



УДК 549.67:541.183.2

## Исследование сорбционного взаимодействия в системе селенит натрия – цеолитсодержащий туф методом растровой электронной микроскопии

Зонхоева Э.Л., Санжанова С.С.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Геологический институт Сибирского отделения Российской Академии наук, Улан-Удэ*

Поступила в редакцию 28.10.2014 г.

Методом растровой электронной микроскопии изучено взаимодействие селенита натрия с природным цеолитсодержащим туфом Холинского месторождения (Забайкалье). Установлено, что результатом взаимодействия раствора селенита натрия с концентрацией выше 0.05 М с цеолитсодержащим туфом является адсорбция на его поверхности селенит-ионов ионов с образованием кристаллов селенита кальция, связанных в агрегаты дендритовой формы. Предполагается, что рост кристаллов начинается с диффузии обменных катионов кальция к поверхности зерна, где происходит их связывание с селенит-ионами. Предрасположенность селенит-ионов к образованию полимерных форм создает условия для направленного роста крупных агрегатов дендритовой формы на поверхности зерна туфа.

**Ключевые слова:** сорбция, цеолит, селен, электронная микроскопия.

## Research in sorption interactions in the system sodium selenite – zeolite tuff by scanning electron microscopy

Zonkhoeva E.L., Sanganova S.S.

*Geological Institute of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude*

In order to study the mechanism of interaction of sodium selenite with natural zeolite tuff held scanning slice and sorbent grain surface by scanning electron microscopy. The result of contact with the tuff of sodium selenite solution with a concentration above 0.05 M is the allocation on the sorbent surface of the crystalline form of sodium selenite, forming large aggregates dendrite form. It is assumed that nucleation and crystal growth starts with the diffusion exchange of calcium cations for structural defects in the grain surface, where they are binding to selenite ions. Predisposition selenite ions in the formation of polymeric forms creates the conditions for the directed growth of dendrites on the surface of the grain tuff. The results obtained contribute to the disclosure of the adsorption mechanism of interaction of ions of selenium (IV) with zeolite tuff by visualizing the form of finding them in the sorbent phase.

**Keywords:** adsorption, zeolite, selenium, scanning electron microscopy.

### Введение

Селен привлекает к себе в последние десятилетия пристальное внимание в результате признания его эссенциальным микроэлементом, необходимым для

здоровья человека [1]. Однако он относится к редким рассеянным химическим элементам, не образующим месторождений промышленного масштаба. Для его выделения чаще используют экстракционные методы, чем сорбционные [2].

### Теоретическая часть

Сорбция ионов селена из растворов изучена на анионитах [3], аморфной гидроокиси алюминия и железа [4, 5], гидратированной двуокиси циркония, оксигидрате и фосфате циркония, апплицированных при синтезе бихромат-ионами и селенит-ионами, [6], солях молибдофосфорной кислоты [7], кремнеорганических ионитах [8], гидроксипатите [9]. Работы, посвященные сорбции ионов селена из растворов на цеолитах, практически отсутствуют.

Ранее нами исследованы равновесие и кинетика сорбции ионов селена (IV) из растворов селенита натрия на природных клиноптилолит- и морденитсодержащих туфах [10, 11], рассмотрен механизм сорбции на туфах и монокристаллах природного шабазита, анальцима, мезолита, стильбита в зависимости от концентрации и pH раствора с использованием ИК-спектроскопии [12]. Проведенные исследования позволили предположить адсорбционный механизм с образованием полимерных форм селена (IV) на активных центрах поверхности цеолитовых туфов.

Растровая электронная микроскопия применяется для исследования топографии поверхности объекта, характера и формы срастания минеральных частиц, включений, выявления пористости, фигуры роста и растворения минералов [13]. Данным методом изучено строение цеолитизированных туфов из туфогенно-осадочных месторождений [14].

Настоящая работа посвящена продолжению исследований адсорбционного взаимодействия в гетерофазной системе селенит натрия – цеолитсодержащий туф методом растровой электронной микроскопии.

### Эксперимент

В работе использован цеолитсодержащий туф Холинского месторождения (Забайкалье), химический и минералогический составы которого приведены в [15]. Навески туфа с размерами зерен 1-2 мм приводили в контакт в течение трех суток с раствором селенита натрия с различными значениями pH (1, 4 и 9) и концентрации (0.001 – 0.1 М). Раствор селенита натрия с pH 9 получен из соли марки “хч”, коррекцию pH проводили HCl. Анализ селена в фазе сорбента проводили в Геологическом институте СО РАН рентгенофлуоресцентным методом (аналитик Б.Ж.Жалсараев) на рентгеновском флуоресцентном кристалл-дифракционном спектрометре VRA-30 (Carl Zeiss, Германия), в растворе – йодометрически по [16]. Относительная погрешность методов равна соответственно  $\pm 3\%$  и  $\pm 0,2\%$ . Для удаления жидкости из межзернового пространства разделение фаз после контакта проводили тремя способами: сливания раствора, центрифугирования и с использованием водоструйного насоса. Высушенные на воздухе в течение трех суток образцы готовили для исследования в Геологическом институте СО РАН методом электронной микроскопии (аналитик Н.С.Карманов) на растровом электронном микроскопе LEO-1430VP (Carl Zeiss, Германия) с энергодисперсионным анализатором INCAEnergy 350 (Oxford Instruments). Подготовку проб [13, 17] проводили двумя способами: 1) для получения

изображения поверхности анализируемое зерно сорбента фиксировали на двусторонней клейкой ленте, приклеиваемой к держателю образца в приборе; 2) для получения изображения среза готовили шлифы путем заливки в эпоксидную смолу зерен сорбента с последующей шлифовкой и механической полировкой с помощью алмазной пасты.

### Обсуждение результатов

Электронно-микроскопическое изображение среза зерна туфа, снятого в режиме обратно-рассеянных электронов, приведено на рис.1. Общий вид изображения указывает на неоднородный минеральный фазовый состав: на сером фоне выделяются белые вкрапления и черные извилистые линии. Неоднородность изображения обусловлена вещественным контрастом: фаза с максимальным значением среднего атомного номера  $Z$  выглядит белым, с минимальным – черным, а фазам с промежуточным значением  $Z$  соответствуют различные оттенки серого цвета [13].

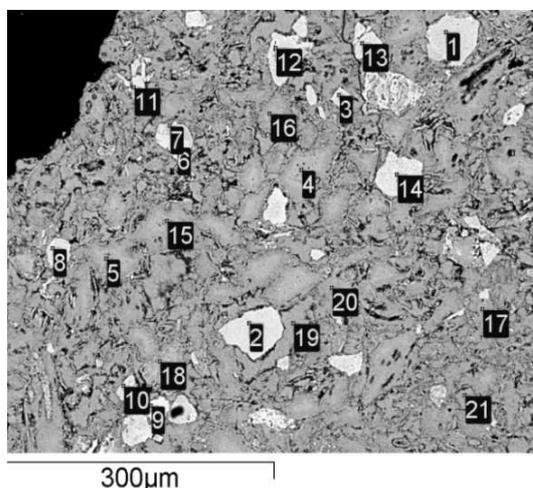


Рис. 1. Изображение среза зерна цеолитсодержащего туфа

Авторами [18,19] установлено, что цеолитизированные породы Холинского месторождения состоят в основном из клиноптилолита, в качестве примесей присутствуют гейландит, морденит. Клиноптилолит относится к высококремнистым цеолитам, в которых соотношение  $Si/Al > 3$ . Результаты полуколичественного локального микроанализа (табл.1), проведенного в выбранных произвольно микроучастках среза, показали, что во всех точках данное соотношение находится в пределах 3-6, из чего следует вывод о преимущественно цеолитовом минералогическом составе исследуемого туфа. Анализ химического состава в белых микроучастках среза (в точках 1, 2, 3, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13) обнаружил более высокое соотношение  $Si/Al$  (4,09-6,75) по сравнению с серыми микроучастками (3,85-5,72), при этом состав обменного комплекса в белых микроучастках изменяется в ряду:  $K > Na > Ca$ , а в серых –  $K > Ca > Na$ . Известно [20], что гейландит отличается существенно кальциевым составом обменного комплекса, в отличие от клиноптилолита, имеющего калий-натриевый состав, что дает основание для отнесения серых участков исследуемой частицы породы к одному из ее компонентов - гейландиту. Более высокое соотношение  $Si/Al$  и калий-натриевый состав в белых микроучастках отвечает фазе морденита; состав в т.7 соответствует адуляру

(полевой шпат) [18]. Черные точки и линии представляют собой внутреннюю пористую структуру туфа.

Таблица 1. Элементный состав (%) цеолитового туфа в микроучастках рисунка 1

точки	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Si/Al
1	5.46	0	12.79	77.12	3.55	0.39	0.80	6.03
2	4.64	0	13.28	76.47	5.03	0.31	0.69	5.76
3	8.19	0	20.06	68.34	3.71	1.49	0	3.41
4	1.48	0	12.07	68.52	3.34	3.50	0	5.68
5	1.52	0.34	12.30	66.66	3.58	3.09	0	5.42
6	5.04	0	16.86	68.95	8.74	0.25	0.44	4.09
7	1.38	0	4.19	96.41	1.88	0	0	23.00
8	4.75	0	14.74	75.98	6.44	0.52	0.62	5.15
9	4.99	0	18.00	69.24	9.08	0.46	0	3.85
10	4.57	0	13.85	76.64	5.90	0.36	0.54	5.53
11	4.58	0	13.74	77.87	5.18	0.45	0.92	5.67
12	4.34	0	13.55	76.54	5.91	0.38	0.62	5.65
13	4.01	0	11.82	79.85	4.96	0.35	0	6.75
14	4.75	0	15.03	73.44	7.08	0	0.72	4.89
15	1.32	0	12.05	67.35	3.48	3.32	0	5.59
16	1.70	0	11.74	67.16	3.46	3.38	0	5.72
17	1.24	0.31	11.78	63.80	3.23	2.90	0	5.41
18	2.64	0.30	13.15	66.14	3.37	2.54	0	5.03
19	1.26	0.50	11.49	65.17	3.14	2.78	0	5.67
20	1.16	0.56	11.71	65.38	2.79	3.12	0	5.58
21	1.15	0.48	11.69	63.61	2.86	2.97	0	5.44

Анализ среза зерна туфа после контакта с 0.1 М раствором селенита натрия с рН 9 (рис.2) показал отсутствие селена во внутренней структуре, хотя значительное расширение пор и каналов, видимых по увеличению черных микроучастков, должно было способствовать облегчению диффузии ионов.

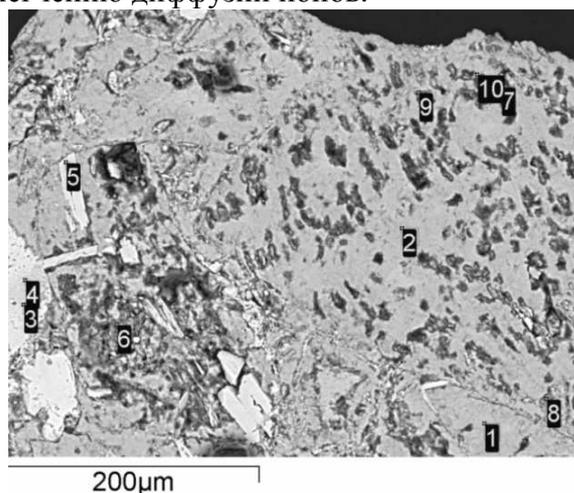


Рис. 2. Изображение среза зерна цеолитсодержащего туфа после контакта с 0.1 М раствором селенита натрия

Наблюдается уменьшение почти вдвое содержания Si в некоторых микроучастках (точки 6,7,9,10) и доминирующее содержание Ca в этих точках

(Ca >K >Na) (табл.2). Ранее [10] нами отмечен гидролитический вынос при контакте с водой из фазы цеолитсодержащего туфа ионов кремния в количестве 2%, алюминия 0.92 %, железа 0.2 %, в незначительных количествах Ti, Mn, Mo, Sr, Ag. Под воздействием щелочного раствора селенита натрия усиливается выделение из фазы туфа в убывающем порядке Si, Fe (III), Al, Ca, Fe (II), Mg, K. Это привело к выпадению в растворе осадка преимущественно селен-кальциевого состава, %:  $\text{SeO}_2$  – 50.00, CaO – 25.87;  $\text{SiO}_2$  – 9.90;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2.05,  $\text{TiO}_2$  – 0.3;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0.60;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0.57;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 0.18; FeO – 0.11; MgO – 0.08; MnO – 0.05;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0.01. При контакте с разбавленными (0.001-0.01 М) и кислыми (рН 1) растворами селенита натрия осадок в растворе не образуется.

Таблица 2. Элементный состав (%) цеолитсодержащего туфа в микроучастках рисунка 2

точка	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Se	Si/Al
1	3.11	0.48	11.70	66.43	3.40	1.25	0	0	5.68
2	3.38	0	11.22	63.04	3.43	1.06	0	0	5.62
3	5.07	0	15.24	72.03	7.27	0.41	0.76	0	4.73
4	0.71	0	1.09	92.08	0	0	0	0	84.5
5	7.67	0	20.09	69.74	5.38	0.99	0	0	3.47
6	0.82	0.50	9.53	33.37	2.30	3.03	2.56	0	3.50
7	1.38	0.29	9.83	45.26	2.24	3.18	1.61	0	4.60
8	2.30	0.26	10.03	62.84	3.89	1.57	0.56	0	6.26
9	1.00	0.30	7.39	30.12	1.71	3.98	1.81	0	4.07
10	0.94	0.41	10.03	34.68	1.91	3.27	2.74	0	3.46

Топографическое изображение поверхности зерна туфа после контакта с раствором селенита натрия (исходная концентрация 0.05 М, рН 9) представлено на рис. 3. Поверхность зерна густо покрыта скоплениями белых кристаллических выделений, которые агрегированы в крупные частицы дендритовой формы (рис.4), локализованные в основном на темных участках поверхности, т.е. вокруг пор.

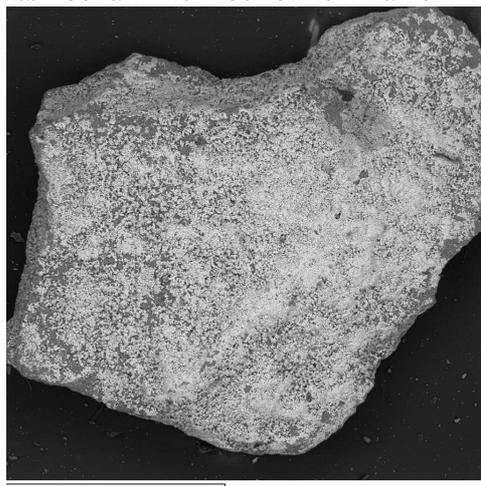


Рис. 3. Изображение поверхности зерна цеолитсодержащего туфа после контакта с раствором селенита натрия (разделение фаз центрифугированием)

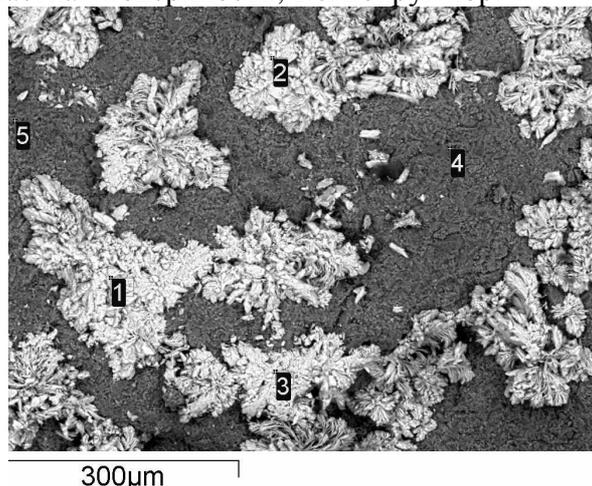


Рис.4. Фрагмент изображения поверхности зерна цеолитсодержащего туфа после контакта с раствором селенита натрия

Таблица 3. Элементный состав (%) туфа в микроучастках рисунка 4

Точки	Na	Al	Si	K	Ca	Fe	Se
1	0.26	0	6.55	0.39	15.21	0.39	16.06
2	0	0	10.74	0.69	15.47	0.45	11.64
3	0.38	0	5.98	0.49	16.17	0.32	15.92
4	0.95	5.22	24.35	2.83	1.43	1.32	0.91
5	1.01	5.29	24.58	2.64	1.43	1.01	0.91

Из данных табл. 3 следует, что селен адсорбируется на микроучастках поверхности зерна, подвергшихся dealюминированию, содержащих наименьшее количество Si, Na, K, Fe наряду с наибольшим количеством кальция. Полученные результаты позволяют предположить, что рост кристаллов начинается с диффузии обменных катионов кальция к структурным дефектам поверхности зерна, где происходит их связывание с селенит-ионами с образованием призматических микрокристаллов. Предрасположенность селенит-ионов к образованию полимерных форм [21] создает условия для направленного роста агрегатов дендритовой формы на поверхности зерна туфа.

### Заключение

Исследование взаимодействия раствора селенита натрия с концентрацией выше 0.05 М с цеолитсодержащим туфом методом растровой электронной микроскопии подтвердили предположенный ранее адсорбционный механизм с образованием на поверхности сорбента микрокристаллов селенита кальция, объединенных в крупные агрегаты дендритовой формы.

### Список литературы

1. Ермаков В.В., Ковальский В.В. Биологическое значение селена. - М.: Наука, 1974. 298 с.
2. Кудрявцев А.А.. Химия и технология селена и теллура. М.: Высшая школа, 1961. 285 с.
3. Пахолков В.С., Ращупкин Г.В., Дрейпа Е.Ф. Сорбция ионов селена (IV) анионитами и гидроксидом циркония // КИМС. 1981. №12. С.72-75.
4. Дацко Т.Я., Зеленцов В.И., Радзилевич Т.М. Исследование сорбции ионов селена гидроксидами алюминия и железа //Адсорбенты и адсорбционные процессы в решении проблем охраны природы. Матер. всес.совещ. Кишинев, 23-24 мая 1985 г. Кишинев: Штиинца, 1986. С.111-112.
5. Зеленцов В.И., Дацко Т.Я. Применение гидроксидов железа и алюминия для удаления малых количеств селена // Тез. докл. X Всесоюзного семинара «Химия и технология неорганических сорбентов». Душанбе, 1986. С.69.
6. Сухарев Ю.И., Волович А.И. Неорганические сорбенты, специфичные к селену и теллуру // Химия и технология неорганических сорбентов. Межвуз. сб. науч. тр. Пермь: Перм. политехн. ин-т, 1980. С.40-46.
7. Барковский В. Ф. Великанова Т. В., Павлович Ю. А. и др. Кинетика сорбции селена и теллура на молибдофосфатах // Журн. аналитич. хим. 1977. Т. 32. № 2. С. 298-301.
8. Власова Н.Н., Станевич Л.М., Большакова С.А. и др. Сорбция селена (IV) и (VI) из кислых растворов кремнеорганическими ионитами // Журн. приклад. химии. 1987. Т. 60. №7. С.1479-1482.
9. Monteil-Rivera, Masset S., Dumonceau J. Sorption ions jn

hydroxyapatite // *J. of materials science letters*. 1999. Vol. 18. pp.1143-1145.

10. Санжанова С.С., Зонхоева Э.Л., Мангутова Е.В. и др. Получение и оценка токсичности селеносодержащих природных цеолитовых туфов Забайкалья // *Ж.Химия в интересах устойчивого развития*. 2006. Т. 14. № 5. С. 479-483.

11. Зонхоева Э.Л., Санжанова С.С. Кинетика сорбции Se (IV) на природных цеолитосодержащих туфах Забайкалья // *Журн. физ. химии*. 2004. Т. 78. № 12. С. 2228-2232

12. Зонхоева Э. Л., Санжанова С. С. ИК-спектроскопическое исследование сорбции селена (IV) на природных цеолитах // *Журн. физ. химии*. 2011. Т. 85. № 7. С. 1339-1342

13. Гаранин В.К., Кудрявцева Г.П., Посухова Т.В. и др. Электронно-зондовые методы изучения минералов. М.: Изд-во МГУ. 1987. 231 с.

14. Челищев Н.Ф., Маликов А.В. Строение цеолитизированных туфов // *Изв. АН СССР. Сер.геологич.* 1987. № 7. С. 88-94

15. Зонхоева Э. Л., Банзаракшеев Н.Ю., Архинчеева С.И. Состояние воды и ионов железа по спектрам ПМР и ЯГР

природных цеолитосодержащих туфов. // *Журн. физ. химии*, 2011. Т. 85. № 7. С. 1339-1342

16. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971. С.68.

17. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ. В 2-х книгах. Пер. с англ. М.: Мир, 1984.

18. Гордиенко И.В., Жамойцина Л.Г. Холинское перлит-цеолитовое месторождение. Месторождения Забайкалья. В 2-х книгах. М.: Геоинформарк, 1995. Т. I, кн. II. С. 218-225

19. Гордиенко И.В., Жамойцина Л.Г. Мухорталинское перлит-цеолитовое месторождение. Месторождения Забайкалья. В 2-х книгах. М.: Геоинформарк, 1995. Т. I, кн. II. С.226-233

20. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 782 с.

21. Евстафьева О.Н., Клушина Т.В. Инфракрасные спектры поглощения селенитов щелочных металлов // *Ж. неорганич. хим.* 1973. Т. 18. Вып. 6. С. 1459-1464.

## References

1. Ermakov V.V., Koval'skii V.V. *Biologicheskoe znachenie selena. (The biological significance of selenium)*, М., Nauka, 1974, 298 p.

2. Kudryavtsev A.A.. *Khimiya i tekhnologiya selena i tellura. [Chemistry and Technology of selenium and tellurium]*, М., Vysshaya shkola, 1961, 285 p.

3. Pakholkov V.S., Rashchupkin G.V., Dreipa E.F., *KIMS*, 1981, No 12. pp. 72-75.

4. Datsko T.Ya., Zelentsov V.I., Radzilevich T.M., *Adsorbenty i adsorbtsionnye protsessy v reshenii problem okhrany prirody, Mater. vses.soveshch., Kishinev, 23-24 maya 1985 , Kishinev, Shtiintsa, 1986, pp. 111-112.*

5. Zelentsov V.I., Datsko T.Ya., *Tez. dokl. Kh Vsesoyuznogo seminaru «Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh sorbentov»*, Dushanbe, 1986, pp. 69.

6. Sukharev Yu.I., Volovich A.I., *Khimiya i tekhnologiya neorganicheskikh sorbentov,*

*Mezhvuz. sb. nauch. tr, Perm, Perm. politekhn. in-t, 1980, pp 40-46.*

7. Barkovskii V.F. Velikanova T.V., Pavlovich Yu.A. et al., *Zhurn. analitich. khim.*, 1977, V. 32, No. 2. pp. 298-301.

8. Vlasova N.N., Stanevich L.M., Bol'shakova S.A. et al., *Journal of Applied Chemistry*, 1987, Vol. 60, No 7, pp. 1479-1482.

9. Monteil-Rivera, Masset S., Dumonceau J., , *J. of materials science letters*, 1999, Vol. 18, pp.1143-1145.

10. Sanzhanova S.S., Zonkhoeva E.L., Mangutova E.V. et al., *Chemical for Sustainable Development*, 2006, Vol. 14, No 5, pp. 479-483.

11. Zonkhoeva E.L., Sanzhanova S.S., *Journal of Physical Chemistry*, 2004, Vol. 78, No 12. pp. 2228-2232

12. Zonkhoeva E.L., Sanzhanova S.S., *Journal of Physical Chemistry*, 2011, Vol. 85, No 7. pp. 1339-1342

13. Garanin V.K., Kudryavtseva G.P., Posukhova T.V. et al., Elektronno-zondovye metody izucheniya mineralov (Electron-probe methods of studying minerals), M., MGU, 1987, pp. 231.
14. Chelishchev N.F., Malikov A.V., *News of the USSR Academy*, Ser.geol., 1987, No 7, pp. 88-94.
15. Zonkhoeva E. L., Banzaraksheev N.Yu., Arkhincheeva S.I., *Journal of Physical Chemistry*, 2011, Vol. 85, No 7, pp. 1339-1342.
16. Nazarenko I.I., Ermakov A.N. Analiticheskaya khimiya selena i tellura [Analytical chemistry of selenium and tellurium], M., Nauka, 1971, p. 68.
17. Gouldstein Dzh., N'yuberi D., Echlin P. et al. Rastrovaya elektronnaya mikroskopiya i rentgenovskii mikroanaliz [Scanning electron microscopy and X-ray Microanalysis], M., Mir, 1984.
18. Gordienko I.V., Zhamoitsina L.G. Kholinskoe perlit-tseolitovoe mestorozhdenie. Mestorozhdeniya Zabaikal'ya [Perlite - zeolite deposit off Holinsk. Deposits of Transbaikalia], M., Geoinformark, 1995, Vol. 1, book II, pp. 218-225.
19. Gordienko I.V., Zhamoitsina L.G. Mukhortalinskoe perlit-tseolitovoe mestorozhdenie. Mestorozhdeniya Zabaikal'ya [Pearlite - zeolite deposit off Muhortala. Deposits of Transbaikalia], M., Geoinformark, 1995, Vol. 1, book II, pp. 226-233
20. Brek D. Tseolitovye molekulyarnye sita [Zeolite molecular sieves], M., Mir, 1976, 782 p.
21. Evstaf'eva O.N., Klushina T.V., *Journal of Inorganic Chemistry*, 1973, Vol. 18, No 6, pp. 1459-1464.

---

**Зонхоева Эльвира Лопсондоржиевна** – к.х.н., вед. науч.сотр., Геологический институт Сибирского отделения Российской Академии наук, лаборатория гидрогеологии и геоэкологии, Улан-Удэ

**Санжанова Сэсэг Сергеевна** – к.т.н., мл.науч.сотр., Геологический институт Сибирского отделения Российской Академии наук, лаборатория гидрогеологии и геоэкологии, Улан-Удэ

**Zonhoeva Elvira L.** - Ph.D., Geological Institute, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Laboratory of Hydrogeology and Geoecology, Ulan-Ude, E-mail:elis@geo.stbur.ru

**Sanzhanova Seseg S.** - Ph.D., Geological Institute, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Laboratory of Hydrogeology and Geoecology, Ulan-Ude