ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 9, с. 1349–1361

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723.212

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО И ЭОЗИНА Н НА ОПАЛ-КРИСТОБАЛИТОВЫХ ПОРОДАХ

© 2023 г. Ю. А. Убаськина[a,*]

[a]*ФГБУ "Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", Москва, Россия*

**e-mail: baseou@yandex.ru*

Поступила в редакцию 05.01.2023 г.
После доработки 28.03.2023 г.
Принята к публикации 30.03.2023 г.

Изучена адсорбция метиленового синего и эозина Н на опал-кристобалитовых породах. Установлено, что величину адсорбции метиленового синего и эозина Н на опал-кристобалитовых породах определяют содержащиеся в составе пород аморфный кремнезем и глинистые минералы. Показана возможность использования результатов ИК-спектроскопии для достаточно точного определения содержания аморфного кремнезема в опал-кристобалитовых породах. Обнаружено, что для опал-кристобалитовых пород более высокое значение точки нулевого заряда связано с более низким содержанием в них кремния и алюминия и с более высоким суммарным содержанием щелочных и щелочноземельных металлов.

Ключевые слова: диатомит, опока, трепел, аморфный кремнезем, глинистые минералы, адсорбция, метиленовый синий, эозин Н

DOI: 10.31857/S0044453723090261, **EDN:** XPVQMV

ВВЕДЕНИЕ

Все возрастающая потребность промышленных и бытовых предприятий в использовании чистой воды не вызывает сомнений. В связи с этим тонкая очистка воды с помощью адсорбентов становится особенно актуальной при наблюдаемом росте использования в быту и на производстве полярных органических соединений, которые, попадая в воду, способны оказывать негативное влияние на окружающую среду.

Адсорбционная очистка воды наиболее эффективна при небольших концентрациях примесей.

В качестве адсорбентов для очистки воды от полярных органических соединений обычно применяют порошковый угольный сорбент и иониты. В работах [1–3] приведены данные о величине предельной адсорбции катионного красителя – метиленового синего и анионного ксантенового флуоресцентного красителя – эозина Н на коммерчески доступных образцах порошкового угольного сорбента УПК-О, катионита КУ-2-8 и анионита АВ-17-8 из водных растворов (табл. 1).

В настоящее время в качестве адсорбентов для очистки воды широко применяются опал-кристобалитовые породы – диатомиты, опоки, трепелы. Порошки опал-кристобалитовых пород высокой дисперсности (с размером частиц менее 100 мкм), также, как порошковый угольный сорбент и иониты, могут применяться при подготовке питьевой воды и для доочистки сточных вод. Для адсорбционной очистки воды с использованием тонкодисперсных порошков опал-кристобалитовых пород могут быть применены универсальные технологические схемы адсорбционной очистки, например, установки с патронным (картриджным) фильтром, смесители и отстойники с добавлением флокулянтов и коагулянтов. В качестве индивидуальных инженерных решений можно отметить адсорбционные установки Wehrle-Werk AG (ФРГ), а также отечественные установки адсорбционной очистки ГК Аргель (например, фильтр сорбционной очистки стоков) и

Таблица 1. Величина предельной адсорбции катионного (метиленового синего) и анионного (эозина Н) красителей на образцах коммерчески доступных адсорбентов, мг/г

Коммерчески доступный сорбент	a_mMB	a_mEY
Порошковый угольный адсорбент УПК-О	100.00	62.28
Катионит КУ-2-8	57.60	–
Анионит АВ-17-8	–	0.76

НИИ ВОДГЕО (например, сорбционная схема очистки воды от диоксинов).

Применение опал-кристобалитовых пород для очистки воды от красителей описано в исследованиях [4–16]. Авторами работы [4] было обнаружено, что поверхностная плотность заряда диатомита зависит от pH раствора, причем при повышении pH раствора происходит уменьшение поверхностной плотности заряда поверхности диатомита: при низких значениях pH поверхность диатомита протонируется и приобретает положительный заряд, тогда как при высоких значениях pH поверхностные гидроксильные группы теряют свои протоны и поверхность приобретает отрицательный заряд. В тот момент, когда количество положительно заряженных участков становится равным количеству отрицательно заряженных участков, заряд поверхности становится равным нулю (в точке нулевого заряда (pH_{PZC})) [4]. Авторы работы [4] исследовали адсорбционную способность диатомита путем определения величины адсорбции на нем катионного красителя метиленового синего (MB) и двух анионных красителей – реактивного черного (RB) и реактивного желтого (RY) из водного раствора во всем диапазоне pH. Как и предполагалось, величина адсорбции катионного красителя MB на диатомите повышалась с увеличением pH раствора, что также подтверждается исследованиями, описанными в работах [5, 6]. При этом авторы работы [4] обнаружили, что величина адсорбции анионных красителей – реактивного черного и реактивного желтого повышалась с понижением pH раствора, при этом величина адсорбции красителей на диатомите возрастает в ряду: RY < RB < MB. Это подтверждается и другими исследованиями. Авторы работы [7] обнаружили, что максимальная величина адсорбции анионного красителя Acid Blue 25 на диатомите может быть получена при pH 2.0. Авторами работы [8] была изучена адсорбционная способность диатомита по отношению к одному катионному (IY) и двум анионным красителям (SB, EBR). Как и в работе [4], авторами работы [8] было обнаружено, что при высоких значениях pH значительно лучше адсорбируются катионные красители: IY (117.75 мг/г) > SB (10.11 мг/г) > EBR (5.92 мг/г). В работе [9] описана адсорбция катионного красителя метиленового синего и анионного красителя хризофенина на трепеле. Авторами работы [9] было установлено, что адсорбция анионного красителя хризофенина на трепеле может быть увеличена за счет модифицирования поверхности трепела водным раствором нитрата алюминия, так как существует некоторое электростатическое притяжение между анионом хризофенина и ионами алюминия на поверхности трепела, тогда как для метиленового синего наблюдали обратную картину. Авторы работы [4] также предположили, что адсорбция красителей из водного раствора протекает благодаря кулоновским взаимодействиям между ионами красителей и заряженной поверхностью.

Авторы работы [5] предположили, что при адсорбции катионного красителя MB на диатомите происходит хемосорбция красителя с активными центрами на поверхности диатомита. Авторами работы [10] была изучена адсорбция MB на природном иорданском трепеле и было обнаружено, что данные о равновесии сорбции соответствуют изотерме Ленгмюра, что также указывает на хемосорбцию красителя. В работе [11] исследовали адсорбцию красителя катионного синего O из водного раствора на диатомите и было также обнаружено, что процесс адсорбции протекает с хемосорбцией.

В работе [12] сделан вывод, что гидроксильные частицы и кислотные центры, присутствующие на поверхности диатомита определяют величину взаимодействия красителя и диатомита. Авторы работы [7] сравнивали ИК-спектры нативного и прокаленного при 980°C в течение 4 ч диатомитов. Ими было обнаружено, что самое важное отличие спектров нативного и прокаленного диатомитов заключается в интенсивности пиков свободных силанольных групп. Это означает, что количество этих групп в нативном диатомите больше, чем в прокаленном. Авторы работы [7] отмечают также, что данные группы отвечают за процесс адсорбции растворимых органических веществ из водных растворов на примере анионного органического красителя Acid Blue 25. В то же время авторы работы [13] отмечают, что силанольная группа является активной группой, которая имеет тенденцию реагировать с полярными органическими соединениями.

Авторы работы [14] отмечают, что адсорбция метиленового синего на диатомите контролируется, главным образом, внешней диффузией: ступенчатый механизм адсорбции метиленового синего на диатомите, лимитирующий ее скорость, состоит из следующих стадий: (I) внешняя диффузия, которая доминирует в начале процесса (0–5 мин), (II) хемосорбция и (III) процесс внутренней диффузии, где адсорбция резко замедляется. Это согласуется с результатами, полученными авторами работы [15] для диатомита, добытого в провинции Чжэцзян (Китай).

В обзорной статье [16] отмечено, что использование диатомита и улучшение его адсорбционных характеристик за счет модификации поверхности обеспечивает недорогой и более экологичный подход к технологиям очистки воды.

Как правило, опал-кристобалитовые породы рассматриваются исследователями как источник аморфного кремнезема, содержащего примеси [16–18]. К особенностям аморфного кремнезема

Таблица 2. Распределение частиц по размерам для полученных образцов исследуемых пород

Образец	Распределение частиц по размерам, мкм				
	D_{10}, %	D_{20}, %	D_{50}, %	D_{90}, %	D_{99}, %
№ 1	1.46 ± 0.04	2.54 ± 0.07	10.14 ± 0.26	53.53 ± 1.37	107.25 ± 2.75
№ 2	2.77 ± 0.07	4.86 ± 0.12	16.14 ± 0.41	69.82 ± 1.79	112.96 ± 2.90
№ 3	2.73 ± 0.07	4.88 ± 0.13	39.00 ± 1.00	107.25 ± 2.75	115.05 ± 2.95
№ 4	2.04 ± 0.05	3.57 ± 0.09	11.46 ± 0.29	33.10 ± 0.85	46.85 ± 1.20

опал-кристобалитовых пород также можно отнести его неоднозначный минералогический состав: он может представлять собой опал-А (панцири диатомей или глобул), опал-СТ – частично кристаллизованный опал с примесями кристобалита и тридимита, опал-С – опал, кристаллизованный в кристобалит, а также тридимит, халцедон и кварц [19]. Несмотря на довольно точное разграничение структурно-фазовых модификаций опала в опал-кристобалитовых породах, с помощью рентгеновской дифракции достаточно сложно определить содержание аморфного кремнезема в породе. Распространенный метод оценки количества "свободного кремнезема" в опал-кристобалитовых породах методом гидротермального выщелачивания также ограничивается физико-химическими особенностями аморфного кремнезема диатомита, который растворяется значительно труднее аморфного кремнезема опок и трепелов [20].

В работах Плюсниной И.И. [21–24] отмечено, что аморфный кремнезем может быть однозначно идентифицирован и количественно определен, исходя из сравнения величин поглощения ИК-излучения для определенных частот. Частоты в области 460–530 $см^{-1}$ отражают колебания Si–O внутри тетраэдров SiO_4, 750–830 $см^{-1}$ – колебания Si–O в кольцевых структурах SiO_4, 1100–1200 $см^{-1}$ – симметричные и ассиметричные колебания внутри тетраэдров SiO_4. В работе [21] отмечено, что для модификаций кремнезема следует ожидать под воздействием изменений термодинамических условий преобразования мостиковых Si–O–Si-связей как наиболее гибких, т. е. изменения частот в области 750–830 $см^{-1}$. При повышении степени кристалличности величина поглощения и расщепление частот в области 750–830 $см^{-1}$ усиливается, так как происходит снижение симметрии SiO_4-тетраэдров в связи с активизацией и расщеплением полносимметричных колебаний в процессе конденсации тетраэдров в трехмерный каркас [21].

Ранее не было обнаружено статистически достоверной зависимости величины предельной адсорбции катионного тиазинового красителя – метиленового синего, на диатомите от содержания растворимого в щелочи кремнезема диатомита ($r = -0.510 \pm 0.240$, $p < 0.02$, $N = 23$) и рентгеноаморфного кремнезема в породе ($r = -0.180 \pm \pm 0.010$, $p > 0.10$, $N = 15$), но было обнаружено значительное влияние на величину адсорбции суммарного содержания глинистых минералов [25].

Как отмечено в работах [26–28], и аморфный кремнезем, и глинистые минералы могут быть источником постоянного и переменного (зависящего от pH) заряда поверхности, и, следовательно, обусловливать адсорбцию полярных органических соединений.

В связи с этим, в данной работе была изучена роль аморфного кремнезема и глинистых минералов опал-кристобалитовых пород в адсорбции полярных органических соединений на примере катионного красителя – метиленового синего и анионного ксантенового флуоресцентного красителя – эозина Н из водных растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследований использовали образцы опал-кристобалитовых пород: № 1 (диатомит (г. Камышлов, Свердловская область, РФ)), № 2 (диатомит (провинция Рио-Негро, Аргентина)), № 3 (трепел смектитный (Брянская область, РФ)), № 4 (опока (Свердловская область, РФ)).

Подготовка исследуемых пород состояла в следующем. Карьерную породу дробили вручную до размеров кусков не более 50 мм, сушили в лабораторной вращающейся печи при 150–200°C в течение 30 мин, затем охлаждали, пропускали через лабораторную щековую дробилку и помещали в лабораторную шаровую мельницу, где измельчали в течение 25 мин до размера частиц менее 100 мкм. Гранулометрический состав исследуемых пород определяли с помощью лазерного анализатора размеров частиц Fritsch Analysette 22 методом мокрого диспергирования. Распределение

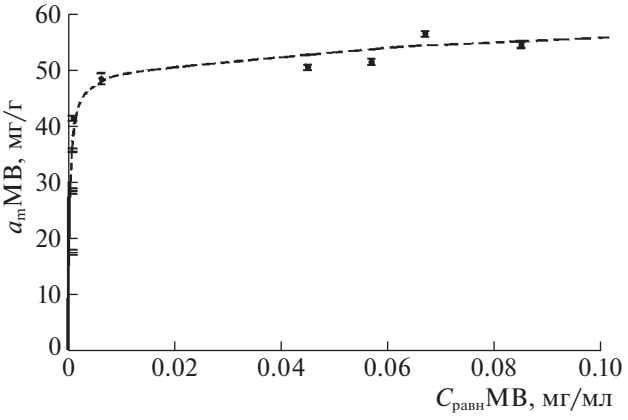

Рис. 1. Изотерма адсорбции метиленового синего из водных растворов на диатомите (г. Камышлов, Свердловская область, РФ) при 20°C и нейтральном pH.

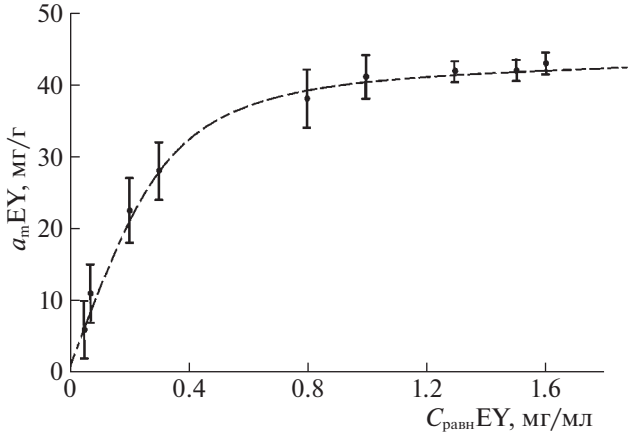

Рис. 2. Изотерма адсорбции эозина H из водных растворов на диатомите (г. Камышлов, Свердловская область, РФ) при 20°C и pH 2.0.

частиц по размерам для полученных порошков образцов исследуемых пород приведено в табл. 2.

Для определения текстурных характеристик образцов исследуемых пород снимали изотермы адсорбции азота при –196.15°C на анализатор удельной поверхности и пористости адсорбционный "ASAP 2020" ("Micromeritics Instrument Corp.", США). Перед измерением изотерм проводили дегазацию образцов при 105°C и остаточном давлении менее 0.5 мм рт. ст. в течение 12 ч. Суммарный сорбционный объем мезо- и микропор (V_s) определяли по изотерме адсорбции азота при значении относительного давления, равном 0.995. Объем микропор (V_{mi}) определяли с помощью t-plot-метода. Объем мезопор (V_{me}) определяли с использованием метода расчета распределения пор по размерам Баррета–Джойнера–Халенда (BJH). Средние диаметры микропор D_{mi} и мезопор D_{me} устанавливались с помощью метода DFT (Density Functional Theory). Удельную поверхность ($S_{уд}$) образцов рассчитывали по уравнению БЭТ.

Химический анализ объектов исследования выполняли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL OPTIM'X. Пробоподготовка порошка объектов исследования осуществлялась следующим образом: пробу порошка высушивали до постоянного веса и измельчали на планетарной мельнице. Подготовленную пробу помещали в форму для анализа таким образом, чтобы закрыть дно формы, сверху насыпали 7 г высушенной и измельченной борной кислоты, затем форму помещали под пресс, увеличивая усилие пресса до 11 т, выдерживали 1 мин, затем усилие пресса снимали. Полученную таблетку вынимали из формы и помещали в рентгенофлуоресцентный спектрометр. Проводили анализ химического состава, используя в качестве эталонов стандартные образцы предприятия (СОП) диатомита. Затем определяли потери при прокаливании пробы объекта исследования при 1000°C. Полученное значение потерь при прокаливании вводили в качестве поправки в данные химического анализа в программном обеспечении к спектрометру. Получали итоговое значение химического состава объекта исследования.

Изотермы адсорбции метиленового синего и эозина H из водных растворов на различных адсорбентах относятся к изотермам первого типа по классификации Брунауэра и описываются моделью Ленгмюра. На примере диатомита (г. Камышлов, Свердловская область, РФ) на изотерме адсорбции метиленового синего (pH нейтральный) можно наблюдать выход значения адсорбции на плато при равновесной концентрации адсорбтива >0.01 мг/мл (рис. 1), а на изотерме эозина H (pH 2.0) – при равновесной концентрации адсорбтива >1.00 мг/мл (рис. 2), соответствующие заполнению монослоя, что отвечает величине a_m, т.е. предельной величине адсорбции по Ленгмюру.

Для определения значения предельной адсорбции красителей использовали следующую методику: готовили раствор красителя концентрацией C, равной 3 мг/мл. Образец исследуемой породы сушили при 105°C в течение 3 ч и просеивали. Взвешивали две навески m образца массой по 1 г. Каждую навеску помещали в коническую колбу вместимостью 250 мл и доливали 20 мл дистиллированной воды (для метиленового синего) или раствора с pH 2.0 (для эозина H). Перемешивали содержимое колбы взбалтыванием и титровали раствором красителя, приливая по 1.0 мл раствора красителя через 20 с. После каждой новой порции раствора красителя суспензию взбалтывали и каплю ее наносили тонкой стеклянной палочкой на фильтр (синяя лента): до тех пор, по-

Таблица 3. Текстурные и адсорбционные характеристики образцов исследуемых пород

Характеристики	Образец			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
V_S, см^3/г	0.037	0.154	0.162	0.173
V_{mi}, см^3/г	0.003	0.021	0.002	0.001
V_{me}, см^3/г	0.034	0.133	0.160	0.172
D_{mi}, нм	1.8	1.2	1.9	1.8
D_{me}, нм	21.9	4.1	16.3	13.6
$S_{уд\ БЭТ}$, м^2/г	35.0 ± 0.1	155.7 ± 0.1	88.2 ± 0.1	121.7 ± 0.1

Обозначения: V_S – объем сорбирующих пор, V_{mi} – объем микропор, V_{me} – объем мезопор, D_{mi} – средний диаметр микропор, D_{me} – средний диаметр мезопор, $S_{уд\ БЭТ}$ – удельная поверхность.

ка в колбе отсутствовал свободный краситель, на фильтре оставалось пятно окрашенных частиц, при появлении избытка красителя на фильтре вокруг пятна окрашенных частиц появлялся ореол. Наличие ореола свидетельствовало об окончании титрования и достижении точки эквивалентности. По достижению точки эквивалентности отмечали объем пошедшего на титрование суспензии раствора красителя V в мл, значение предельной адсорбции красителя на исследуемом образце a_m в мг/г рассчитывали по формуле:

$$a_m = CV/m.$$

Рассчитывали среднее арифметическое и среднее линейное отклонение для значений предельной адсорбции красителя на образце, полученных в двух параллельных определениях.

ИК-спектры образцов регистрировались на программно-аппаратном комплексе на основе ИК-фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker) прессованием с таблеткой KBr. Фоновый спектр регистрировали перед измерением каждого образца.

Минералогический анализ объектов исследования выполняли, проводя их качественный и количественный фазовый анализ методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA. Пробоподготовка: образцы, для проведения анализа помещались в круглые прободержатели с верхней загрузкой внутренним диаметром 25.65 мм и глубиной 1.90 мм, изготовленные из специальной стали. Излишек образца на поверхности срезался предметным стеклом. Условия съемки: геометрия θ–θ на отражение, излучение Cu$K_{\alpha 1+2}$, режим съемки: непрерывный, шаг 0.02° 2θ, скорость сканирования 1.2° 2θ/мин, диапазон 2θ – 2–90°. Для рентгенофазового анализа использовали базу данных ICDD.

pH 10%-й водной суспензии образцов исследуемых пород ($pH_{10\%susp}$) определяли по методикам, приведенным в ГОСТ 21119.3-91.

Для определения pH_{PZC} образцов исследуемых пород готовили исходные растворы с различным pH (в диапазоне 1.00–14.00), прибавляя к 50 мл раствора фонового электролита (1M KCl) небольшое количество растворов соляной кислоты или гидроксида калия. pH измеряли с помощью pH-метра ROHS (разрешающая способность 0.01 pH, точность ±0.01 pH). pH-метр калибровали перед каждой серией измерений с помощью стандартных буферных растворов с pH 4.01, 6.86, 9.18. К исходным растворам добавляли по 10 г образцов исследуемых пород, перемешивали и оставляли на сутки для установления равновесия. Затем растворы декантировали с осадка и измеряли их pH. Изменение pH находили как разницу между конечным и начальным значением pH. При построении графика в координатах ($pH_{кон}$ – $pH_{нач}$) – $pH_{нач}$ точка пересечения полученной кривой с осью абсцисс определяет значение точки нулевого заряда.

Для статистической обработки полученных данных и построения двумерных графиков использовали программу Microsoft Excel.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы всех проанализированных образцов принадлежат к IV типу изотерм адсорбции по классификации Брунауэра (рис. 3).

В табл. 3 приведены текстурные и адсорбционные характеристики образцов исследуемых пород. Можно отметить, что во всех образцах исследуемых пород в объеме сорбирующих пор преобладают мезопоры.

Так как опал-кристобалитовые породы, как правило, состоят из рентгеноаморфного кремне-

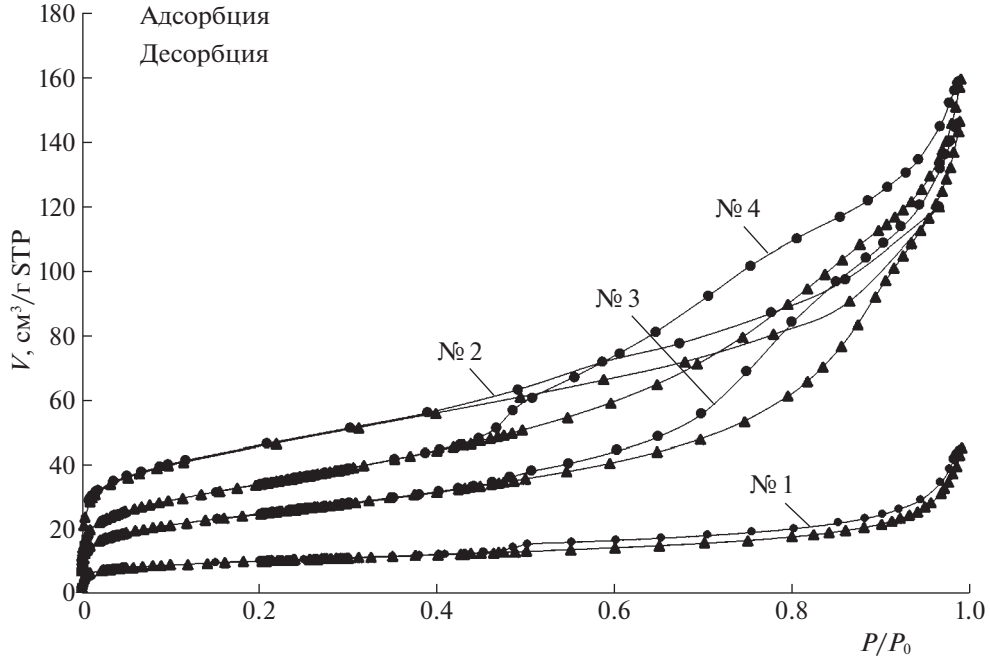

Рис. 3. Изотермы адсорбции азота на образцах исследуемых пород при 196.15°C; V – объем адсорбированного газа.

зема (диатомового ила), смешанного с глинистой и песчано-алевритовыми фракциями, основными компонентами указанных пород является кремний и изоморфный ему титан, алюминий и изоморфное ему железо. Также в состав пород входят щелочные и щелочноземельные металлы, которые, наравне с алюминием, находятся в породе в виде алюмосиликатов и кальцита. В табл. 4 также приведено суммарное содержание щелочных и щелочноземельных металлов (C_{alk}).

Таблица 4. Содержание основных компонентов, щелочных и щелочноземельных металлов в образцах исследуемых пород, мас. %

Элементы	Образец			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Основные компоненты				
Si	35.21 ± 0.92	28.40 ± 0.11	37.02 ± 0.09	38.36 ± 0.09
Al	4.33 ± 0.37	5.81 ± 0.08	4.23 ± 0.07	3.14 ± 0.06
Fe	2.51 ± 0.29	3.69 ± 0.08	2.40 ± 0.06	2.25 ± 0.06
Ti	0.24 ± 0.01	0.32 ± 0.02	0.30 ± 0.02	0.20 ± 0.01
O	56.47 ± 1.74	53.45 ± 0.51	52.99 ± 0.35	53.03 ± 0.35
Щелочные и щелочноземельные металлы				
K	0.54 ± 0.07	1.11 ± 0.05	1.32 ± 0.05	1.06 ± 0.05
Na	0.12 ± 0.01	0.65 ± 0.03	0	0.07 ± 0.01
Mg	0.26 ± 0.05	4.11 ± 0.08	1.22 ± 0.04	1.37 ± 0.04
Ca	0.34 ± 0.01	2.45 ± 0.06	0.53 ± 0.03	0.52 ± 0.03
C_{alk}	1.24 ± 0.14	8.32 ± 0.22	3.07 ± 0.12	3.02 ± 0.13

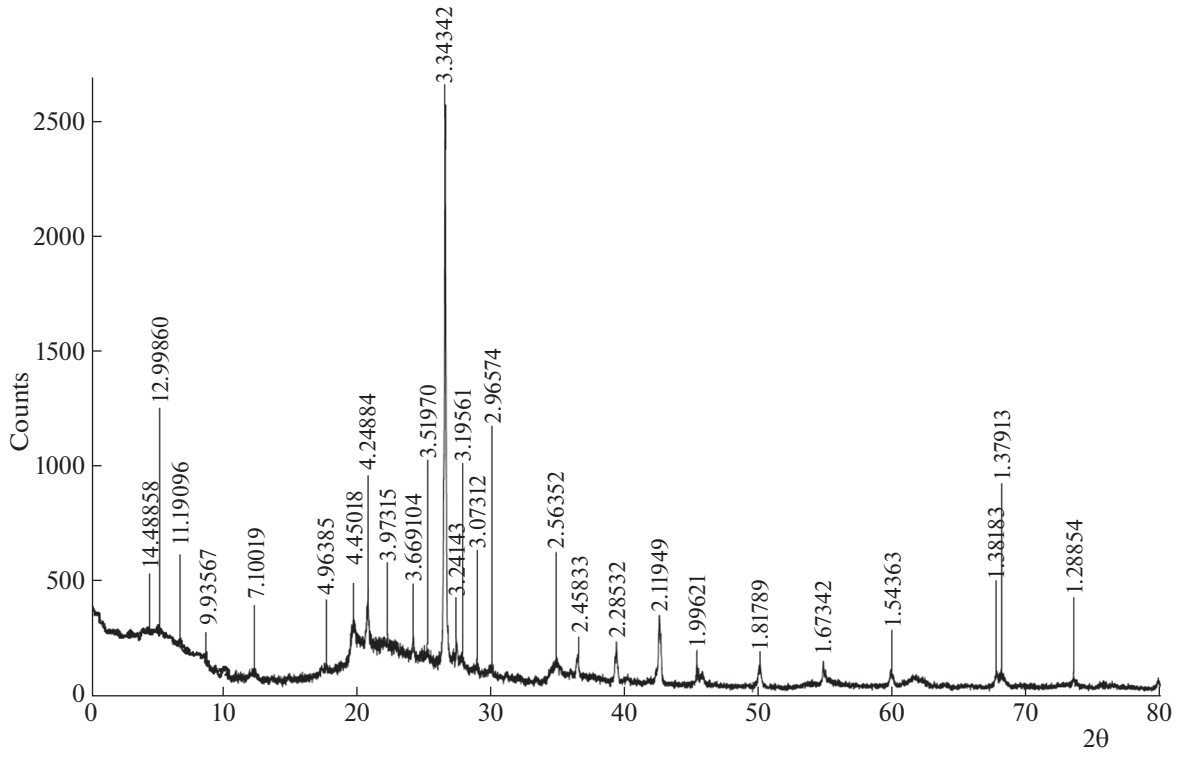

Рис. 4. Дифрактограмма образца № 1.

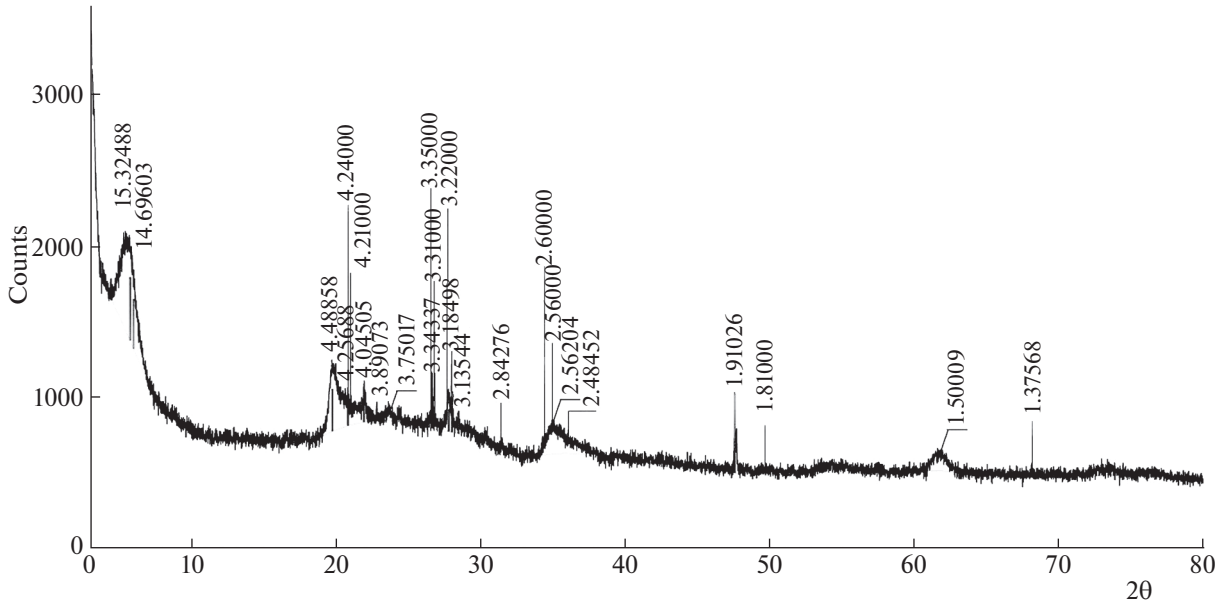

Рис. 5. Дифрактограмма образца № 2.

На дифрактограммах образцов исследуемых пород (рис. 4–7) можно довольно точно различить структурно-фазовые модификации разупорядоченного кремнезема.

На дифрактограммах образцов диатомитов (рис. 4–5) кремнезем представлен опалом-А (гало в диапазоне 2θ 18–25° с условным максимумом 4.10 Å), тогда как на дифрактограмме трепела

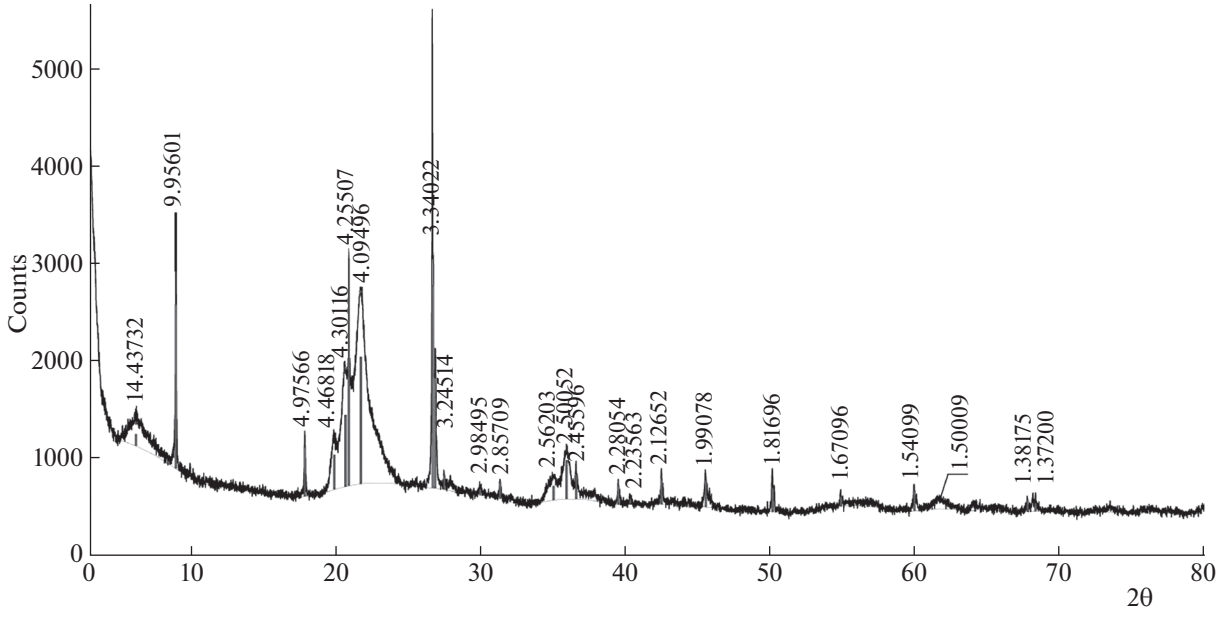

Рис. 6. Дифрактограмма образца № 3.

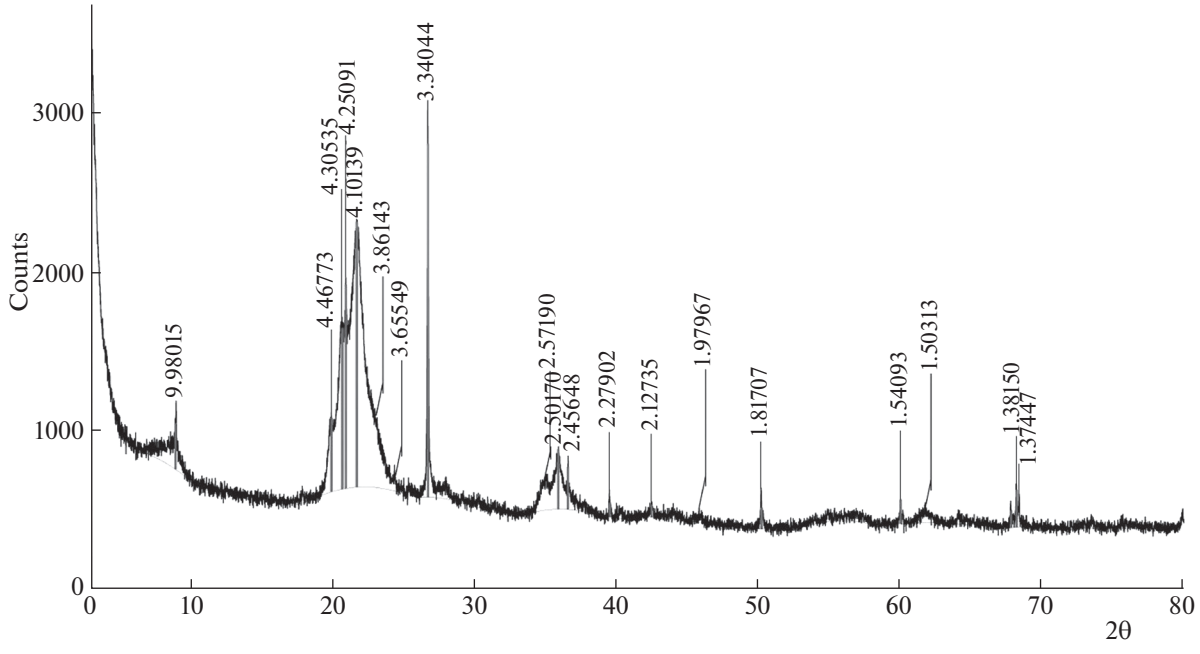

Рис. 7. Дифрактограмма образца № 4.

смектитного (рис. 6) можно выделить рефлексы, соответствующие разупорядоченному кремнезему с пиками тридимита и кристобалита, соответствующие опалу-CT (d ~ 4.30 Å, 4.10 Å, 2.50 Å), а на дифрактограмме опоки (рис. 7) – рефлекс кристобалита (4.10 Å), что позволяет отнести кремнезем опоки к опалу-С.

Также кремнезем в опал-кристобалитовых породах представлен β-кварцем из песчано-алевритовой фракции, которому соответствуют рефлексы 4.25, 3.34, 2.45 Å, халцедоном (3.34 Å), α-кристобалитом (4.10 Å) (табл. 5). В табл. 5 приведен минералогический состав исследуемых пород, включая суммарное содержание глинистых минералов (C_{clay}).

Были записаны ИК-спектры образцов исследуемых пород (рис. 8).

Таблица 5. Минералогический состав образцов исследуемых пород, мас. %

Минерал	Образец			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Модификации кремнезема				
Опал-А	55.0–58.0	20.0–22.0	–	–
ОКТ-фаза	–	–	45.0–61.0	66.0–69.0
β-кварц	6.0–7.0	–	4.0–8.0	5.0–6.0
Халцедон	–	0.5–1.0	1.0–3.0	3.0–4.0
α-Кристобалит	–	2.0–4.0	2.0–3.0	<3.0
Глинистые минералы				
Монтмориллонит	18.5–1.0	23.0–42.0	23.0–37.0	8.0–12.0
Нонтронит	–	18.0–25.0	–	–
Каолинит	3.5–4.0	–	–	–
Галлуазит	–	–	–	–
Иллит	>0.5	–	–	16.0–17.0
Мусковит	2.5–4.0	-	8.0–9.0	–
Глауконит	0.5–1.0	–	–	–
C_{clay}	24.0–30.5	48.1–55.7	23.0–37.0	20.0–21.0
Полевые шпаты				
Калиевый полевой шпат	–	5.0–7.0	–	–
Микроклин	2.5–3.0	–	–	следы
Альбит	–	3.0–5.0	–	–
Минералы железа, кальция, титана				
Гётит	–	–	2.0–3.0	–
Кальцит	1.0–2.0	–		–
Рутил	1.5–2.5	–	0–1.0	следы

На рис. 9 можно отметить, что диффузионные полосы, согласно данным работы [21], относящиеся к аморфному кремнезему: 468, 804, 1098 $см^{-1}$, для кремнезема диатомита образца № 2 менее выражены, чем для кремнезема диатомита образца № 1.

Также для образца трепела № 3 и образца опоки № 4 можно отметить более высокую интенсивность указанных частот (рис. 9), чем для образцов диатомитов № 1 и № 2.

Была проанализирована зависимость содержания аморфного кремнезема ($C_{SiO_2 a_m}$) в исследуемых породах от величин поглощения ИК-излучения для частот 468 $см^{-1}$ ($I/I_{0\ 468\ см^{-1}}$), 804 $см^{-1}$ ($I/I_{0\ 804\ см^{-1}}$), 1098 $см^{-1}$ ($I/I_{0\ 1098\ см^{-1}}$), соответствующих аморфному кремнезему исследуемых пород, для чего рассчитывали коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии ($R^2 = 0.945$) (табл. 6).

Таблица 6. Коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии $C_{SiO_2 a_m} - I/I_{0\ 468\ см^{-1}} - I/I_{0\ 804\ см^{-1}} - I/I_{0\ 1098\ см^{-1}}$

$C_{SiO_2 a_m}$, мас. %	$I/I_{0\ 468\ см^{-1}}$, отн. ед.	$I/I_{0\ 804\ см^{-1}}$, отн. ед.	$I/I_{0\ 1098\ см^{-1}}$, отн. ед.
b_0	b_1	b_2	b_3
33.90	658.67	–621.69	–330.13

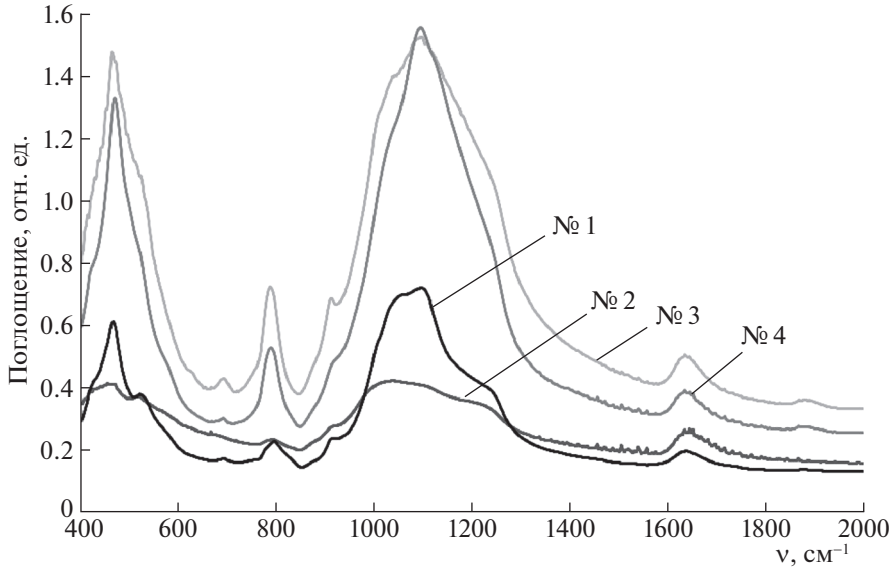

Рис. 8. ИК-спектры исследуемых пород.

Анализ данных, приведенных в табл. 6, показывает, что использование значений величин поглощения ИК-излучения для частот, соответствующих аморфному кремнезему исследуемых пород, позволяет определить содержание аморфного кремнезема в опал-кристобалитовых породах, при этом анализ значений полученных коэффициентов уравнения множественной линейной регрессии, приведенных в табл. 6, позволяет сделать вывод, что повышение содержания аморфного кремнезема в опал-кристобалитовой породе ведет к увеличению значения величины поглощения ИК-излучения для частоты 468 $см^{-1}$ и уменьшению значений величины поглощения ИК-излучения для частот 804 $см^{-1}$ и 1098 $см^{-1}$.

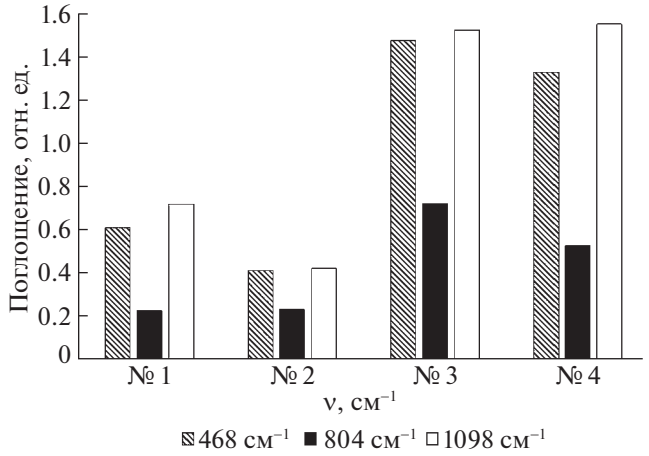

Рис. 9. Поглощение ИК-излучения для группы частот, соответствующих аморфному кремнезему образцов исследуемых пород, отн. ед.

Так как аморфный кремнезем и глинистые минералы вносят вклад в заряд поверхности опал-кристобалитовых пород, а, следовательно, влияют на величину адсорбции органических соединений катионного и анионного типа на указанных породах, было изучено влияние аморфного кремнезема и глинистых минералов на адсорбцию полярных органических соединений на образцах исследуемых пород.

Для начала был определен $pH_{10\%susp}$ для каждого образца исследуемых пород (табл. 7).

При определении $pH_{10\%susp}$ опал-кристобалитовых пород в первую очередь рассматривается равновесие потенциалопределяющих ионов, в данном случае, H^+/OH^-. Так как кремнезем при растворении в воде образует монокремниевую кислоту, более низкое значение $pH_{10\%susp}$ породы должно обусловливать более высокое содержание в ней аморфного кремнезема. Такую тенденцию подтверждает рассчитанный для значений $pH_{10\%susp}$ и $C_{SiO_2 a_m}$ образцов исследуемых пород коэффициент корреляции Пирсона ($r = -0.499 \pm \pm 0.028$, $p < 0.02$, $N = 20$).

Для образцов исследуемых пород методом потенциометрического титрования в присутствии фонового электролита (1M KCl) определяли pH_{PZC} (табл. 7). Анализ данных, приведенных в табл. 7, показывает, что смещение значения pH_{PZC} в кислую область по сравнению с $pH_{10\%susp}$ предположительно обусловлено адсорбцией катионов фонового электролита, что может быть связано с повышенным содержанием аморфного кремнезема, особенно в образцах № 1, 3 и 4 (рис. 10).

Полученные значения pH_{PZC} точки нулевого заряда согласуются со значениями, полученными для различных диатомитов в работах [4, 5, 29]: 4.0 [4], 5.6–5.8 [5], 5.4 [29], при условии использования в качестве фонового электролита раствора хлорида калия.

Для оценки влияния содержания кремния (C_{Si}), алюминия (C_{Al}) и суммарного содержания щелочных и щелочноземельных металлов на значение pH_{PZC} рассчитывали коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии ($R^2 = 0.985$) (табл. 8).

Анализ значений полученных коэффициентов (табл. 8) позволяет сделать вывод, что для исследуемых пород более высокое значение pH_{PZC} связано с более низким значением содержания в них кремния и алюминия и с более высоким суммарным содержанием щелочных и щелочноземельных металлов.

Была изучена величина предельной адсорбции полярных органических соединений на примере катионного красителя – метиленового синего (a_mMB) и анионного ксантенового флуоресцентного красителя – эозина Н (a_mEY) из водных растворов на образцах исследуемых пород (табл. 9).

Анализ данных, приведенных в табл. 9, показывает, что для образца диатомита № 1, трепела (№ 3) и опоки (№ 4) адсорбция полярных катионных и анионных органических соединений практически одинаково высока, тогда как для образца диатомита № 2 величина адсорбции катионного красителя в 6 раз превышает величину адсорбции анионного красителя. Можно отметить, что, согласно данным табл. 5, содержание аморфного кремнезема в образце диатомита № 2 значительно меньше (20.0–22.0 мас. %), чем в остальных образцах.

Таблица 7. $pH_{10\%susp}$ и pH_{PZC} образцов исследуемых пород

Параметры	Образец			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
$pH_{10\%susp}$	4.0–4.1	7.6–7.8	5.4–5.5	6.2–6.3
pH_{PZC}	2.9–3.0	6.5–6.6	3.5–3.6	4.2–4.3

Таблица 8. Коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии $pH_{PZC} - C_{Si} - C_{Al} - C_{alk}$

pH_{PZC}	C_{Si}, мас. %	C_{Al}, мас. %	C_{alk}, мас. %
b_0	b_1	b_2	b_3
6.74	–0.07	–0.45	0.54

Для оценки влияния содержания аморфного кремнезема и глинистых минералов в породах на величину адсорбции метиленового синего на исследуемых образцах пород рассчитывали коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии ($R^2 = 0.751$) (табл. 10).

Рассчитанные коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии (табл. 10) свидетельствуют о том, что величина адсорбции метиленового синего на исследуемых образцах опал-кристобалитовых пород возрастает при снижении содержания аморфного кремнезема и повышении суммарного содержания глинистых минералов в породах.

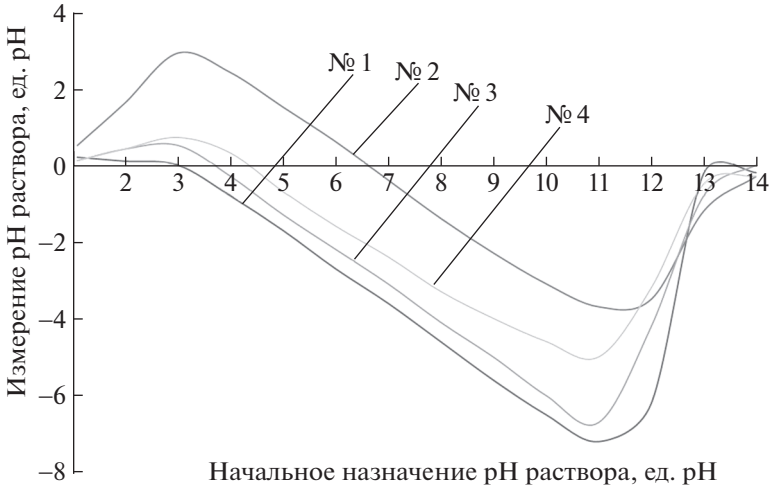

Рис. 10. Изменение pH раствора при добавлении его к образцу исследуемой породы от начального значения pH раствора (фоновый электролит 1М KCl).

Таблица 9. Величина предельной адсорбции катионного (метиленового синего) и анионного (эозина Н) красителей на образцах исследуемых пород, мг/г

Образец	a_mMB	a_mEY
№ 1	55.00 ± 1.33	47.00 ± 1.50
№ 2	67.50 ± 1.50	11.00 ± 1.50
№ 3	51.00 ± 0.50	47.00 ± 1.50
№ 4	33.00 ± 3.00	32.00 ± 1.50

Таблица 10. Коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии $a_m\text{MB} - C_{\text{SiO}_2 a_m} - C_{\text{clay}}$

a_mMB, мг/г	$C_{\text{SiO}_2 a_m}$, мас. %	C_{clay}, мас. %
b_0	b_1	b_2
61.03	–0.40	0.32

Таблица 11. Коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии $a_m\text{EY} - C_{\text{SiO}_2 a_m} - C_{\text{clay}}$

a_mEY, мг/г	$C_{\text{SiO}_2 a_m}$, мас. %	C_{clay}, мас. %
b_0	b_1	b_2
47.47	0.16	–0.69

Для оценки влияния аморфного кремнезема и глинистых минералов на величину адсорбции эозина Н на исследуемых образцах пород рассчитывали коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии (табл. 11) ($R^2 = 0.590$).

Рассчитанные коэффициенты уравнения множественной линейной регрессии (табл. 11) свидетельствуют о том, что величина адсорбции эозина Н на образцах исследуемых опал-кристобалитовых пород возрастает при повышении содержания в них аморфного кремнезема и снижении суммарного содержания глинистых минералов.

Это подтверждает выдвинутое ранее предположение о том, что аморфный кремнезем в составе опал-кристобалитовых пород способствует адсорбции анионных органических соединений, а глинистые минералы – адсорбции катионных органических соединений на опал-кристобалитовых породах.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность использования результатов ИК-спектроскопии для достаточно точного определения содержания аморфного кремнезема в опал-кристобалитовых породах.

2. Обнаружено, что для опал-кристобалитовых пород более высокое значение точки нулевого заряда связано с более низким содержанием в них кремния и алюминия и с более высоким суммарным содержанием щелочных и щелочноземельных металлов.

3. Установлено, что величина адсорбции метиленового синего на образцах исследуемых опал-кристобалитовых пород возрастает при снижении содержания аморфного кремнезема и повышении суммарного содержания глинистых минералов в породах.

4. Установлено, что величина адсорбции эозина Н на образцах исследуемых опал-кристобалитовых пород возрастает при повышении содержания в них аморфного кремнезема и снижении суммарного содержания глинистых минералов.

5. Установлено, что содержащиеся в составе опал-кристобалитовых пород аморфный кремнезем и глинистые минералы определяют величину адсорбции полярных органических соединений на указанных породах.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП “Исследовательский химико-аналитический центр НИЦ “Курчатовский институт” при финансовой поддержке проекта Российской Федерацией в лице Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2023-370 от 22.02.2023.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bello O.S., Olusegun O.A., Njoku V.O.* // Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia. 2013. V. 27. № 2. P. 191. https://doi.org/10.4314/bcse.v27i2.4
2. *Корчагина Е.В., Пискунова М.Ю., Рыженкова А.В., Нистратов А.В.* // Успехи в химии и химической технологии. 2020. Т. 34. № 11 (234). С. 59. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_44703784_68202493.pdf Дата обращения: 20.03.2023.
3. *Дабижа О.Н., Номоконова Т.С.* // Кулагинские чтения: техника и технологии производственных процессов. Сборник трудов XVIII Международной научно-практической конференции. Чита: Забайкальский государственный университет, 2018. С. 172. URL: https://elibrary.ru/download/elibrary_36787056_13750131.pdf Дата обращения: 05.01.2023.
4. *Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Allen S.J. et al* // J. of Environmental Management. 2003. V. 69. № 3. P. 229. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.09.005
5. *Shawabkeh R.A., Tutunji M.F.* // Applied Clay Science. 2003. V. 24. № 1–2. P. 111. https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00154-6
6. *Zhaolun W., Yuxiang Y., Xuping Q. et al* // Environmental Chemistry Letters. 2005. V. 3. № 1. P. 33. https://doi.org/10.1007/s10311-005-0109-8

7. *Badii K., Ardejani F.D., Saberi M.A. et al* // Indian J. of Chemical Technology. 2010. V. 17. P. 7. URL: http://nopr.niscpr.res.in/bitstream/123456789/7270/1/IJCT%2017%281%29%207-16.pdf. Дата обращения: 05.01.2023.
8. *Erdem E., Çölgeçen G., Donat R.* // J. of Colloid and Interface Science. 2005. V. 282. № 2. P. 314. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.166
9. *Kubritskaya T., Radzilevici T.* // Conferința "Materials Science and Condensed Matter Physics", 8-th Edition. Chişinău: Moldova, 2016. P. 326. URL:https://ibn.idsi.md/sites/default/files/imag_file/326-326_1.pdf. Дата обращения: 05.01.2023.
10. *ALzaydien A.S.* // American J. of Applied Sciences. 2009. V. 6. № 6. P. 1047. URL: https://thescipub.com/pdf/ajassp.2009.1047.1058.pdf Дата обращения: 05.01.2023.
11. *Kul A.R., Aldemir A., Koyuncu H.* // Desalination Water Treat. 2021. V. 229. P. 384. https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27381
12. *da Silva Filho S.H., Vinaches P., Silva H.L. et al* // SN Appl. Sci. 2019. V. 1. № 11. P. 1. https://doi.org/10.1007/s42452-019-1541-x
13. *Khraisheh M.A.M., Al-Ghouti M.A., Allen S.J. et al* // Water Research. 2005. V. 39. № 5. P. 922. https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.008
14. *Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N. et al* // J. of Hazardous Materials. 2009. V. 165. № 1–3. P. 589. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.018
15. *Lin J.X., Zhan S.L., Fang M.H. et al* // J. of Porous Materials. 2007. V. 14. № 4. P. 449. https://doi.org/10.1007/s10934-006-9039-5
16. *Sriram G., Kigga M., Uthappa U.T. et al.* // Advances in Colloid and Interface Science. 2020. V. 282. P. 102198. https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102198
17. *Song X., Li C., Chai Z. et al* // Science of the Total Environment. 2021. V. 765. P. 142711. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142711
18. *Medjdoubi Z., Hachemaoui M., Boukoussa B. et al* // Materials Research Express. 2019. V. 6. № 8. P. 085544. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2732
19. *Смирнов П.В.* // Изв. Томского политех. университета. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 9. С. 6. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/fazovye-perehody-kremnezema-v-opal-kristobalitovyh-porodah-kak-faktor-kachestva-kremnistogo-syrya. Дата обращения: 05.01.2023.
20. *Ильичёва О.М., Наумкина Н.И., Лыгина Т.З.* // "Минералогические перспективы": материалы Международного минералогического семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2011. С. 51. URL: https://geo.komisc.ru/science_results/scientific-publication/proceedingofmeetings/meetings/2011-2/130-min-pers2011/file Дата обращения: 05.01.2023.
21. *Плюснина И.И.* Инфракрасные спектры минералов. Москва: Изд-во МГУ, 1977. С. 175. URL: https://www.geokniga.org/books/5853. Дата обращения: 05.01.2023.
22. *Плюснина И.И.* // Докл. АН. 1978. Т. 240. № 4. С. 839. URL: http://www.mathnet.ru/links/b4e2296a56427b891a4e5d54871084f9/dan41769.pdf. Дата обращения: 05.01.2023.
23. *Плюснина И.И.* // Новые данные о минералах СССР. 1983. Вып. 31. С. 97. URL: http://repository.geologyscience.ru/bitstream/handle/123456789/31356/NDM_1983_31_Plyusnina.pdf. Дата обращения: 05.01.2023.
24. *Плюснина И.И.* // Докл. АН. 1979. Т. 246. № 3. С. 606. URL: http://www.mathnet.ru/links/6a26249d51297186e190482bd60160fb/dan42729.pdf. Дата обращения: 05.01.2023.
25. *Убаськина Ю.А., Фетюхина Е.Г., Коростелева Ю.А.* // Вестн. Белгородского гос. технологич. университета им. В.Г. Шухова. 2016. № 5. С. 140. URL: http://dspace.bstu.ru/jspui/handle/123456789/2375 Дата обращения: 05.01.2023.
26. *Duc M., Gaboriaud F., Thomas F.* // J. of Colloid and Interface Science. 2005. V. 289. № 1. P. 139. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.03.060
27. *Bergaya F., Lagaly G.* General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In book: Handbook of Clay Science. Oxford: Elsevier Science, 2006. V. 1. P. 1. https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01001-9
28. *Parks G.A.* // Chemical Reviews. 1965. V. 65. № 2. P. 177. https://doi.org/10.1021/cr60234a002
29. *Лисин С.А.* Модифицирование биогенного кремнезема и пути его использования: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань: КГУ, 2004. С. 144.