СОРБЦИЯ ФОСФОРА НА ЛЕЙКОКСЕНЕ

А. В. Понарядов, О. Б. Котова

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; kotova@geo.komisc.ru

Проанализированы результаты сорбции фосфора на немагнитной фракции гравитационного концентрата ильменит-лейкоксовой руды (далее — лейкоксен) (Пижемское месторождение, Средний Тиман, Россия) при pH (1—12) раствора фосфата натрия с фиксированной концентрацией фосфата около 0.01 моль/л, а также сорбции (pH = const) в диапазоне концентраций 0.001—0.01 моль/л. Представлена форма фосфат-иона, в которой он сорбируется на поверхности лейкоксена, при этом наблюдается смещение точки нулевого заряда поверхности агрегата. Проведенные эксперименты подтверждают идею о том, что основным геохимическим барьером для фосфора в условиях гипергенеза, скорее всего, является лейкоксен.

Ключевые слова: Пижемское титановое месторождение, лейкоксен, сорбция фосфата, титановый барьер.

PHOSPHATE SORPTION ON LEUCOXENE

A. V. Ponariadov, O. B. Kotova

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

The sorption of phosphorus on the non-magnetic fraction of the gravity concentrate of ilmenite-leucoxene ore (hereinafter, leucoxene) (Pizhenskoe deposit, Middle Timan, Russia) at a pH (1—12) of a sodium phosphate solution with a fixed phosphate concentration of about 0.01 mol/l, as well as sorption (pH = const) in the concentration range of 0.001—0.01 mol/l was studied. We presented a phosphate ion form adsorbed on leucoxene surface. At that we observed a shift of the zero point charge on the aggregate surface. The experiments has confirmed the idea that leucoxene is most likely the main geochemical barrier to phosphorus under conditions of hypergenesis.

Keywords: Pizhenskoe titanium deposit, leucoxene, phosphate sorption, titanium barrier.

Введение

Сорбционные процессы в природе имеют большое значение в системе «порода (руда, минерал) — среда» и весьма разнообразны [8, 12, 13]. Механизмы этих процессов используются, например, для решения технологических и экологических задач (для извлечения цветных металлов из стоков металлургических и других производств, очистки жидких радиоактивных отходов и т. д.) [4, 11, 13], а также в геохимических методах поиска полезных ископаемых, включая особенности миграции и концентрации (или рассеивания) различных элементов, формирования месторождений [7, 14].

В научной литературе по геохимии фосфора встречаются работы по исследованию кальциевого и железисто-окисного геохимических барьеров [2]. С проблемой «титанового барьера», по-видимому, впервые столкнулись авторы монографии «Геохимия фосфора» Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис и Н. В. Рыбина. Они установили, что как в эндогенных, так и в экзогенных горных породах, почвах и осадках часто обнаруживается позитивная линейная корреляция P_2O_5 с TiO_2 .

Такая корреляция может быть результатом поглощения фосфат-ионов на минералах титана, таких как ильменит или полиморфы диоксида титана — рутил, брукит, анатаз. Анализируя научные публикации, мы нашли работу [1], в которой авторы экспериментально

доказали сорбцию фосфата на кристаллическом диоксиде титана — анатазе. Они установили, что в реакции

$3TiO_2 + 2H_2O + HPO_4^{2-} + 3e \Rightarrow (TiO)_3PO_4 + 5OH^-$ при pH = 7 сорбировалось около 40 % фосфат-ионов, при pH = 8 — уже около 90 %, а максимум сорбции иона метафосфата HPO_4^{2-} приходился на значение pH примерно 8.5.

Я. Э. Юдович предположил, что поскольку весьма распространенной формой существования титана в гипергенезе является лейкоксен, то это вещество, скорее всего, и является основным геохимическим барьером для фосфора, сорбируя фосфат-ионы, например, по такой схеме:

В свою очередь, исследования древних и современных прибрежно-морских и речных россыпей показали, что основным источником ценных компонентов в них являются ильменит и продукты его изменения (лейкоксен) [3, 5, 6].

Поскольку лейкоксен, как правило, содержит примеси гидроксида железа, то при сорбции могут действовать оба барьера — как титановый, так и железистоокисный.

Немаловажное значение в процессах сорбции имеет величина поверхностного заряда в системе «порода (руда, минерал) — среда», величина и знак которого зависит от

Для цитирования: Понарядов А. В., Котова О. Б. Сорбция фосфора на лейкоксене // Вестник геонаук. 2020. 1(301). С. 19—23. DOI: 10.19110/geov.2020.1.3.

For citation: Ponariadov A. V., Kotova O. B. Phosphate sorption on leucoxene. Vestnik of Geosciences. 2020. 1(301). Pp. 19—23. DOI: 10.19110/geov.2020.1.3.

положения уровня Ферми. Уровень Ферми, таким образом, выступает в роли регулятора активности поверхности лейкоксена [9] в процессе сорбции фосфора.

С целью проверки высказанных предположений нами были проведены эксперименты, в которых исследовалась зависимость сорбции фосфора на лейкоксене (Пижемское месторождение) от двух факторов: pH раствора и концентрации фосфора и, как следствие, смещения поверхностного заряда.

Объект и методы

Ранее были проведены исследования минерального состава и описаны текстурно-структурные особенности ильменит-лейкоксеновых руд Пижемского месторождения [3, 5]. Немагнитная фракция гравитационного концентрата представлена изометричными и вытянутыми зернами лейкоксена (63 %), измененного ильменита (30 %) и лейкоксена с включениями анатаза (7 %) (далее — лейкоксен). Химический состав приведен в работе [5]. Все перечисленные разности представлены уплотненными агрегатами игольчатых микрокристаллов рутила, анатаза и кварца с реликтами псевдорутита (рис. 1), соотношение которых варьируется. Важно отметить, что если лейкоксен сложен микроразмерными кристаллами рутила, образующими сагенитовую решетку из двойников, сросшихся под углом 60° , то реликты ильменита и анатаза представляют собой однородную массу. Зерна кварца имеют четкие кристаллографические формы, пористую поверхность.

Железо в лейкоксене сконцентрировано внутри агрегатов и связано с реликтами псевдорутита, имеющими четкие границы. По периметру реликтов наблюдаются более мелкие участки псевдорутита — остатки первичного минерала.

Ильменит-лейкоксеновая руда (Пижемское месторождение, Средний Тиман) после отмучивания и гравитационного обогащения в бромформе была разделена магнитом Сочнева по магнитной восприимчивости. Выделенная немагнитная фракция -0.25 ± 0.1 мм состояла из лейкоксена (70 %) и лейкоксенизированного

ильменита (30 %), а в следовых количествах содержала также циркон, рутил, турмалин. Вещественный состав фаз, составляющих зерна лейкоксена, определен с помощью рентгеноспектрального микроанализа (VEGA 3 Tescan, оснащенный ЭД-спектрометром X-MAX 50 mm с программным обеспечением INCA). Удельная площадь поверхности, определенная по низкотемпературной адсорбции азота, составляет порядка $1.5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Для приготовления растворов использовались фосфат натрия $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, нитрат натрия NaNO_3 , pH растворов варьировалась добавлением HNO_3 и NaOH (все реагенты марки «ч»). В качестве фонового электролита использовался раствор нитрата натрия 0.1 моль/л (850 мг/л). Раствор фосфата натрия исходной концентрации около 0.01 моль/л (3800 мг/л) готовился в дистиллированной воде из химически чистого Na_3PO_4 . Для замеров pH раствора применялся pH-метр «Эксперт 001».

Параметры эксперимента по сорбции фосфора при разных значениях pH:

- навеска сорбента 0.3 г,
- объем раствора фосфата натрия 5 мл,
- для установления равновесия в системе «лейкоксен — раствор» пробы выдерживали 4 часа при периодическом встряхивании на вибрационном столе. Эксперимент проводили с шагом $\text{pH} = 1$, в интервале pH от 1 до 12.

Исследование сорбции фосфора в интервале концентраций фосфата натрия от 0.001 моль/л ($= 380 \text{ мг/л}$) до 0.01 моль/л ($= 3800 \text{ мг/л}$) было проведено при постоянном $\text{pH} = 9$.

По окончании эксперимента из раствора отбиралась аликвота 1.5 мл.

Химический анализ исходной и остаточной концентраций фосфат-ионов в растворах проводили на ИСП-спектрометре Spectro Ciros^{CCD} (Spectro Analytical Instruments) в Институте биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Результаты и их обсуждение

Зависимость сорбции фосфат-ионов от pH. Согласно результатам эксперимента (см. таблицу), максимум сорбции наблюдается при $\text{pH} = 9$, с достижением доли фос-

Рис. 1. Зерна измененного ильменита (А), лейкоксена с включениями анатаза (В) и лейкоксена (С), немагнитная фракция гравитационного концентрата (Пижемское месторождение, Средний Тиман): Psr — псевдорутил, Rut — рутил, Ана — анатаз, Qrt — кварц. Минеральные фазы определены с помощью дифракции упругоотраженных электронов (EBSD)

Fig. 1. Altered ilmenite (A), leucoxene with inclusions of anatase (B) and leucoxene (C), non-magnetic fraction of gravity concentrate (Pizhenskoe deposit, Middle Timan): Psr — pseudorutile, Rut — rutile, Ana — anatase, Qrt — quartz. Mineral phases are characterized by back-scattered electron diffraction (EBSD)

фора, извлеченного сорбентом из раствора, равной 7.56 %. Адсорбция фосфора протекает преимущественно в виде ионов HPO_4^{2-} , содержание которых в растворе достигает наибольших значений в интервале pH 9–11 (рис. 2). Для этой области характерно понижение pH при сорбции (рис. 3). В кислой области (pH $\approx$ 4.5) также наблюдается повышение доли сорбированного фосфора (около 3 %), что соответствует максимуму содержания

ионов H_2PO_4^- (pH 4–6). Для всех экспериментальных точек в указанном диапазоне наблюдается повышение pH раствора, что указывает на анионный характер сорбции с переходом поверхностных гидроксильных групп в раствор. Результатом становится смещение точки нулевого заряда поверхности лейкоксена.

При сорбции фосфора химические силы преобладают над электростатическими, поскольку сорбция на-

Зависимость доли сорбированного на лейкоксене фосфора от pH раствора

The dependence of the proportion of phosphorus adsorbed on leucoxene on pH of the solution

Номер Number	pH		Концентрация фосфора в растворе, мг/л Phosphorus concentration in solution, mg/l		Доля сорбированного фосфора, % Proportion of adsorbed phosphorus, %
	до сорбции before sorption	после сорбции after sorption	до сорбции before sorption	после сорбции after sorption	
1	1.25	1.34	411.6	403.9	1.87
2	2.25	2.29	411.3	403.5	1.90
3	3.06	3.15	388.1	385.8	0.59
4	4.50	5.07	364.9	354.2	2.93
5	6.07	6.35	420.4	408.1	2.93
6	7.10	7.33	398.1	371.0	6.81
7	7.95	8.1	419.6	409.9	2.31
8	8.94	8.82	398.2	368.1	7.56
9	11.27	11.21	411.4	405.8	1.36
10	12.39	12.28	419.4	405.2	3.39

Рис. 2. Относительная доля распределения различных ионов фосфорной кислоты и доли сорбированного фосфора на лейкоксене от pH: 1 — H_3PO_4 ; 2 — H_2PO_4^- ; 3 — HPO_4^{2-} ; 4 — PO_4^{3-} ; 5 — кривая адсорбции фосфора. Кривые 1–4 приводятся по работе [1]

Fig. 2. Distribution of various phosphoric acid ions and the fraction of sorbed phosphorus on leucoxene (in dependence of pH): 1 — H_3PO_4 ; 2 — H_2PO_4^- ; 3 — HPO_4^{2-} ; 4 — PO_4^{3-} ; 5 — phosphorus adsorption curve. Curves 1–4 are given according to [1]

Рис. 3. Влияние адсорбции фосфора на равновесное значение pH раствора

Fig. 3. The effect of phosphorus adsorption on the solution equilibrium pH

блюдается при всех значениях pH, т. е. и на положительно, и на отрицательно заряженной поверхности. Учитывая значения pH точек нулевого заряда для рутила (4.1), анатаза (3.5) и кварца (1.4), можно предположить, что при низких значениях pH положительный заряд поверхности частиц уменьшается за счет сорбции отрицательно заряженных ионов. При высоких значениях pH наблюдаемое увеличение сорбции следует связать с увеличением ионной силы, так как ионы электролита будут экранировать (препятствовать) процесс отталкивания между отрицательно заряженной поверхностью образца и фосфат-ионами [4].

Особый интерес вызывают «промежуточные точки» (кривая 5, рис. 2: значения pH 2, 7 и 12), соответствующие равным значениям доли фосфат-ионов в растворе. Одновременно наблюдается повышение доли сорбированного фосфора, что, очевидно, можно объяснить присутствием нескольких минеральных фаз в агрегатах лейкоксена, на поверхности которых происходит сорбция фосфат-ионов. Таким образом, как и предполагалось Я. Э. Юдовичем, при сорбции фосфора на лейкоксене можно выделить действие как титанового, так и железисто-окисного барьеров.

Согласно приведенным в работе [1] данным, сорбция фосфат-иона на анатазе максимальна в области pH 7–9 и составляет около 87 %. В наших экспериментах доля сорбированного фосфора составила 7.56 %, что можно объяснить двумя факторами:

1) в лейкоксене присутствующая фаза анатаза находится преимущественно внутри зерен, в рутиловой рубашке (в работе [1] сорбция фосфат-иона исследовалась на поверхности синтетического анатаза);

2) удельная площадь поверхности образца относительно мала в сравнении с синтетическим анатазом.

Исследование зависимости сорбции фосфат-ионов от исходной концентрации проводилось при pH = 9 (соответствует максимуму сорбции фосфора). Обнаружена положительная корреляция между количеством сорбированного фосфора и его исходной концентрацией в растворе. При исходной концентрации фосфата натрия 0.01 моль/л сорбируется 7.56 % фосфора, при концентрации 0.001 моль/л — 6 %.

Выводы

Эксперименты по сорбции фосфора на лейкоксене (Пижемское месторождение, Средний Тиман) из раствора фосфата натрия (0.01 моль/л) показали, что максимум сорбции происходит при pH = 9 с достижением доли фосфора, извлеченного сорбентом из раствора, равной 7.56 %. Установлена прямая зависимость доли сорбированного фосфора от концентрации фосфата натрия в растворе (при фиксированном pH = 9). В 0.001 моль/л раствора фосфата натрия концентрация фосфора в сорбенте снижается до 6 %.

Фосфор сорбируется преимущественно в виде ионов HPO_4^{2-} и H_2PO_4^- на поверхности минеральных фаз лейкоксена, вызывая изменение pH среды. Результатом становится изменение величины и знака поверхностного заряда. При сорбции фосфора на лейкоксене можно выделить действие как титанового, так и железисто-окисного барьеров. Таким образом, проведенные эксперименты подтверждают идею о существовании титанового барьера в геохимии фосфора, и основным геохимическим барье-

ром для фосфора в низкотемпературных условиях гипергенеза, скорее всего, является лейкоксен.

Авторы статьи признательны коллективу экоаналитической лаборатории Института биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (заведующий лабораторией к. х. н. Б. М. Кондратенко) за помощь в проведении исследований. Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 20-55-53019).

Литература

1. Авдащенко В. Н., Кузнецов С. В. Исследование адсорбции фосфат-ионов на диоксиде титана // Вестник Брянского государственного университета. 2011. № 4. С. 58–60.
2. Геохимия и экология химических элементов: Справочное пособие / Н. К. Чертко, Э. Н. Чертко. Минск: Издательский центр БГУ, 2008. С. 140.
3. Голубева И. И., Котова О. Б., Рубцова С. А. Титановые минералы прибрежно-морской россыпи о. Страдбрук (Вост. Австралия) и Пижемской палеороссыпи Среднего Тимана (Россия) // Вестник Института геологии. 2013. № 9. С. 24–28.
4. Печенюк С. И. Сорбция анионов на оксигидроксидах металлов (обзор) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. Вып. 3. С. 380–429.
5. Понарядов А. В. Минералогико-технологические особенности ильменит-лейкоксеновых руд Пижемского месторождения, Средний Тиман // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2017. № 1. С. 29–36.
6. Понарядов А. В., Быстров И. Г. Оценка неоднородности минералов ряда ильменит — рутил и продуктов их изменения рентгеноспектральным энергодисперсионным микроанализом: Методические рекомендации № 193. М.: ВИМС, 2017. 25 с.
7. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Рыбина Н. В. Основные закономерности геохимии титана. Сыктывкар, 2018. 72 с.
8. Harja M., Kotova O., Sun S., Ponaryadov A., Shchemelinina T. Efficiency evaluation for titanium dioxide-based advanced materials in water treatment. In: Glagolev S. (Ed.): ICAM 2019, SPEES, pp. 255–258. (doi: 10.1007/978-3-030-22974-0_61).
9. Kotova O. Adsorbophysical characteristics of precious metals in comparison with other minerals // Minerals engineering, Vol. 17, No. 6. Pp. 833–837.
10. Kotova O. B., Harja M., Kotov L. N., Ponaryadov A. V. Titanium minerals as prototypes of functional materials with pronounced electromagnetic properties ash // Vestnik of Institute of Geology of Komi SC of UB of RAS. 2018. № 4. Pp. 34–39. (doi: 10.19110/2221-1381-2018-4-34-39).
11. Kotova O. New adsorbent materials on the base of minerals and industrial waste // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 613 (2019) 012042 (doi:10.1088/1757-899X/613/1/012001).
12. Kotova O. B., Shabalin I. L., Shushkov D. A., Ponaryadov A. V. Sorbents based on mineral and industrial materials for radioactive wastes immobilization // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2015. № 2. С. 32–34.
13. Shushkov D. A., Shukhtomova I. I., Rachkova N. G., Harja M. Porosity and sorption properties of zeolites synthesized from coal fly ash // Vestnik of Institute of Geology of Komi SC of UB of RAS. 2018. № 3. Pp. 31–37.
14. Yudovich Y. E., Ketris M. P. Geochemistry of coal: occurrences and environmental impacts of trace elements // In Coal production and processing technology. Boca Raton, 2015. Pp. 51–77.

References

1. Avdashchenko V. N., Kuznetsov S. V. *Issledovaniye adsorbtsii fosfat-ionov na dioksidi titana* (A study of the adsorption of phosphate ions on titanium dioxide). *Vestnik Bryanskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2011, No. 4, pp. 58–60.
2. Golubeva I. I., Kotova O. B., Rubtsova S. A. *Titanovyye mineraly pribrezhno-morskoy rossypi o. Stradbrouk (Vost. Avstraliya) i Pizhenskoy paleorossypi Srednego Timana (Rossiya)* (Titanium minerals of the coastal-marine placer i. Stradbroke (East Australia) and the Pizhema paleo-placer of Middle Timan (Russia)). *Vestnik of Institute of Geology Komi SC UB RAS*, 2013, No. 9, pp. 24–28.
3. Corbridge D. Fosfor: *Osnovy khimii, biokhimii i tekhnologii*. (Phosphorus: Fundamentals of chemistry, biochemistry and technology). Moscow: Mir, 1982, 280 p.
4. Maslova M. V., Gerasimova L. G., Nikolaev A. I. *Sorbtsionnoye povedeniye amorfnoy fosfata titana po otnosheniyu k kationam perekhodnykh metallov* (Sorption behavior of amorphous titanium phosphate with respect to transition metal cations). *Mezhd. zhurn. prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*, 2016, No. 4, pp. 356–361.
5. Ponaryadov A. V. *Mineralogo-tekhnologicheskiye osobennosti il'menit-leykoksenovykh rud Pizhenskogo mestorozhdeniya, Sredniy Timan* (Mineralogical and technological features of ilmenite-leucoxene ores of the Pizhenskoe deposit, Middle Timan). *Vestnik of Institute of Geology Komi SC UB RAS*, 2017, No. 1, pp. 29–36.
6. Ponaryadov A. V., Kiselev A. A. *Otsenka neodnorodnosti mineralov ryada il'menit-rutil i produktov ikh izmeneniya v svyazi s osobennostyami obogashcheniya il'menit-leykoksenovykh rud rossypnykh mestorozhdeniy* (Assessment of heterogeneity of minerals of a number of ilmenite-rutile and products of their change in connection with the specifics of beneficiation of ilmenite — leucoxene ores of placer deposits). *Geology and mineral resources of European North-east of Russia*. Proceedings of conference. *Vestnik of Institute of geology Komi SC UB RAS*, Syktyvkar, 2019, pp. 340–342.
7. Yudovich Y. E., Ketris M. P., Rybina N. V. *Osnovnyye zakonomernosti geokhimii titana* (The main laws of geochemistry of titanium). Syktyvkar, 2018, 72 p.
8. Harja M., Kotova O., Sun S., Ponaryadov A., Shchemelinina T. Efficiency evaluation for titanium dioxide-based advanced materials in water treatment. In: Glagolev S. (Ed.): ICAM 2019, SPEES, pp. 255–258. (doi: 10.1007/978-3-030-22974-0_61).
9. Kotova O. Adsorbophysical characteristics of precious metals in comparison with other minerals. *Minerals engineering*, V. 17, No. 6, pp. 833–837.
10. Kotova O. B., Harja M., Kotov L. N., Ponaryadov A. V. Titanium minerals as prototypes of functional materials with pronounced electromagnetic properties ash. *Vestnik of Institute of Geology Komi SC UB RAS*, 2018, No. 4, pp. 34–39. (doi 10.19110/2221-1381-2018-4-34-39).
11. Kotova O. New adsorbent materials on the base of minerals and industrial waste. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 613 (2019), 012042 (doi:10.1088/1757-899X/613/1/012001).
12. Kotova O. B., Shabalin I. L., Shushkov D. A., Ponaryadov A. V. Sorbents based on mineral and industrial materials for radioactive wastes immobilization. *Vestnik of Institute of Geology Komi SC UB RAS*, 2015, No. 2, pp. 32–34.
13. Shushkov D. A., Shuktomova I. I., Rachkova N. G., Harja M. Porosity and sorption properties of zeolites synthesized from coal fly ash. *Vestnik of Institute of Geology Komi SC UB RAS*, 2018, No. 3, pp. 31–37.
14. Yudovich Y. E., Ketris M. P. *Geochemistry of coal: occurrences and environmental impacts of trace elements*. Coal production and processing technology. Boca Raton, 2015, pp. 51–77.

Поступила в редакцию / Received 09.01.20