

## ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВЫХ ТУФОВ В ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ

Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л.

*ФГБУН Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ  
Улан-Удэ, Россия (670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6а) dbayrma@mail.ru*

---

Нами исследована сорбция ионов редкоземельных элементов клиноптилолитовым туфом Холинского месторождения (Забайкалье) из модельных растворов и техногенных вод. Селективность цеолитового туфа находится в линейной зависимости от ионного радиуса редкоземельных элементов. Редкоземельные элементы сорбируются в виде катионов без гидратной оболочки. Ионы редкоземельных элементов сорбировались туфом из смесей состава  $\text{La}^{3+}\text{-Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$ . Парные и тройные взаимодействия между редкоземельными элементами в смешанных растворах способствуют повышению степени их извлечения. Сорбент селективно извлекает празеодим из двойных и тройных смесей в системе  $\text{La}^{3+}\text{-Pr}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  - туф. Наибольшая емкость для ионов лантана получена из смеси, содержащей равные доли компонентов. Для ионов иттербия получено самое низкое значение емкости цеолитового туфа. Туф преимущественно извлекает церий из двойных и тройных смесей в системе  $\text{La}^{3+}\text{-Ce}^{3+}\text{-Pr}^{3+}$  - туф. Высокая избирательность и низкая десорбция ионов редкоземельных элементов из фазы цеолитового туфа могут быть использованы для создания геохимического барьера.

---

Ключевые слова: сорбция, цеолиты, редкоземельные элементы.

## PROSPECTS OF APPLICATION NATURAL ZEOLITIC TUFFS IN GEOCHEMICAL BARRIERS

Dampilova B.V., Zonkhoeva E.L.

*Geological Institute of Siberian Branch of Russian Academy of Science, Ulan-Ude  
Ulan-Ude, Russia (670047, Ulan-Ude, Sakyanova str.,6a) dbayrma@mail.ru*

We investigated the sorption of rare-earth ions from modelling solutions and technogenic water by clinoptilolitic tuff Holinsky deposits (Transbaikalia). The selectivity of the zeolite tuff is a linear dependence of the ionic radius of rare earth elements. Rare earth elements are sorbed as cations without the hydration shell. Sorbed ions of rare earth elements from mixtures of tuff  $\text{La}_3\text{ +-Pr}_3\text{ +-Yb}_3\text{ +}$  and  $\text{La}_3\text{ +-Ce}_3\text{ +-Pr}_3\text{ +}$ . Binary and ternary interactions between rare earth elements in the mixed solutions contribute to the degree of extraction. The sorbent selectively removes praseodymium from binary and ternary mixtures in the  $\text{La}_3\text{ +-Pr}_3\text{ +-Yb}_3\text{ +}$  - tuff. Maximum capacity for the lanthanum ions derived from a mixture containing equal proportions of the components. For the ytterbium ions obtained the lowest capacity of zeolite tuff. Tuff mainly derives from the cerium binary and ternary mixtures in the  $\text{La}_3\text{ + - Ce}_3\text{ +-Pr}_3\text{ +}$  - tuff. High selectivity and low desorption of ions of rare earths from a phase zeolite tuff could be used for creation a geochemical barrier.

Key words: sorption, zeolites, rare-earth elements.

Для эффективной защиты окружающей среды от загрязнений используют искусственные геохимические барьеры, применение которых позволяет отказаться от строительства сложных очистных сооружений и проведения дорогостоящих природоохранных мероприятий. Создание искусственных геохимических барьеров с использованием торфа, известняка и других материалов приводит к естественной трансформации загрязняющих веществ в неопасные формы или их целенаправленной концентрации на локальных участках [3].

Геохимические барьеры находят применение при добыче угля, нефти, разработке и промышленном освоении месторождений и др. Так, опытно-промышленная добыча урана способом подземного выщелачивания на Хиагдинском уран-скандий-редкоземельном месторождении привела к загрязнению окружающей среды: в водах и растениях вокруг

разработки обнаружены аномальные содержания урана и РЗЭ [6]. Редкоземельные элементы, так же, как уран, обладают высокой токсичностью и антропогенной активностью. Предельно допустимые концентрации церия в пресной воде составляют 0,05 мг/л, лантана 0,01мг/л [5].

В качестве материала для создания искусственного геохимического барьера на Хиагдинском месторождении могут быть использованы природные цеолитовые туфы. На территории Забайкалья находится до 74 % ресурсов цеолитовых пород России, из них к наиболее крупным цеолитоносным районам относятся Холинский, Шивыртуйский, Бадинский и Могзонский месторождения [4]. Преимуществами применения цеолитовых туфов являются дешевизна, расположение в непосредственной близости к месту потребления. Однако использование цеолитового туфа в качестве материала для геохимического барьера на путях миграции редкоземельных элементов сдерживается отсутствием теоретической основы их практического применения, поскольку моделирование барьера базируется на изучении сорбционных свойств. Ранее нами исследована сорбция уранил-ионов клиноптилолитовыми туфами Холинского месторождения [2].

Целью данной работы являлось исследование возможности использования природных клиноптилолитовых туфов Холинского месторождения для извлечения редкоземельных элементов из модельных растворов и техногенной воды.

В статических условиях проведено сравнительное изучение сорбции ионов редкоземельных элементов –  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  из индивидуальных растворов сульфатов с концентрацией РЗЭ 0,5 мг/мл на цеолитовом туфе при соотношении твердой и жидкой фаз 1:50, диаметра зерен 1–2 мм и времени контакта 24 ч (рис. 1).

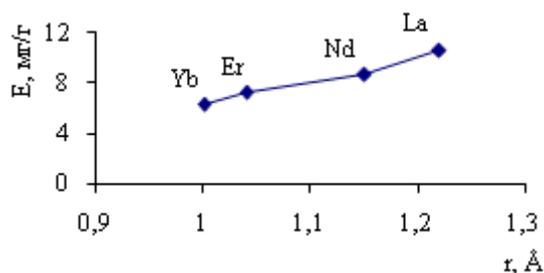


Рисунок 1. Зависимость емкости цеолитового туфа от ионного радиуса РЗЭ

Емкость туфа снижается в ряду  $La^{3+} > Nd^{3+} > Er^{3+} > Yb^{3+}$ , который соответствует уменьшению радиуса редкоземельного элемента и увеличению его гидратационной способности, что позволяет предположить сорбцию РЗЭ в виде катионов без гидратной оболочки. Аналогичный ряд селективности  $La^{3+} > Ce^{3+} > Pr^{3+} > Nd^{3+} > Pm^{3+} > Sm^{3+}$  получен на синтетическом цеолите [1], который авторы связали с уменьшением ионного радиуса РЗЭ.

Сорбция ионов РЗЭ клиноптилолитовым туфом изучена из смешанных 3-компонентных растворов состава  $La^{3+}-Pr^{3+}-Yb^{3+}$  и  $La^{3+}-Ce^{3+}-Pr^{3+}$  на зернах туфа с  $d=1-2$  мм, соотношении твердой и жидкой фаз 1:100, времени контакта 24 ч. Суммарная концентрация исходных смешанных растворов сульфатов  $La^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  была постоянной и равной 0,03 н., при этом соблюдалось условие  $x_1 + x_2 + x_3=1$ , где  $x_1 - La^{3+}$ ,  $x_2 - Pr^{3+}$ ,  $x_3 - Yb^{3+}$ . Состав смесей, значения емкости туфа по исследованным компонентам ( $E_{La}$ ,  $E_{Pr}$ ,  $E_{Yb}$ ) и суммарная емкость ( $E_{сумм}$ ) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Извлечение туфом  $La^{3+}$  ( $x_1$ ),  $Pr^{3+}$  ( $x_2$ ),  $Yb^{3+}$  ( $x_3$ ) из смешанных растворов

№	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	E <sub>La</sub>	E <sub>Pr</sub>	E <sub>Yb</sub>	E <sub>сумм</sub>
1	1	0	0	2,61	-	-	2,61
2	0	1	0	-	2,45	-	2,45
3	0	0	1	-	-	2,22	2,22
4	0,50	0,50	0	1,48	1,60	-	3,08
5	0,50	0	0,50	1,83	-	1,08	2,92
6	0	0,50	0,50	-	1,88	1,05	2,93
7	0,25	0,75	0	0,70	2,15	-	2,85
8	0,25	0	0,75	1,02	-	1,65	2,67
9	0	0,25	0,75	-	1,27	1,55	2,82
10	0,75	0,25	0	1,97	0,97	-	2,93
11	0,75	0	0,25	2,23	-	0,41	2,65
12	0	0,75	0,25	-	2,05	0,39	2,43
13	0,50	0,25	0,25	0,58	0,97	0,43	2,98
14	0,25	0,50	0,25	0,82	1,65	0,55	3,02
15	0,25	0,25	0,50	0,97	1,01	1,00	2,98
16	0,33	0,33	0,33	1,32	1,25	0,75	3,32

При извлечении ионов металлов из индивидуальных растворов емкость на туфе изменяется в ряду  $La^{3+} > Pr^{3+} > Yb^{3+}$ , который согласуется с указанным выше рядом селективности туфа по отношению к РЗЭ. Из двойных и тройных смесей туф наиболее селективно извлекает празеодим, однако из смеси, содержащей равные доли компонентов, емкость по ионам лантана наибольшая. Во всех экспериментах самое низкое значение емкости получено по иттербию, относящемуся к тяжелым РЗЭ. Из сравнения суммарных значений емкости видно, что извлечение ионов металлов из индивидуальных растворов (2,22-2,61 мг/г) ниже, чем из двойных смесей (2,92-3,08 мг/г). Максимальная суммарная емкость (3,32 мг/г) цеолитового туфа достигается из тройной смеси, содержащей равные доли компонентов, т.е. взаимодействие металлов в тройной смеси способствует некоторому повышению степени их извлечения.

Извлечение ионов из смеси, содержащей легкие РЗЭ ( $La^{3+}-Ce^{3+}-Pr^{3+}$ ), производилось из 0,003н растворов сульфатов (табл. 2). Остальные условия проведения опытов аналогичны предыдущему.

При извлечении ионов металлов из индивидуальных растворов емкость на туфе изменяется в ряду  $La^{3+} > Ce^{3+} > Pr^{3+}$ . Из двойных и тройных смесей преимущественно извлекается церий вследствие его склонности к гидролизу. Из смешанных растворов емкость туфа по ионам лантана и празеодима незначительно различается ввиду близости их свойств.

Таблица 2. Извлечение туфом  $La^{3+}$  (x<sub>1</sub>),  $Ce^{3+}$  (x<sub>2</sub>),  $Pr^{3+}$  (x<sub>3</sub>) из смешанных растворов

№	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	E <sub>La</sub>	E <sub>Ce</sub>	E <sub>Pr</sub>	E <sub>сумм</sub>
1	1	0	0	0,30	-	-	0,30
2	0	1	0	-	0,21	-	0,21
3	0	0	1	-	-	0,18	0,18
4	0,50	0,50	0	0,08	0,15	-	0,23
5	0,50	0	0,50	0,12	-	0,11	0,23

6	0	0,50	0,50	-	0,16	0,10	0,26
7	0,25	0,75	0	0,08	0,18	-	0,26
8	0,25	0	0,75	0,08	-	0,14	0,22
9	0	0,25	0,75	-	0,13	0,15	0,28
10	0,75	0,25	0	0,11	0,10	-	0,21
11	0,75	0	0,25	0,16	-	0,08	0,24
12	0	0,75	0,25	-	0,16	0,09	0,25
13	0,50	0,25	0,25	0,09	0,12	0,09	0,30
14	0,25	0,50	0,25	0,07	0,13	0,08	0,28
15	0,25	0,25	0,50	0,07	0,13	0,12	0,32
16	0,33	0,33	0,33	0,08	0,14	0,09	0,31

С целью определения вымывания ионов РЗЭ атмосферными осадками в геохимических барьерах проводилась обработка цеолитового туфа, содержащего лантан в количестве 5 мг/г, дистиллированной водой в течение 6 ч (рис. 2). Максимальная десорбция ионов лантана из фазы цеолитового туфа не превышает 0,1 % от общего содержания, что свидетельствует о прочной связи ионов лантана с матрицей сорбента.

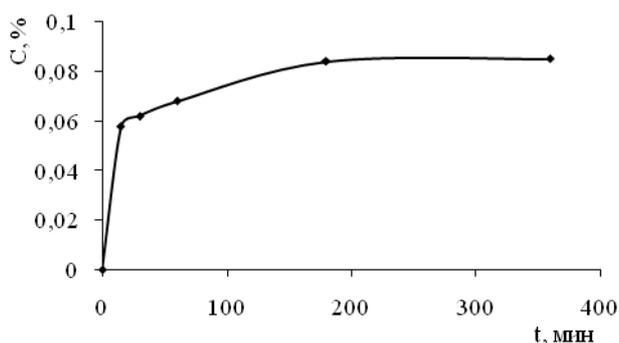


Рисунок 2. Десорбция ионов лантана из фазы цеолитового туфа

Изучена сорбция на туфе смеси РЗЭ из техногенных вод Хиагдинского уран-скандий-редкоземельного месторождения. Техногенная вода представляла собой сернокислотный раствор (рН=5) из наблюдательной скважины, обеспечивающей контроль и оценку состояния подземных вод. Концентрация РЗЭ в смеси составляла 0,51 мг/л, что превышает ПДК по церию в 10 раз или по лантану в 50 раз. При пропускании 1 л техногенной воды через колонку с клиноптилолитовым туфом извлечено церий – 0,27 мг/л, лантана – 0,13 мг/л, иттрия – 0,10 мг/л, иттербия – 0,05 мг/л. Сумма извлеченных РЗЭ составила 0,51 мг, что соответствует их полному поглощению туфом.

Таким образом, клиноптилолитовый туф проявляет селективность к ионам редкоземельных элементов, которая находится в линейной зависимости от их ионного радиуса. В смешанных модельных растворах парные и тройные взаимодействия между редкоземельными элементами способствуют повышению степени их извлечения. Высокая селективность туфа к ионам РЗЭ, а также низкая их десорбируемость из фазы сорбента могут быть использованы для создания геохимического барьера.

#### Список литературы

1. Брежнева Н. Е. Изучение ионообменных свойств цеолитов по отношению к радиоактивным редкоземельным элементам // Радиохимия. - 1971. - № 13. - С. 411-416.

2. Зонхоева Э.Л., Астахов Н.Е., Бартанова С.В., Дампилова Б.В. Сорбция урана на природных цеолитсодержащих туфах // Новые технологии добычи и переработки природного сырья в условиях экологических ограничений: материалы всероссийской науч.-практ. конф. с международным участием (Улан-Удэ, 26-30 июля 2004г.). - Улан-Удэ, 2004. - С. 37-39.
3. Максимович Н. Г., Хайрулина Е. А. Геохимические барьеры и охрана окружающей среды: учеб. пособие. - Пермь: Перм. гос. ун-т., 2011. - 248 с.
4. Месторождения Забайкалья: в 2 кн. - М.: Геоинформмарк, 1995. - С. 234-239.
5. Рыбальский Н. Г. Экологические аспекты экспертизы изобретений: справочник эксперта и изобретателя. - М.: ВНИИПИ, 1989. - Ч. 1. - С. 139.
6. Тайсаев Т. Т. Биогеохимическая индикация таежно-мерзлотных ландшафтов урановорудных полей Витимского плоскогорья // Проблемы поисковой и экологической геохимии Сибири: материалы науч. конф., посвящ. 100-лет. проф. Томского политехн. ун-та П. А. Удодова (Томск, 25-30 окт. 2003 г.). - Томск, 2003. - С. 202-206.

Рецензенты:

Базарова Ж.Г., д.х.н., профессор, зав. лабораторией оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Удэ.

Хахинов В.В., д.х.н., профессор, зав. кафедрой органической химии, Бурятский государственный университет Министерства образования РФ, г. Улан-Удэ.