

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ТУФОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАГНЕТИТОМ

© 2021 г. В. А. Никашина^{a, *}, А. А. Новакова^{b, **}, А. В. Демьяненко^{b, **},
И. Б. Серова^{a, *}, О. Н. Катасонова^{a, *}

^aИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

^bМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет,
Ленинские горы, Москва, 119991 Россия

*e-mail: nikashina_v@mail.ru

**e-mail: novakova.alla@gmail.com

Поступила в редакцию 30.12.2019 г.

После доработки 12.03.2020 г.

Принята к публикации 23.03.2020 г.

Проведена сравнительная оценка состава и свойств природных и намагниченных цеолитсодержащих туфов (ЦСТ) России – Холинского (Забайкальский край) и Чугуевского (Приморский край) месторождений. В дополнении к этому определены состав и свойства магнетита, синтезированного двумя методами, использованными для ферритизации ЦСТ. Методом порошковой рентгеновской дифракции определен фазовый состав синтезированного магнитоактивного материала. Проведен количественный фазовый анализ природных и намагниченных образцов ЦСТ Холинского и Чугуевского месторождений. Уточнен состав породообразующего минерала ЦСТ Холинского месторождения. Методом РФА определен химический состав ЦСТ – Холинского и Чугуевского месторождений, исходных и намагниченных образцов. Показано, что содержание магнетита на поверхности ферритизированного ЦСТ не превышает 5–7% и не может влиять на величину емкости ЦСТ и на pH раствора. Показано также, что ферритизация ЦСТ не влияет на структуру и свойства ЦСТ.

Ключевые слова: цеолитсодержащие туфы (ЦСТ), магнетит, ферритизация, фазовый и химический состав, свойства, намагниченный ЦСТ

DOI: 10.31857/S0016752521010064

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение радионуклидами почв и других сред в результате техногенных катастроф представляет серьезную экологическую проблему. В литературе описаны методы очистки поверхностных и подземных вод от радионуклидов, стабильного стронция, тяжелых металлов с помощью дешевых селективных к цезию и стронцию природных сорбентов – клиноптилолитсодержащих туфов. (Chelishchev, 1995; Malamis, Katasoa, 2013; Никашина, 2019). Однако для очистки почв или илов обычные цеолиты не могут быть применены, т.к. после контакта почвы и сорбента необходимо их последующее разделение. Известны способы придания сорбентам магнитных свойств, позволяющих осуществлять разделение двух твердых фаз. (Патент США, 1982; Никашина и др., 1997; Zhang, Kong, 2011).

В ГЕОХИ РАН разработаны 2 способа получения ферромагнитных цеолитов. Один из них описан (Никашина и др., 1997). Полученные сорбен-

ты сохраняют катионообменные свойства исходного цеолита, селективность к Sr и Cs и характеризуются весьма высокой магнитной восприимчивостью, что позволило их применить для очистки почв от радионуклидов (Серова, Никашина, 2006).

Основной целью данной работы является сравнительная оценка свойств намагниченных двумя методами природных цеолитов, что включает:

– Количественное определение фазового состава исходных и намагниченных образцов цеолитсодержащих туфов (ЦСТ).

– Определение фазового состава синтезированного двумя методами магнитоактивного материала.

– Исследование возможных изменений в структуре цеолита после модификации магнетитом.

– Проверка возможности применения магнитов при сборе отработавшего модифицированного магнетитом ЦСТ.

Таблица 1. Химический состав цеолитсодержащего туфа (ЦСТ) месторождений России

| Месторождение | SiO ₂ | TiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MnO | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | P ₂ O ₅ | Sr | ппп** | Сумма |
|---------------|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------|-------------------|------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|
| Холинское | 67.95 | 0.18 | 12.92 | 0.89 | 0.096 | 0.39 | 1.58 | 1.89 | 4.59 | 0.04 | 0.01 | 9.36 | 99.89 |
| Чугуевское | 64.88 | 0.10 | 12.48 | 1.27* | 0.036 | 0.11 | 2.27 | 0.17 | 3.40 | 0.03 | 0.017 | 13.95 | 98.71 |

* – В расчете на FeO.

** – Потери при прокаливании.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы ЦСТ были получены из двух крупных российских месторождений ЦСТ вулканогенно-осадочного происхождения – Холинского (Забайкальский край) и Чугуевского (Приморский край) месторождений. Химический состав исходных природных ЦСТ был определен методом РФА (рентгено-флюоресцентный анализ – X-ray fluorescence spectrometer Axios Advanced PANalytical, the Netherlands) и приведен в табл. 1.

Определение фазового состава ЦСТ двух месторождений до и после намагничивания, а также синтезированного двумя разными методами магнитоактивного материала проводилось методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре PANalytical Empyrean (медный анод) в следующем рабочем режиме: напряжение и ток на рентгеновской трубке 40 кВ и 40 мА соответственно; диапазон углов от 5° до 60° по 2θ; шаг изменения угла 0.026°; время регистрации импульсов в каждой точке 400 с. Анализ дифрактограмм проводился при помощи программы HighScore Plus. Кроме того определяли также намагниченность насыщения синтезированных образцов. Все эти исследования проводили на кафедре физики твердого тела МГУ, располагающей современным оборудованием, необходимым для вышеуказанных исследований.

Получение ЦСТ образцов, модифицированных магнетитом

Для синтеза магнетита применялось 2 метода, отличающихся друг от друга составом исходных использованных реагентов и предполагает несколько продуктов реакции. В связи с этим предварительно был определен фазовый состав получаемого материала, который будет описан ниже.

Метод № 1: $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{FeCl}_3$ описан (Никашина и др., 1997).

Метод № 2: $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3$.

Метод намагничивания ЦСТ № 2. В реакционную емкость помещают 82.2 мл 0.3 н раствора соли 2-х валентного железа (соль Мора) и нагревают до 70–75°C на водяной бане. Затем добавляют при перемешивании порциями смесь гидроксида натрия (33.1 мл 2 н NaOH) и 8.7 мл 0.1 н нитрата аммония (NH₄NO₃). При этом образуется густая

черная масса магнетита, в которую добавляют при постоянном перемешивании и нагревании в течении 2–3 ч 10 г ЦСТ с размером зерен – 0.8 + 0.5 мм. pH раствора 8.7. После этого смесь оставляют на ночь. Полученную смесь фильтруют через бумажный фильтр, промывают дистиллированной водой, подщелоченной до pH 8–9. Высушенную смесь рассеивают на лабораторных ситах. В результате рассеивания выход по фракциям был следующий: фракция: –0.8 + 0.5 мм – 58.2%; –0.5 + 0.25 мм – 9.8%; –0.25 + 0.1 мм – 20.7%; меньше 0.1 мм – 11.2%.

Равномерность “напыления” магнетита на поверхности ЦСТ при использовании 2-х разных методов ферритизации определяли методом СЭМ (сканирующая электронная микроскопия).

Магнитные характеристики полученного материала определяли на вибромагнитометре (VSM) РМС MicroMag 3900. Так как исследуемые образцы представляют собой порошки, то для закрепления их в держателе магнитометра использовались капсулы из немагнитного материала, в которые засыпались порошки. В процессе измерений индукция внешнего магнитного поля изменялась в диапазоне –0.5...–0.5 Тл, шаг ее изменения составлял 5 мТл. В результате эксперимента построены полевые зависимости магнитного момента при комнатной температуре для исследуемых образцов, затем была произведена нормировка на их массу, т.е. был осуществлен переход от магнитного момента к намагниченности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование природных образцов ЦСТ. Методом РФА был определен химический состав исследуемых исходных ЦСТ (табл. 1). Чтобы определить, какой именно минерал из группы цеолитов является пороодообразующим, методом количественного рентгено-структурного анализа был определен фазовый состав исследуемых ЦСТ. На рис. 1 представлены дифрактограммы ЦСТ Холинского (а) и Чугуевского (б) месторождений. На них отмечены положения наиболее интенсивных дифракционных максимумов. Количественный фазовый анализ проводился с учетом предварительного элементного химического анализа. Результаты количественного фазового анализа показали, что в породе Холинского месторождения

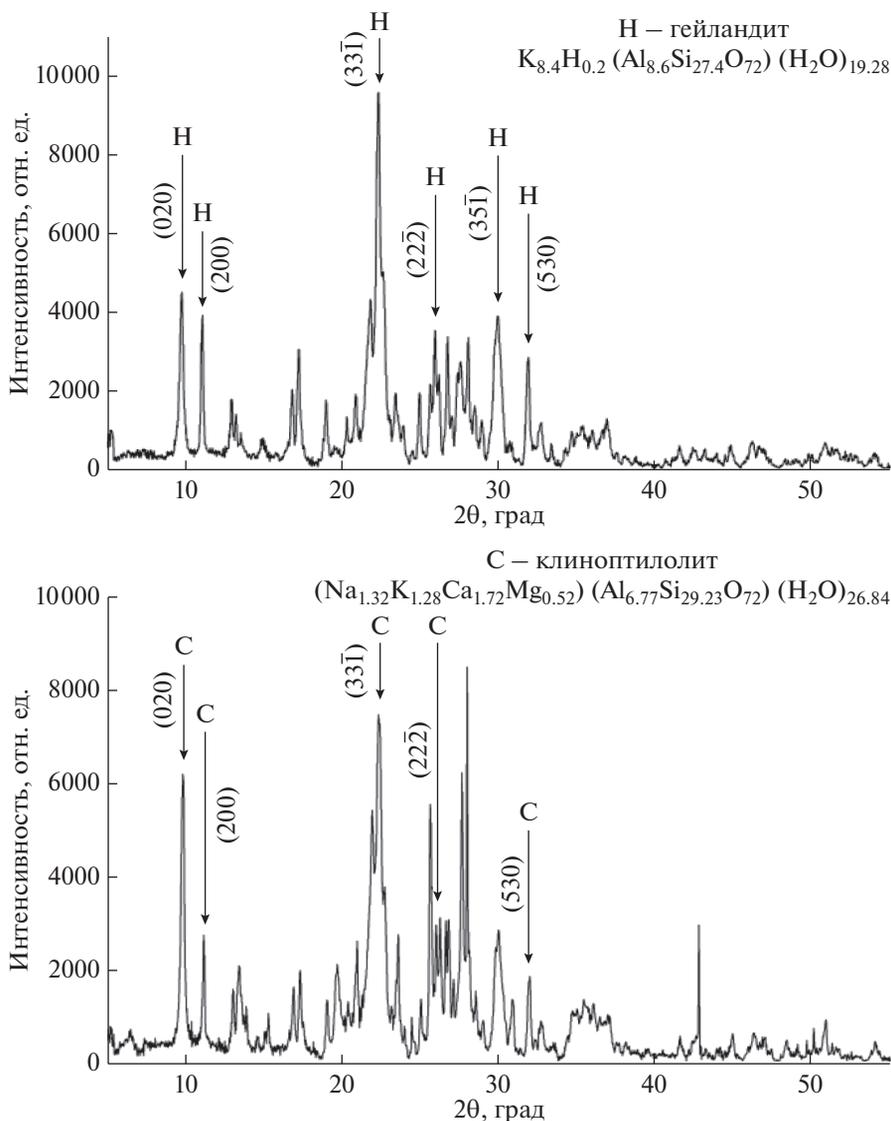


Рис. 1. Дифрактограммы исходных образцов ЦСТ Холинского (гейландит) и Чугуевского (клиноптилолит) месторождений.

содержится 47% гейландита $K_{8.4}H_{0.2}(Al_{8.6}Si_{27.4}O_{72})(H_2O)_{19.28}$ и 53% примесей в виде полевых шпатов, в породе Чугуевского месторождения содержится 40% клиноптилолита $Na_{1.32}K_{1.28}Ca_{1.72}Mg_{0.52}(Al_{6.77}Si_{29.23}O_{72})(H_2O)_{26.84}$ и 60% полевых шпатов.

Исследование образцов синтезированного магнетита

Для понимания существует ли какая-либо разница между магнетитами, приготовленными различными методами, которая могла бы повлиять на их магнитные свойства, был проведен количественный фазовый анализ синтезированных образцов магнетита. На рис. 2а, 2б представлены дифрактограммы магнетитов, синтезированных по первому и второму методам, стрелками отме-

чены положения дифракционных максимумов соответствующих соединений, обнаруженных в образцах. На рис. 2в, 2г приведены результаты количественного фазового анализа синтезированных магнетитов.

Как видно из рис. 2а, 2в, по первому методу образуется магнетит Fe_3O_4 , кроме того магнетит с вакансиями железа $Fe_{2.897}O_4$ и нестехиометрический маггемит $Fe_{1.966}O_{2.963}$. Поскольку число вакансий незначительно, и оно не сильно влияет на магнитные свойства, можно считать, что суммарно образуется 79% магнетита и 21% маггемита. Присутствие маггемита в образце связано с тем, что в процессе реакции (как и после ее завершения) магнетит начинает окисляться из-за доступа кислорода.

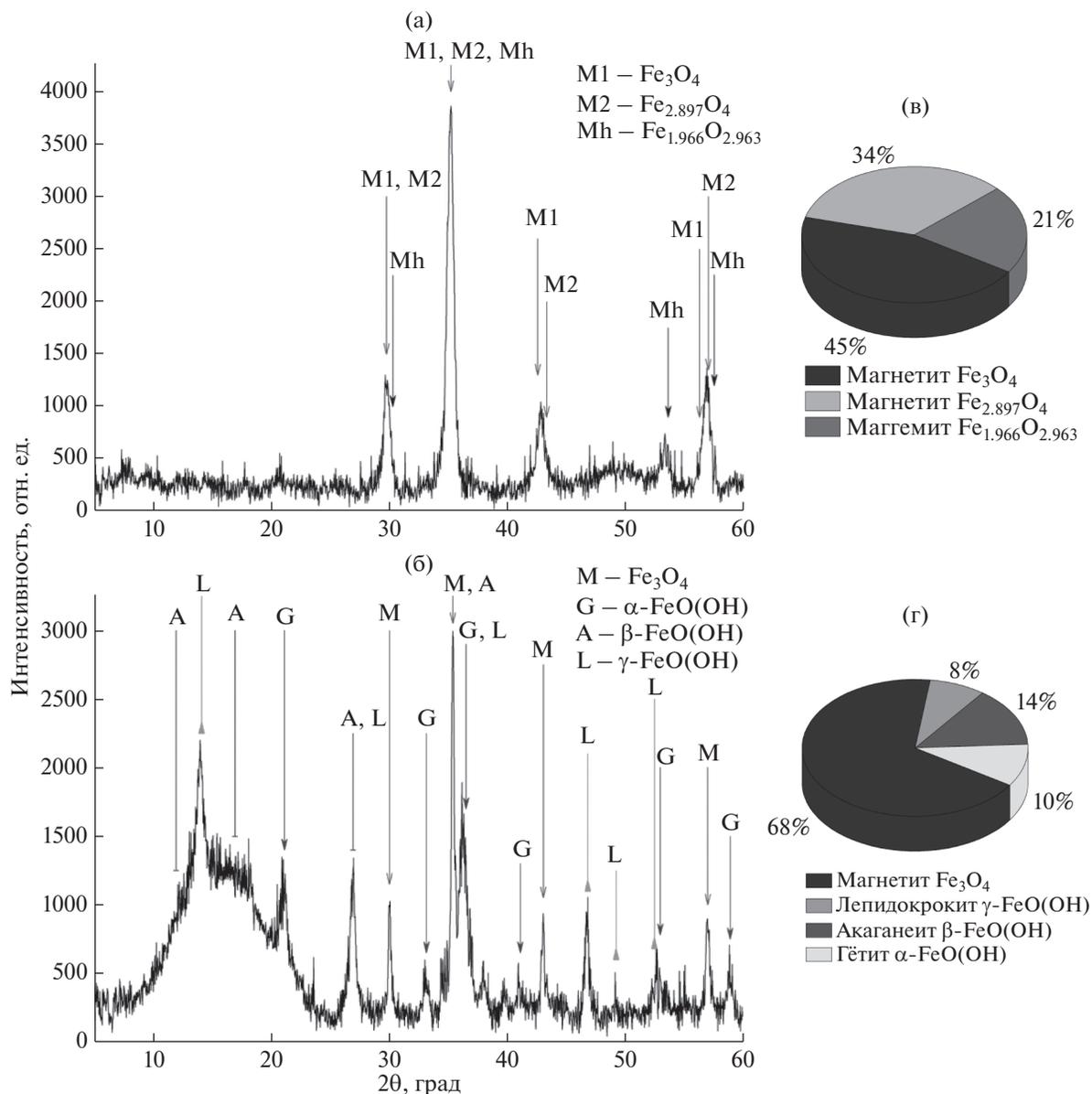


Рис. 2. Дифрактограммы магнетитов, синтезированных по методу № 1 – а и методу № 2 – б. Количественный фазовый анализ магнетитов, синтезированных по методу № 1 – в и методу № 2 – г.

При использовании второго метода (рис. 2б, 2г) концентрация магнетита в образце уменьшается до 68%, кроме него образуются гидроокиси железа (FeO(OH)), по каким-то причинам недовосстановившиеся в ходе реакции. При этом, по характерному гало в области углов от 10° до 25° можно судить о том, что гидроокиси железа присутствуют не только в кристаллической, но и в аморфной форме.

В табл. 2 приведены значения намагниченности насыщения при комнатной температуре для соединений железа, присутствующих в образцах магнетита. Гидроокиси железа обладают практически нулевой намагниченностью насыщения, а ее значение для маггемита ($M_s = 80 \text{ (A м}^2\text{)/кг}$) сопоста-

вимо со значением для магнетита ($M_s = 92 \text{ (A м}^2\text{)/кг}$). Таким образом, можно ожидать, что магнетит, синтезированный по методу № 1 обладает лучшими магнитными свойствами, чем магнетит, синтезированный по методу № 2.

Исследование намагниченных образцов ЦСТ методом СЭМ

Были сняты исходные намагниченные ЦСТ и отмечено, что метод намагничивания № 1 (условно $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$), позволяет получить образцы КЛТ с более равномерным “напылением” магнетита, чем метод № 2 (условно $\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^-$). Определены размеры частиц магнетита на поверхности ЦСТ.

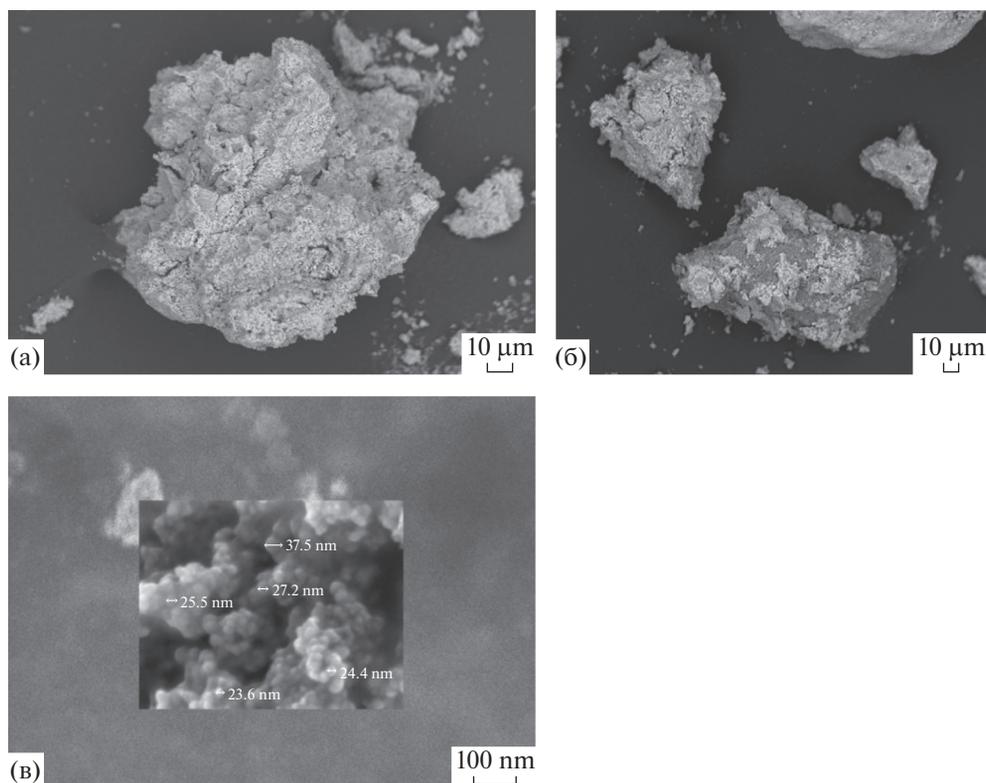


Рис. 3. СЭМ ферритизированного ЦСТ и магнетита (а – 1-ый метод, б – 2-ой метод и в – магнетит).

Полученные результаты представлены на рис. 3. Показано, что по 1-му методу они имеют большие размеры (30 и более нм), по 2-му – 25–30 нм. Зафиксировано присутствие в пробах свободного магнетита. Все это необходимо учитывать при получении результатов по сорбции катионов различной природы на намагниченных КЛТ.

Исследование модифицированных магнетитом образцов цеолитов

Сравнение дифракционных картин, полученных от природных образцов двух месторождений и их модифицированных форм, представлено на рис. 4 и 5. На всех рисунках отмечены наиболее интенсивные пики цеолита (клиноптилолита или гейландита) и магнетита. Интенсивные рефлексы магнетита находятся в области углов больше 30° градусов. На рис. 4а, 4б, рис. 5а, 5б видно, что после модифицирования магнетитом они накладываются на дифрактограммы природных образцов цеолитов. При этом формы, положения, соотношения интенсивностей дифракционных максимумов, соответствующих клиноптилолиту и гейландиту не изменяются. Новых фаз после намагничивания ЦСТ также не образуется. Такой результат говорит об отсутствии изменений в структуре цеолита после модифицирования.

Оценка количества магнетита в модифицированных образцах ЦСТ Холинского и Чугуевского месторождений произведена при помощи рентгеновского количественного фазового анализа (рис. 4, 5в). В образце модифицированного ЦСТ Холинского месторождения содержится больше магнетита (18%), чем в образце модифицированного Чугуевского (10%). Это может быть связано с различным содержанием цеолита в породе и разными методами намагничивания ЦСТ.

Магнитные измерения. Так как химическая ферритизация ЦСТ подразумевает возможность их последующего использования для отделения от очищаемого объекта при помощи электромаг-

Таблица 2. Некоторые магнитные характеристики исследуемых соединений железа

| Соединения железа | Тип магнетика | Намагниченность насыщения, M_s , (А м ²)/кг |
|--------------------------------|-------------------|---|
| Fe ₂ O ₃ | Ферромагнетик | 80 |
| Fe ₃ O ₄ | Ферримагнетик | 92 |
| α-FeO(OH) | Антиферромагнетик | 0.5 |
| β-FeO(OH) | Антиферромагнетик | 0.3–0.5 |
| γ-FeO(OH) | Антиферромагнетик | 0.3–0.5 |

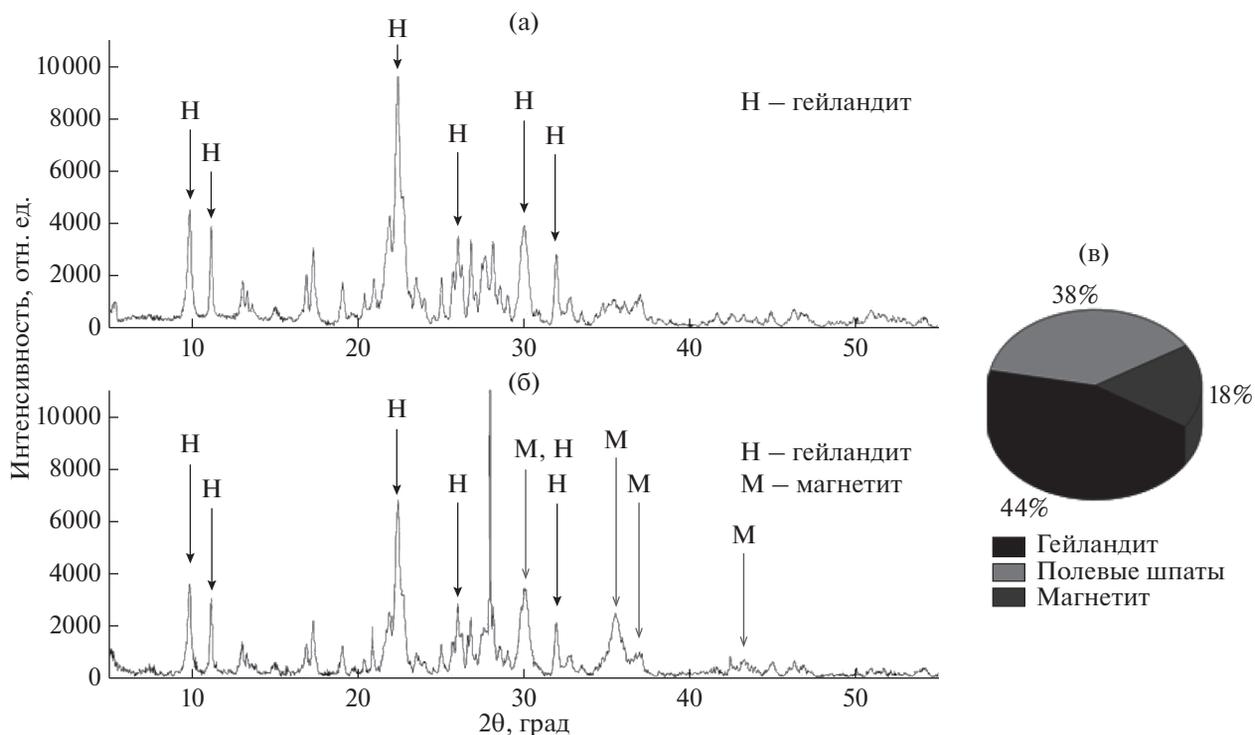


Рис. 4. Дифрактограммы исходного (а) и ферритизированного (б) ЦСТ Холинского месторождения (гейландит). Фазовый состав ферритизированного ЦСТ (в).

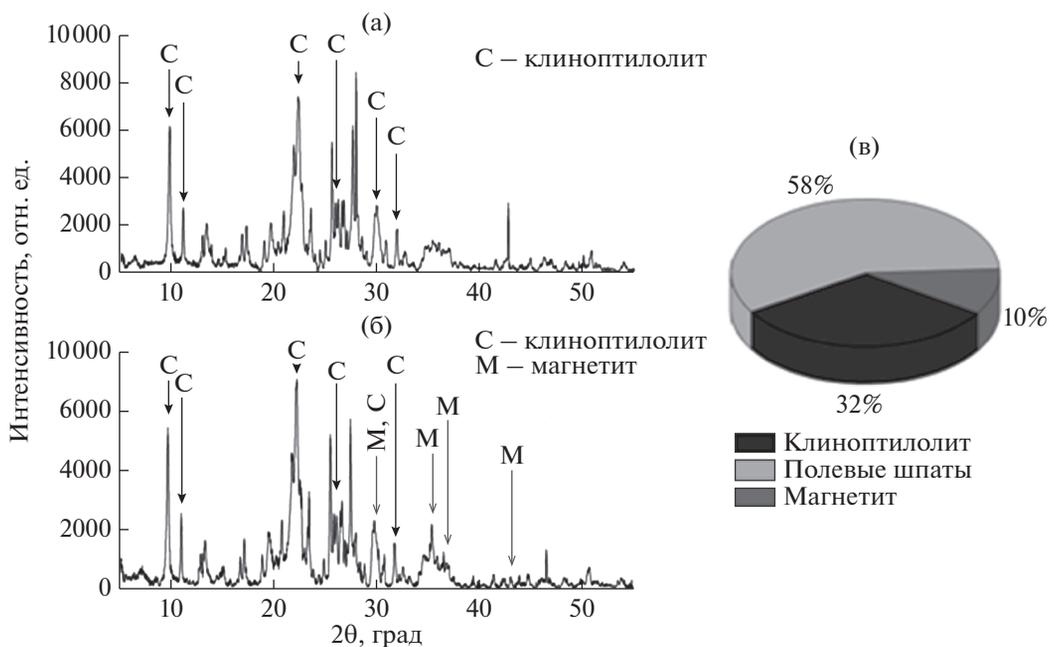


Рис. 5. Дифрактограммы исходного (а) и ферритизированного (б) ЦСТ Чугуевского месторождения (клиноптилолит). Фазовый состав ферритизированного ЦСТ (в).

нитов, необходимо выяснить наблюдается ли достаточная намагниченность у образца. На рис. 6, 7 построены полевые зависимости намагниченности синтезированного магнетита по первому и второму методу, и ЦСТ, модифицированного по

первому и второму способу. На рис. 6 и 7 отмечены значения намагниченности насыщения и коэрцитивной силы. Сравнение величин намагниченности насыщения магнетита, синтезированного разными методами (рис. 6, значения M_{s1} и

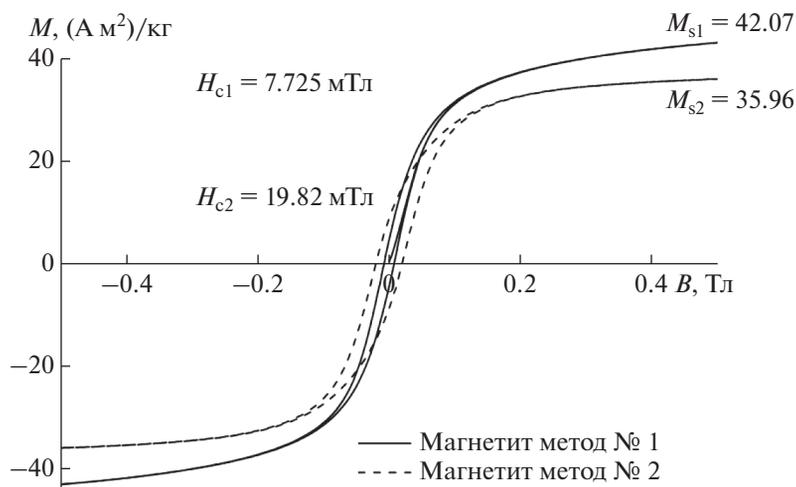


Рис. 6. Зависимость намагниченности образцов магнетита, синтезированного двумя разными методами (Метод № 1 и Метод № 2) от индукции внешнего магнитного поля.

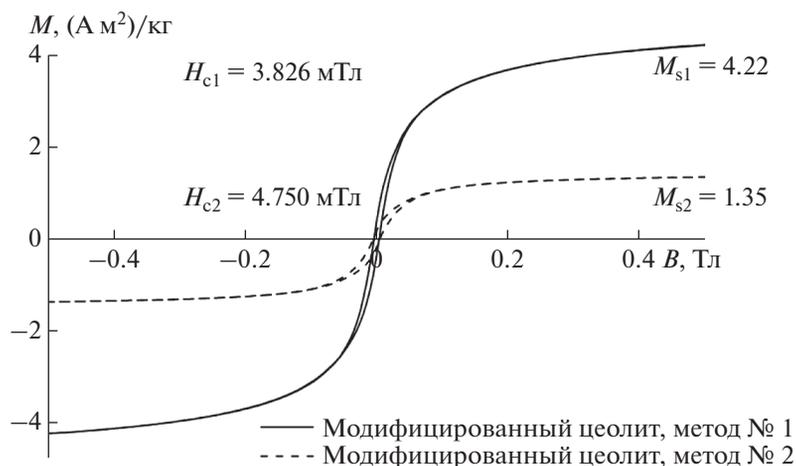


Рис. 7. Зависимость намагниченности образцов ферритизированных ЦСТ от индукции внешнего магнитного поля.

M_{s2}) показывает их различие, примерно соответствующее разнице в содержании магнетита (рис. 2в, 2г). Полученные величины намагниченности практически в 2 раза меньше, чем у чистого Fe_3O_4 (табл. 2), что объясняется многофазностью полученных материалов. У образцов ферритизированного ЦСТ наблюдается довольно сильное ослабление магнитных свойств по сравнению с образцами магнетита (рис. 7). Это объясняется тем, что содержание магнетита в модифицированном ЦСТ составляет порядка 10–18% (рис. 4в, рис. 5в), при этом остальные компоненты образца не обладают хоть сколько-то явно выраженными магнитными свойствами. Как видно на рис. 7, намагниченность насыщения ЦСТ, ферритизированного по методу № 1 (рис. 7, значение M_{s1}) примерно в 3 раза больше, чем у ЦСТ, модифициро-

ванного по методу № 2 (рис. 7, значение M_{s2}). Предположительно это также связано с концентрацией магнетита в образце и различием магнитных моментов используемого магнетита.

ВЫВОДЫ

1. Проведен количественный фазовый анализ природных образцов ЦСТ Холинского и Чугуевского месторождений. Показано, что породообразующим минералом Холинского ЦСТ является гейландит (содержание в туфе 47%), Чугуевского – клиноптилолит (содержание в туфе 40%).

2. Результаты количественного фазового анализа образцов синтезированного магнетита показали следующее: оба образца являются неоднородными, в первом методе образуется суммарно

79% магнетита ($45\% \text{Fe}_3\text{O}_4$, $34\% \text{Fe}_{2.897}\text{O}_4$) и 21% маггемита ($M_s = 42.07 \text{ (A м}^2\text{)/кг}$). Во втором методе образуется 68% магнетита и 32% гидроксидов железа, обладающих практически нулевым магнитным моментом ($M_s = 35.96 \text{ (A м}^2\text{)/кг}$).

3. Сравнение дифрактограмм ЦСТ до и после модификации показало, что магнетит не вступает в реакцию с ЦСТ и не встраивается в его структуру, и, по всей видимости, связь магнетита с поверхностью ЦСТ имеет электростатический характер.

4. Показано, что значение намагниченности насыщения образца ЦСТ, модифицированного по первому методу ($M_s = 4.22 \text{ (A м}^2\text{)/кг}$) превосходит значение намагниченности насыщения образца, модифицированного по второму методу ($M_s = 1.35 \text{ (A м}^2\text{)/кг}$) примерно в 3 раза.

5. Предложенный способ придания магнитных свойств ЦСТ не должен негативно влиять на их свойства, и такие модифицированные ЦСТ действительно можно применять на практике. При этом желательно отдать предпочтение первому методу синтеза магнетита, так как он обладает ощутимо лучшими магнитными качествами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Никашина В.А. (2019) Проницаемые геохимические барьеры как способ защиты окружающей среды от за-

грязнений. Природные сорбенты для решения экологических задач. Математическое моделирование и расчет процессов. Обзор. *Сорбционные и хроматографические процессы*. **19**(3), 289-304.

Никашина В.А., Серова И.В., Руденко Б.А., 1997. Патент РФ, N 2081846 Композиция для получения ферромагнитного ионообменника.

Патент США, 4565793, кл. В 01 J 20/00, 1982, т. 1062, № 3. Композиционный цеолитовый магнитный материал.

Серова И.Б., Никашина В.А. (2006) Очистка почв от радионуклидов Cs, Sr ферромагнитными природными и синтетическими цеолитами. Труды Междунар. Конференции "Радиоактивность после ядерных взрывов и аварий (Под ред. Израэля Ю.А.), Санкт-Петербург, ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ, 3, 455-460.

Chelishchev N.F. (1995) Use of natural zeolites at Chernobyl. *Natural Zeolites '93*. (eds. D.W.Ming and Mumpton F.A.) pp. 525-532. Copyright 1995, Int. Comm. Natural Zeolites, Brocport, New York, 14420.

Kaur R., Hasan A., Iqbal N., Alam S., Saini M.K., Raza S.K. (2014) Synthesis and surface engineering of magnetic nanoparticles for environmental cleanup and pesticide residue analysis: A review. *J. Sep. Sci.* **37**, 1805-1825.

Malamis S., Katasoa E. (2013) A review on zinc and nikel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *J. Hazard. Mater.* **252-253**, 428-461

Zhang Z., Kong J. (2011) Novel magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{C}$ nanoparticles as adsorbents for removal of organic dyes from aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* **193**, 325-329.