиноптилолита, %	Крупность зерна, мм	Размер кристаллита, нм	Содержание, % масс.											
				$\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	Sr	п.п.п.
Хонгуруу	80	0,6 + 0,30	50	73,9	0,16	10,82	0,86	0,022	0,31	0,19	0,73	0,27	0,037	0,004	12,48
Белый Пласт	82	0,5 + 0,25	33	70,81	0,27	10,47	0,15	0,13	<0,01	0,01	0,64	0,83	0,042	0,005	16,64
Холинское	60	0,5 + 0,25	25	69,18	0,33	12,16	0,59	0,09	0,29	0,27	1,57	2,93	0,045	0,01	12,5

3. **Лосев Н. Ф.** Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. — М.: Наука, 1969. — 336 с.
  4. **Никашина В. А., Галкина Н. К., Сенявин М. М.** Расчет сорбции ионов металлов ионообменными фильтрами. — М.: Изд-во ВИНИТИ, деп. № 3668-77. — 44 с.
- REFERENCES**
1. Park J., Lee S., Lee C. Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite / J. Hazard. Mater. 2002. Vol. 95. P. 65 – 79.
  2. Boyd G. E., Adomson A. W., Meyers L. S. Ion exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites / J. Amer. Chem. Soc. 1947. Vol. 67. P. 2836 – 2848.
  3. Losev N. F. Quantitative X-Ray Fluorescence analysis. — Moscow: Nauka, 1969. — 336 p. [in Russian].
  4. Nikashina V. A., Galkina N. K., Senyavin M. M. Calculation of metal ions sorption by ion-exchange filters. — Moscow: Izd. VINITI, dep. N 3668-77. — 44 p. [in Russian].