



УДК 541.183

## Исследование сорбционных свойств цеолитсодержащего трепела Хотынецкого месторождения Орловской области

© 2021 Никашина В.А.<sup>1</sup>, Колмыкова Л.И.<sup>1</sup>, Кузьмина Т.Г.<sup>1</sup>,  
Громьяк И.Н.<sup>1</sup>, Ходырев В.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

<sup>2</sup>ООО «ЦеоТрейДРесурс», Москва

Поступила в редакцию 30.07.2021 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3775

Цель исследования - оценить возможность использования цеолитсодержащего трепела Хотынецкого месторождения (ЦСТ) конкретного минералогического состава для очистки грунтовых и поверхностных вод от техногенных  $Ni^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ , а также в качестве геохимического барьера. В соответствии с известными ГОСТами и отраслевыми методиками изучены сорбционные и фильтрующие свойства образцов ЦСТ с предварительно установленным минералогическим и химическим составом. Определена полная катионообменная емкость исследованных образцов ЦСТ по иону аммония. Она составила 1.53 мг-экв/г. Методом «ограниченного объема» изучена кинетика сорбции указанных ионов из растворов различной минерализации (0.003 н  $CaCl_2$  и 0.06 н  $CaCl_2$ ). С учетом времени установления равновесия получены изотермы сорбции  $Ni^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  на ЦСТ из растворов 0.003 н  $CaCl_2$  и 0.06 н  $CaCl_2$ . В области исследованных концентраций ионов-загрязнителей (2-10 мг/дм<sup>3</sup>) изотермы сорбции  $Zn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$  имеют линейный характер. Изучена сорбция ионов никеля и цинка в зависимости от pH. Показано, что при pH=6 из 0.003 н  $CaCl_2$  сорбция  $Ni^{2+}$  снижается на 23%, сорбция  $Zn^{2+}$  на 13%. Вместе с тем, показано, что после 3-х недельного контакта раствора с исходным pH=6.7 равновесное pH повышается до 7.7-7.8, что может быть связано с присутствием в исходной породе других минералов (кальцит, кристобалит, смектит и др.). Скорость фильтрации за 5 месяцев уменьшилась приблизительно в 4 раза. Полученные данные позволяют сделать вывод, что исследованный ЦСТ установленного минералогического и химического состава может быть использован при решении экологических проблем (очистка поверхностных и грунтовых вод невысокой минерализации (0.003 н) от ионов  $Ni^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ ).

**Ключевые слова:** цеолитсодержащий трепел, минералогический состав, грунтовые и поверхностные воды, загрязнители цинк и никель, коэффициенты распределения, кинетика.

### Введение

С каждым годом экологические проблемы, вопросы охраны окружающей среды становятся все более насущными, привлекают все большее внимание исследователей не только в России, но и во всем мире.

В связи с этим разработка способов защиты окружающей среды от загрязнений самой разной природы становится совершенно необходимой. Особое внимание

при этом уделяется исследованиям, в которых для решения экологических проблем используются природные материалы, обладающие необходимыми свойствами для решения конкретных экологических проблем. Такими свойствами, в частности, селективными сорбционными свойствами к ряду ионов металлов-загрязнителей, обладают природные цеолитсодержащие туфы вулканогенного- и вулканогенно-осадочного происхождения, содержащие значительные количества цеолита-клиноптилолита, который

уже показал свою пригодность для решения крупномасштабных задач по дезактивации окружающей среды (в частности, в России после аварии в Чернобыле, 1986). Свойства природных цеолитсодержащих туфов исследуют уже несколько десятилетий во всем мире. Регулярные Международные конференции (1 раз в 4 года), посвященные исследованию свойств природных цеолитов, их практическому применению, свидетельствуют о целесообразности и перспективности профессионального (грамотного) использования цеолитсодержащих пород различного происхождения при решении экологических задач. В обзоре, посвященном геохимическим барьерам на основе цеолитсодержащих туфов, подробно описана также возможность математического моделирования сорбционных процессов в геохимических барьерах [1].

В России основные разрабатываемые месторождения цеолитсодержащих туфов находятся, в основном, за Уралом (в Западной и Восточной Сибири, на Дальнем Востоке, в Приморском крае). Поэтому очень важно детально исследовать и корректно оценивать сорбционные свойства природных алюмосиликатных пород, находящихся на Европейской или ближайшей к Европейской территории России, в том числе, например, опал-кристобалитовых пород и трепелов, в состав последних могут входить опал-кристобалиты и цеолиты [2]. Как отмечают в публикации [3-6], отличительной чертой опал-кристобалитов является наличие силанольных групп, способных к катионному обмену и модифицированию поверхности, что, по-видимому, и обеспечивает сорбцию ионов различной природы на этих минералах. В работах [4-6] изучали сорбцию радионуклидов, никеля, меди из водных растворов на опал-кристобалитовых породах Свердловской области. Детальные исследования сорбционных свойств трепела Зикеевского месторождения Калужской области описаны в [7-9]. Показано, что исследованный трепел может быть использован в

практике водоочистки для эффективного удаления нефтепродуктов и катионов тяжелых металлов [8].

Настоящая статья посвящена исследованию сорбционных свойств цеолитсодержащего трепела (ЦСТ) Хотынецкого месторождения, Орловской обл., являющегося осадочной породой древних морей девонского, юрского и мелового периода. В диссертации А.В. Григорьевой [10], посвященной исследованию минералогии цеолитсодержащих пород Русской платформы на примере Хотынецкого месторождения, Образцовский участок, выявлены 5 типов цеолитсодержащих пород, один из них - трепел высококремнистый, обогащенный цеолитами (30-50%). При этом представлены данные свидетельствующие о большой неоднородности минералогического состава этого месторождения и наличии в нем целого ряда минералов-сорбентов, определяющих полифункциональность свойств этого сырья. Поэтому очень важно, исследуя свойства природного ЦСТ Хотынецкого месторождения, представлять количественные данные по фазовому составу исследуемого образца. Это замечание относится ко многим работам, посвященным исследованию природных сорбентов.

Сорбционные свойства ЦСТ Хотынецкого месторождения изучались и описаны в некоторых публикациях [11-13]. Однако в статьях не приведены количественные минералогические характеристики исследуемого материала. Поэтому непонятно, какие компоненты (минералы) исследуемого образца демонстрируют представляемые сорбционные свойства.

### Экспериментальная часть

Для обоснованного выбора состава исходных исследуемых растворов была изучена литература по составу фильтрационных вод полигонов твердых бытовых отходов [14]. На основании данных этой работы в качестве ионов-загрязнителей для исследований выбрали ионы

Zn и Ni, причем никель как наименее сорбируемый ион, (а в качестве органического загрязнителя – фенол). Данные по сорбции фенола на исследуемом ЦСТ будут представлены в отдельной статье.

Как известно, большую конкурирующую роль в ионообменных процессах играет общая минерализация раствора, и в частности, ион  $\text{Ca}^{2+}$  и его концентрация в растворе. Поэтому исследовали сорбцию ионов Ni, Zn на ЦСТ, используя в качестве солевого фона раствор  $\text{CaCl}_2$  2-х концентраций – 0.003 н, соответствующий по минерализации природной Москворецкой воде, и 0.06 н, отражающий минерализацию некоторых подземных вод и фильтрационных вод полигонов твердых бытовых отходов.

Характеристика исходного исследуемого образца цеолитсодержащего трипела (ЦСТ) Хотынецкого месторождения. Фазовый состав исследуемого образца ЦСТ Хотынецкого месторождения был определен в ФГУП НИИГЕОЛНЕРУД (Казань): опал-кристобалит – 26%; кварц – 9%; Цеолит (клиноптилолит) – 30%; кальцит – 3%; полевые шпаты – 6%; смектит – 23%; слюда – 3%. Химический состав исследуемого ЦСТ был определен методом РФА в ГЕОХИ РАН на рентгено-флюоресцентном спектрометре Axios Advanced PANalytical (Нидерланды) и представлен в табл. 1.

## Обсуждение результатов

Оценка фильтрующих свойств исходного ЦСТ. Как было установлено, при

контакте с водой исследуемый природный ЦСТ становится мелкодисперсной фазой («размокает»), в которой присутствует лишь небольшое количество достаточно крупных частиц (около 1-1.5 мм). Их содержание составляет 2-3%. Поэтому было решено определить фильтрующую способность этого природного ЦСТ. Сорбционная колонка сечением 7 см<sup>2</sup> была заполнена этим материалом до высоты слоя 4.3 см. Всего было загружено 30 см<sup>3</sup> ЦСТ. Колонка была соединена с бутылкой, заполненной водой. Эта вода при открытом кране заполняла колонку с ЦСТ и затем вытекала из колонки. Вытекающую воду из колонки собирали в мерную посуду, измеряли объем вытекшей воды и фиксировали время, за которое этот объем заполнялся. Фильтрация продолжалась несколько месяцев. Результаты определения средней скорости фильтрации последних пяти месяцев приведены в табл. 2.

Из таблицы видно, что скорость фильтрации уменьшается приблизительно в 4 раза за 5 мес., но тем не менее исследуемый ЦСТ медленно, но фильтрует раствор.

Определение полной катионообменной емкости ЦСТ (ПКОЕ) проводили по отраслевой методике [15], переводя исходный образец в аммонийную форму. Ион аммония является самым подвижным и глубоко проникающим в структуру сорбентов, даже таких сложных минералов, как клиноптилолит. После перевода ЦСТ в аммонийную форму методом рентгено-флюоресцентного анализа

Таблица 1. Химический состав исследуемого образца ЦСТ

Table 1. Chemical composition of the zeolite-containing tripolite sample.

	ППП*	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO
%	8.92	70.94	8.17	0.50	3.09	0.005	1.78	4.74	1.18
	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cu	Zn	Sr	Rb	Ni	Cr	-
%	0.19	0.31	0.0019	0.0066	0.078	0.009	0.0025	0.008	-

\*ППП – потери при прокаливании

Таблица 2. Изменение средней скорости фильтрации (см<sup>3</sup>/мин) ЦСТ на протяжении 5 месяцев

Table 2. Change in mean filtration rate (cm<sup>3</sup>/min) of the zeolite-containing tripolite over 5 months

июль	август	сентябрь	октябрь	ноябрь
0.37 см <sup>3</sup> /мин	0.28 см <sup>3</sup> /мин	0.20 см <sup>3</sup> /мин	0.10 см <sup>3</sup> /мин	0.08 см <sup>3</sup> /мин

(РФА) определяли химический состав ЦСТ в аммонийной форме и сравнивали его с химическим составом ЦСТ в исходной природной форме. Химический состав природного ЦСТ и того же образца в аммонийной форме позволяет по вытесненным катионам рассчитать ПКOE ЦСТ.

Для перевода ЦСТ в аммонийную форму навеску 0.2 г. (одновременно проводился анализ 2-х параллельных проб), помещали в колбу емкостью 50 см<sup>3</sup> и приливали 50 см<sup>3</sup> раствора 1 н NH<sub>4</sub>Cl. Нагрев колб осуществляли на водяной бане на протяжении двух часов. По истечении двух часов раствор сливали, а ЦСТ снова заливали 50 см<sup>3</sup> 1 н NH<sub>4</sub>Cl и повторяли процесс нагревания в том же режиме. После этого переведенный в аммонийную форму ЦСТ отмывали дистиллированной водой от избыточного иона аммония, сушили при температуре 100 градусов и определяли методом РФА химический состав образца. Сравнивали результаты с химическим составом исходного образца. Разница в содержании катионов в образцах после их контакта с ионом аммония позволяет рассчитать полную катионооб-

менную емкость ЦСТ. Химический состав природной и аммонийной форм ЦСТ приведен в табл. 3. Согласно полученным результатам, представленным в таблице 3, ион аммония вытесняет ионы кальция, калия, магния и некоторое количество стронция. Рассчитанная по вытесненным катионам ПКOE представлена в табл. 4

Как видно из представленных данных, полная катионообменная емкость ЦСТ (ПКOE) по вытесненным катионам составляет 1.57 мг-экв/г. Как было сказано выше, решено исследовать ионообменные свойства ЦСТ на примере сорбции ионов-загрязнителей природных вод Ni<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> из растворов различной минерализации – 0.003 н CaCl<sub>2</sub> и 0.06 н CaCl<sub>2</sub>.

Определение времени установления сорбционного равновесия в исследуемых процессах (кинетика методом «ограниченного объема»). В 5 колб на 250 см<sup>3</sup> заливали по 0.5 см<sup>3</sup> концентратов солей никеля и цинка (1 г/дм<sup>3</sup> Ni<sup>2+</sup> и 1 г/дм<sup>3</sup> Zn<sup>2+</sup>), далее добавляли около 100 см<sup>3</sup> фонового раствора 0.003 н CaCl<sub>2</sub> и 0.5 г. ЦСТ, после

Таблица 3. Химический состав исходного природного ЦСТ и переведенного в NH<sub>4</sub>-форму  
Table 3. Chemical composition of the initial natural zeolite-containing tripolite and transformed into NH<sub>4</sub>-form

Образцы ЦСТ	ППП	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO
NH <sub>4</sub> -форма, %	7.84	75.38	8.93	0.58	3.51	0.01	1.52	0.71	1.02
Природ., %	8.92	70.94	8.17	0.50	3.09	0.005	1.78	4.74	1.18
Образцы ЦСТ	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cu	Zn	Sr	Rb	Ni	Cr	
NH <sub>4</sub> -форма, %	0.18	0.26	0.0019	0.0068	0.011	0.011	0.0031	0.008	
Природ., %	0.19	0.31	0.0019	0.0066	0.078	0.009	0.0025	0.008	

Таблица 4. Катионообменная емкость ЦСТ по вытесненным ионом аммония катионам  
Table 4. Cation-exchange capacity of the zeolite-containing tripolite by cations displaced by ammonium ions

Катионы, вытесненные ионом аммония	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>
Содержание обменных катионов в 1 г. ЦСТ, мг	29.09	2.075	1.10	0.68
Катионообменная емкость, мг-экв/г	1.45	0.053	0.054	0.014

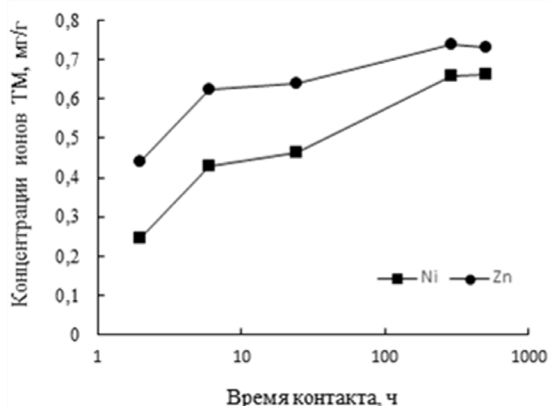


Рис. 1. Сорбция ионов Ni и Zn на ЦСТ Хотынецкого месторождения из раствора 0.003 н CaCl<sub>2</sub> в зависимости от времени контакта

Fig. 1. Sorption of Ni and Zn ions by the zeolite-containing tripolite from the Khotynets deposit from a 0.003 N CaCl<sub>2</sub> solution depending on the contact time

чего до метки доливали раствор 0.003 н CaCl<sub>2</sub>. Методом ИСП-МС определяли содержание ТМ в исходных растворах до и после контакта с сорбентом. Исходное содержание ТМ в колбах ориентировочно должно было составлять около 2 мг/дм<sup>3</sup>.

Колбы устанавливали на лабораторный шейкер. Время контакта сорбента с растворами ТМ составляло 2, 6 и 24 ч, 2 и 3 недели, соответственно. Величина исходных рН была 6.9-7.1. То же самое повторяли в экспериментах с 0.06 н CaCl<sub>2</sub>. Значения рН после 3-х недельного контакта сорбента с растворами ТМ составляло 7.4-7.5. Полученные результаты представлены на рис. 1. Как видно из рисунка сорбционное равновесие по Ni и Zn наступает в промежутке между 300 ч и 500 ч (21 сутки). Аналогичные зависимости по установлению времени сорбционного равновесия по Ni и Zn были получены и на фоне раствора более высокой минерализации (0.06 н CaCl<sub>2</sub>).

Полученные по кинетике данные позволили задать предельное время контакта раствора и сорбента при экспериментальном определении изотерм сорбции ТМ из растворов различной минерализации.

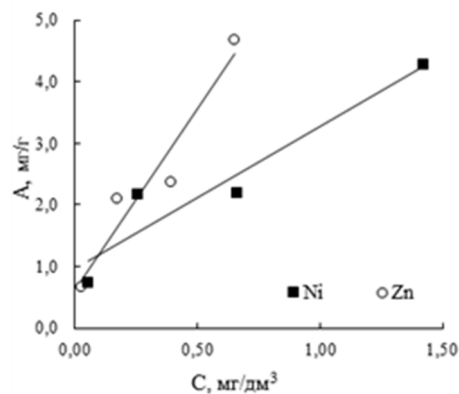


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Ni и Zn на ЦСТ Хотынецкого месторождения из раствора 0.003 н CaCl<sub>2</sub> (время контакта 21 сутки)

Fig. 2. Isotherms of Ni and Zn ion sorption by the zeolite-containing tripolite from the Khotynets deposit from a 0.003 N CaCl<sub>2</sub> solution (the contact time was 21 days)

Определение изотерм сорбции ТМ на ЦСТ Хотынецкого месторождения. В 4 колбы емкостью 500 см<sup>3</sup> последовательно заливали вышеуказанные концентраты солей ТМ (0.5, 2.5, 3.5 и 5 см<sup>3</sup>) и до метки доливали раствор CaCl<sub>2</sub> соответствующей концентрации. Содержание ТМ в колбах ориентировочно должно было составлять 2, 5, 7 и 10 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. Далее из каждой колбы отбирали пробы (15 см<sup>3</sup>) для анализа на содержание ТМ до контакта с сорбентом (метод ИСП-МС). В 4 колбы на 250 см<sup>3</sup> вносили по 0.5 г сорбента и заливали приготовленными ранее растворами CaCl<sub>2</sub> (0.003 н или 0.06), содержащими ТМ указанных выше концентраций. Общее время контакта составляло 3 недели. По истечении этого времени отбирали пробы на анализ ТМ (метод ИСП-МС). Величина рН растворов после 3х недельного контакта с ЦСТ составила 7.8-7.9. Полученные результаты позволили рассчитать количество сорбированных ТМ на ЦСТ (мг/г) в зависимости от их равновесной, установившейся за 3 недели, концентрации. Полученные результаты представлены на рис. 2.

Как видно из представленных данных, несмотря на некоторый разброс точек, в

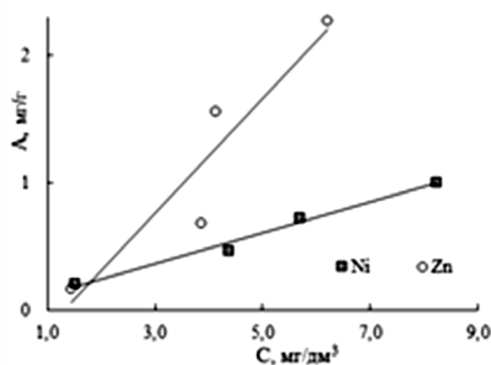


Рис.3 Изотермы сорбции ионов Ni и Zn на ЦСТ Хотынецкого месторождения из 0.06 н раствора CaCl<sub>2</sub> (время контакта 21 сутки).

Fig. 3. Isotherms of Ni and Zn ion sorption of by the zeolite-containing tripolite from the Khotynets deposit from a 0.006 N CaCl<sub>2</sub> solution (the contact time was 21 days).

исследованном интервале концентраций сорбция ионов никеля и цинка на природном ЦСТ описывается линейной изотермой, причем цинк сорбируется значительно лучше, чем никель. Усредненные коэффициенты распределения ( $K_d$ ), рассчитанные из этих данных при минерализации раствора 0.003 н CaCl<sub>2</sub>, равны  $K_d(\text{Ni})=2.7 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $K_d(\text{Zn})=6.7 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Следует сделать также некоторое пояснение. Исходный раствор, которым заливали 0.5 г ЦСТ при получении изотермы, имел pH=6.5-6.7. После 3-х недельного контакта этого раствора с ЦСТ равновесное pH было 7.7-7.8, что предположительно, может быть связано с присутствием в исходной породе таких минералов как кальцит, кристобалит, смектит и др. На рис. 3 приведены данные, представляющие изотерму обмена ионов никеля и цинка из раствора более высокой минерализации (0.06 н CaCl<sub>2</sub>). Усредненные коэффициенты распределения, рассчитанные из этих данных при минерализации раствора 0.06 н CaCl<sub>2</sub>, равны  $K_d(\text{Ni})=120 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $K_d(\text{Zn})=250 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Из сравнения полученных данных следует, что при увеличении минерализации фонового раствора в 20 раз сорбция Ni снижается приблизительно в 20 раз, а Zn почти в 30 раз.

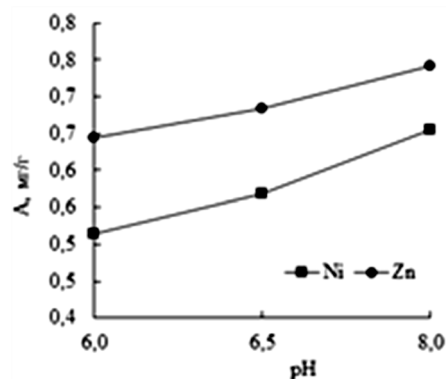


Рис. 4. Сорбция ионов Ni и Zn на ЦСТ Хотынецкого месторождения в зависимости от pH исходного раствора (0.003 н CaCl<sub>2</sub>), время контакта 20 суток.

Fig. 4. Sorption of Ni and Zn ions by the zeolite-containing tripolite from the Khotynets deposit depending on the pH of the initial (0.003 N CaCl<sub>2</sub>) solution, the contact time was 20 days.

Сорбция ионов никеля и цинка на ЦСТ в зависимости от pH. Для более детальной оценки влияния величины pH на сорбцию Ni и Zn параллельно готовили 3 раствора хлорида кальция (0.003 н) с различным pH: 6.0, 6.5, 8.0. Концентрация ТМ во всех трех случаях составляла 2 мг/дм<sup>3</sup>. pH раствора устанавливали путем добавления микроколичеств раствора гидроксида натрия. В растворы объемом 250 см<sup>3</sup> добавляли навески ЦСТ, равные 0.5 г, взвешенные на аналитических весах. Время контакта раствора и сорбента составляло 20 суток. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Как видно из рисунка, подкисление раствора до pH=6 снижает сорбцию Ni на 23%, а Zn на 13%.

## Заключение

В работе изучены физико-химические свойства образцов ЦСТ Хотынецкого месторождения конкретного фазового состава (фильтрующие свойства, химический состав ЦСТ, катионообменные свойства и селективность по отношению к ионам никеля и цинка из растворов различной минерализации). Определено время установления равновесия при сорбции ТМ на ЦСТ, которое составляет около 3-х недель.

Показана зависимость сорбции ТМ от рН раствора, причем увеличение рН в растворе после контакта с сорбентом (ЦСТ) может быть связано с фазовым составом исходного ЦСТ (например, с присутствием кальцита, опал-кристобалита, смектита и др.). ЦСТ Хотынецкого месторождения показал удовлетворительную селективность к исследованным ТМ, зависящую от минерализации раствора, исходного и равновесного рН.

### Список литературы

1. Никашина В.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. Т. 19. № 3. С. 289-304.
2. Лыгина Т.З., Михайлова О.А., Наумкина Н.И., Губайдуллина А.М. и др. // *Георесурсы*. 2015. Т. 1. № 4(63), С. 56-61.
3. Иванов М.Г., Лихарева О.Б., Матерн А.И., Ярошевская Х.М. // *Вестник Казанского Технологического Университета*. 2014. Т. 17. № 7. С. 54-59.
4. Фоминых И.М., Галкин Ю.А., Никифоров А.Ф., Аникин Ю.В. и др. // *Известия Челябинского научного центра, Химия и биоэкология*. 2006. Вып. 1 (31). С. 67-70.
5. Никифоров А.Ф., Баранова О.Ю., Аникин Ю.В., Кутергина И.Н. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006. Т. 6. № 6. С. 928-931.
6. Хурамшина И.З., Никифоров А.Ф., Липунов И.Н., Первова И.Г. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 2. С. 338-344.
7. Грушичева Е.А., Богданович Н.Г., Емельянов В.П., Петрухина Г.Н. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006. Т. 6. № 6. С. 922-927.

Полученные результаты позволяют рекомендовать исследованный ЦСТ указанного выше конкретного количественного фазового состава для решения практических, с точки зрения экологии важных задач очистки карьеров, прудов и прочих городских водоемов от загрязнений ТМ (никель, цинк и др).

8. Юрмазова Т.А., Шахова Н.Б., Чан Туан Хоанг, Планкина М.В. // *Известия Томского политех. университета. Инжиниринг георесурсов*. 2018. Т. 329. № 5. С.125-134.
9. Анисимов В.С., Петров К.В., Ратников А.Н. // *Вода: химия и экология*. 2009. № 10. С. 11-16.
10. Григорьева А.В. Диссертация на соискание ученой степени к.г-мин.наук. М. 2002. 90 с.
11. Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р., Саунина И.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т. 18. № 3. С. 316-323.
12. Саунина И.В., Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р. // *11-ая Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды с международным участием «ЭКОАНАЛИТИКА-2019»*. 2019. С. 151.
13. Грибанов Е.Н. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т. 20. № 6. С. 719-725.
14. Глушанкова И.С. Диссертация..доктора техн. наук: Пермь, 2004 г., 331 с.
15. Инструкция № 24. Определение ионообменной емкости цеолитсодержащей породы по поглощенному аммоний". 1993. Отраслевая методика. Новосибирск. 18 с.

## Study of the sorption properties of zeolite-containing tripolite from the Khotynets deposit in the Orel Region

© 2021 Nikashina V.A.<sup>1</sup>, Kolmykova L.I.<sup>1</sup>, Kuzmina T.G.<sup>1</sup>,  
Gromyak I.N.<sup>1</sup>, Khodyrev V.M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow  
<sup>2</sup>ООО ZeoTradeResurs, Moscow

The purpose of the study was to evaluate the possibility of using zeolite-containing tripolite from the Khotynets deposit of a specific mineral composition for purification of ground and surface waters from anthropogenic Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> and as a geochemical barrier. We studied the sorption and filtration properties of zeolite-

containing tripolite samples with a pre-determined mineralogical and chemical composition in accordance with known GOST standards and industry methods. The total cation exchange capacity of the studied zeolite-containing tripolite samples was determined by the ammonium ions. It amounted to 1.53 meq/g. The kinetics of sorption of the above ions from solutions of different mineralisation (0.003 N CaCl<sub>2</sub> and 0.06 N CaCl<sub>2</sub>) was studied by the limited volume method. Taking into account the equilibration time, we obtained isotherms of Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> sorption by zeolite-containing tripolite from 0.003 N CaCl<sub>2</sub> and 0.06 N CaCl<sub>2</sub> solutions. In the range of the studied concentrations of pollutant ions (2-10 mg/dm<sup>3</sup>), the isotherms of sorption of Zn<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> were linear. We studied the sorption of nickel and zinc ions depending on the pH. It was determined that at pH=6, the sorption of Ni<sup>2+</sup> from 0.003N CaCl<sub>2</sub> decreased by 23%, and the sorption of Zn<sup>2+</sup> decreased by 13%. At the same time, it was shown that after 3 weeks of solution contact with an initial pH=6.7, the equilibrium pH increased to 7.7-7.8. It may be due to the presence of other minerals (calcite, cristobalite, smectite, etc.) in the initial rock. The filtration rate decreased approximately 4 times in 5 months. The data obtained allowed us to conclude that the studied zeolite-containing tripolite of the known mineralogical and chemical composition could be used to solve environmental problems (purification of surface and ground water of low mineralisation (0.003 N) from Ni<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions).

**Keywords:** zeolite-containing tripolite, mineral composition, ground and surface water, zinc and nickel pollutants, distribution coefficients, kinetics.

## References

1. Nikashina V.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2019, Vol. 19, No 3, pp. 289-304.
  2. Lygina T.Z., Mikhailova O.A., Naumkina N.I., Gubaidullina A.M. et al., *Georesursy*, 2015, Vol. 1, No 4(63), pp. 56-61.
  3. Ivanov M.G., Likhareva O.B., Matern A.I., Iaroshevskaya Kh.M., *Vestnik Kazanskogo Tekhnologicheskogo Universiteta*, 2014, Vol. 17, No 7, pp. 54-59.
  4. Fominykh I.M., Galkin Yu.A., Nikiforov A.F., Anikin Yu.V. et al., *Izvestiia Cheliabinskogo nauchnogo tsentra, Khimiia i bioekologiya*, 2006, No 1 (31), pp. 67-70.
  5. Nikiforov A.F., Baranova O.Yu., Anikin Yu.V., Kutergina I.N. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2006, Vol. 6, No 6, pp. 928-931.
  6. Khuramshina I.Z., Nikiforov A.F., Lipunov I.N., Pervova I.G., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 2, pp. 338-344.
  7. Grushicheva E.A., Bogdanovich N.G., Emelianov V.P., Petrukhina G.N. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2006, Vol. 6, No 6, pp. 922-927.
  8. Iurmazova T.A., Shakhova N.B., Chan Tuan Khoang, Plankina M.V., *Izvestiia Tomskogo politekh. universiteta. Inzhiniring georesurov*, 2018, Vol. 329, No 5, pp.125-134.
  9. Anisimov V.S., Petrov K.V., Ratnikov A.N., *Voda: khimiia i ekologiya*, 2009, No 10, pp. 11-16.
  10. Grigoreva A.V. *Dissertatsiia na soiskanie uchenoi stepeni k.g.-min.nauk. M. 2002. 90 p.*
  11. Gribanov E.N., Oskotskaia E.R., Saunina I.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2018, Vol. 18, No 3, pp. 316-323.
  12. Saunina I.V., Gribanov E.N., Oskotskaia E.R., *11-aia Vserossiiskaia konferentsiia po analizu obiektov okruzhaiushchei srede s mezhdunarodnym uchastiem «EKOANALITIKA-2019»*, 2019, pp. 151.
  13. Gribanov E.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2020, Vol. 20, No 6, pp. 719-725.
  14. Glushankova I.S. *Dissertatsiia doktora tekhn. nauk., Perm, 2004, 331 p.*
  15. *Instruktsiia № 24. Opredelenie ionoobmennoi emkosti tseolitsoderzhashchei poro-dy po pogloshchennomu ammoniiu". 1993. Otrasleyvaia metodika. Novosibirsk. 18 p.*
- Никашина Валентина Алексеевна** – старший научный сотрудник, канд. хим. наук, лаборатория сорбционных методов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; Москва
- Колмыкова Людмила Игоревна** – научный сотрудник, канд. геол.-мин. наук, лаборатория геохимии окружающей среды, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва
- Кузьмина Татьяна Георгиевна** – старший научный сотрудник, канд. физ.-мат. наук, ЦЛИАВ, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; Москва
- Громьяк Ирина Николаевна** – младший научный сотрудник, ЦЛИАВ, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; Москва.
- Ходырев Владимир Михайлович** – менеджер по развитию, канд. тех. наук, ООО «ЦеоТредРесурс», Москва
- Nikashina Valentina A.** – senior researcher, PhD (Chemistry), the sorption methods laboratory, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAN, Moscow; e-mail: [nikashina\\_v@mail.ru](mailto:nikashina_v@mail.ru); [nikashina@geokhi.ru](mailto:nikashina@geokhi.ru)
- Kolmikova Lyudmila I.** – researcher, PhD ( Geol-Min), the laboratory of environmental biogeochemistry, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAN, Moscow.
- Kuzmina Tatyana G.** – senior researcher, PhD (Phys.-Math.), Central laboratory of substances analysis, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAN, Moscow.
- Gromjak Irina N.** – Junior researcher, Central laboratory of substances analysis, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAN, Moscow.
- Khodirev Vladimir M.** – development menedger, PhD(Tech.-Sci.), LLC "ZeoTradeResource", Moscow.