

Екологічна геохімія

УДК 546.34:549.6

Сорбция-десорбция лития глинистыми минералами (экспериментальные исследования)

Жук Е.А., Слободенюк Т.Н., Жовинский Э.Я., Крюченко Н.О.
Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеново НАН Украины, Киев, Украина

Исследованы процессы сорбции-десорбции лития глинистыми минералами и почвами.

Вступление. Исследования последних лет показали высокую эффективность использования солевых ореолов химических элементов, в том числе лития, при поисках полезных ископаемых и выявлении территорий экологического риска. Однако, определение происхождения солевых ореолов лития требует установления физико-химических условий их образования, и, в первую очередь, изучения сорбции и десорбции его различными типами почв и поверхностных отложений. Так как эти процессы зависят от минерального состава почв (и особенно наличия глинистых минералов, как основных сорбентов), целью исследований было изучение процессов кинетики сорбции и десорбции лития глинистыми минералами и почвами.

При проведении литогеохимических работ установлено, что рН почвенных и осадочных отложений находится в пределах 3–10, в этих условиях основной формой миграции лития является Li^+ [6].

Явления сорбции-десорбции катионов глинистыми минералами обусловлено ионным обменом катионов солевого или кислотного раствора на катионы, содержащиеся во внутренних или наружных слоях глинистого минерала [3, 5].

Для изучения поглощающей способности почв (минералов) применяются многие понятия и закономерности коллоидной химии. Основы изучения заложены К.К. Гедройцем – изучение поглотительной способности почв, и Н.И. Горбуновым – изучение высокодисперсных минералов [4]. К.К. Гедройц выделял 5 видов поглотительной способности – механическую, физическую, химическую, физико-химическую и биологическую [2]. Наибольшее практическое значение для характеристики процесса десорбции имеет физико-химическая или обменная поглощающая способность [5].

Объекты исследования – глинистые минералы (монтмориллонит, сапонит, палыгорскит, каолинит) и почва (чернозем типичный малогумусный среднесуглинистый).

Способность минералов глин к обменному поглощению катионов обусловлена их отрицательным зарядом. Глинистые минералы, способные к обменному поглощению катионов – это преимущественно минералы групп каолинита, монтмориллонита и гидрослюд. От формулы алюмосиликата, строения и способности его слоев разбухать зависит как емкость поглощения минералов, так и способность к необменной фиксации катионов.

Каолинит $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – двуслойный диоктаэдрический (1 : 1) алюмосиликат. Асимметричные слои скреплены водородными связями. Каждый слой образован сеткой из атомов алюминия и гидроксильных групп, слитой воедино с сетью из атомов кремния и кислорода. Особенностью химического состава каолинита является соотношение $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$, равное 2. Емкость поглощения каолинита составляет 3–9 мг-экв на 100 г. Фракция 0,001 мм

также характеризуется небольшой емкостью поглощения – 20 мг-экв на 100 г. У минералов каолиновой группы взаимодействие с раствором и обменное поглощение катионов происходят только на внешней поверхности микрокристаллических частиц. Каолинит практически не содержит щелочей и почти не набухает.

Каолинит образуется при выветривании гранитов, гранодиоритов, гнейсов и других пород. Важным условием образования каолинита является десиликация, т.е. вымывание кремнезема из породы. В почвах каолинит встречается в небольшом количестве, за исключением латеритов и красноземов, где он часто преобладает [4].

Пальгорскит представляет собой водный алюмосиликат магния, приблизительная химическая формула – $Mg_5H_2[Si_8O_{22}](H_2O)_6 \cdot 2(H_2O)$ [4]. Он образуется при выветривании горных пород, богатых магнием. По кристаллической структуре это промежуточный тип между ленточными и слоистыми силикатами. Агрегаты пальгорскита имеют спутанноволокнистое и кожистое строение, встречаются в виде корок. Кристаллы пальгорскита моноклинной системы имеют вид тонких волокон белого, светло-серого, иногда розоватого или желтоватого цвета. Решетка ненабухающая.

Встречается в осадочных породах в виде гнёзд, тонких прослоев и редко — отдельных больших скоплений. Вода в пальгорските связана в основном активными электроотрицательными центрами (группами OH, атомами кислорода) и обменными ионами, расположенными на поверхности каналов кристаллов [8].

Минералы монтмориллонитовой группы широко распространены в почвах, глинах, морских осадках, взвесах рек, где они встречаются вместе со слюдами, гидрослюдами, кварцем и др. Только в латеритных и красноземных почвах монтмориллонита мало или совсем нет [4]. В черноземах монтмориллонит преобладает, но часто находится в сростках с гидрослюдами. Монтмориллонитовые глины образуются из слюды, полевых шпатов, вулканического стекла, туфа.

"Идеальная" формула монтмориллонита (без замещений) $2Al_2[Si_4O_{10}](OH) \cdot 2H_2O$. Монтмориллонит – трехслойный алюмосиликат, $SiO_2 : Al_2O_3 = 4$ [4], соотношение между тетра- и октаэдрическими слоями 2 : 1, т.е. на два тетраэдрических кремнекислотных слоя приходится один алюмо-кислородно-гидроксильный октаэдрический.

В монтмориллоните содержится около 4 % MgO, а также разные поглощенные (обменные и необменные) катионы. Основой кристаллохимической структуры минералов монтмориллонитовой группы служат кремнекислородный тетраэдр и алюмогидроксильный октаэдр, образующие трехслойные пакеты, соединенные между собой катионами K, Mg, Ca, H_2O [8].

Часть Si в тетраэдрах замещена Al, часть Al в октаэдрах замещена Fe и Mg. Отношение SiO_2 / Al_2O_3 сильно варьирует.

Изоморфные замещения в тетраэдрах и октаэдрах минералов приводят к возникновению избыточного заряда, например, в монтмориллоните при замещении в октаэдрической сетке трехвалентного алюминия на магний. Причем этот магний не является обменным. Кремний тетраэдров может частично замещаться алюминием и железом, а в октаэдры могут входить разные атомы: алюминий, магний и др. Большое пространство между слоями позволяет проникать в них обменным основаниям, при сближении слоев возможна необменная фиксация катионов [1, 8].

Монтмориллонитовые глины обладают свойством набухать благодаря большому количеству воды, которая размещается между слоями. Решетка монтмориллонита подвижна. При набухании происходит расширение кристаллической решетки в направлении, перпендикулярном силикатным слоям. Гидрофильность монтмориллонита обусловлена еще и высокой дисперсностью. Содержание фракции < 0,001мм достигает 60–80 % и более. Емкость поглощения составляет 80–120 мг-экв на 100 г [4].

К монтмориллонитовой группе минералов относят сапонит – магниевую разновидность монтмориллонита: $(Ca,Na)Mg_3(OH)_2[Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$ [4]. Сапонит – триоктаэдрический минерал (2 : 1) – в октаэдрическом слое алюминий замещен магнием.

При взаимодействии с растворами солей в межпакетных промежутках кристаллической решетки происходит обмен, чем объясняется значительно более высокая поглотительная

способность минералов монтмориллонитовой группы. Последние оказывают большое влияние на физико-химические свойства почв и их плодородие. В сочетании с органическими веществами типа гуминовых кислот монтмориллонитовые глины образуют водостойчивые агрегаты. При малом же содержании гуминовых кислот монтмориллонит оказывает на почву отрицательное действие: почва от воды набухает, а при высыхании растрескивается [1].

Разный минеральный состав почв обусловлен почвообразующей породой, возрастом почвы и условиями выветривания первичных минералов. В почвенных частицах крупнее 0,001–0,002 мм преобладают первичные минералы-полевые шпаты, слюды, хлориты, амфиболы, пироксены и кварц. В составе ила (менее 0,001 мм) преобладают глинистые минералы. В черноземах в составе илистой фракции 50–60 % составляют гидрослюды, несколько меньше минералов с расширяющейся решеткой (30–40 %) и каолинита (менее 10 %) [4, 7].

Методика выполнения измерений. Измерение массовой концентрации Li в растворе было проведено на анализаторе жидкости пламенно-фотометрическом ПАЖ-2 в соответствии с методом эмиссионной пламенной фотометрии по градуировочным стандартам в аттестованной химико-аналитической лаборатории Института геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеново НАН Украины. Определение осуществлено по методикам выполнения измерений, разработанным и аттестованными в соответствии с ГОСТ 8.010-72. Для пробоподготовки использовали технические весы лабораторные ВЛТК-500г, встряхиватель 357, фильтр "белая лента" складчатый, сито с отверстиями 1 мм.

Экспериментальные работы. Для решения поставленной задачи было проведено 6 опытов: десорбция Li из природных глинистых минералов; сорбция каолинитом Li из растворов Li_2SO_4 (5 и 10 мг/л Li); десорбция природного Li из монтмориллонита 0,01 н раствором HCl; сорбция Li сапонитом из раствора Li_2SO_4 с концентрацией Li 5 мг/л; десорбция Li из сапонита раствором 0,05 н HCl; десорбция природного Li из почвы 1 н и 0,05 н растворами HCl.

Опыт 1. Изучение процессов десорбции Li из природных глинистых минералов. Были исследованы процессы десорбции в природных глинистых минералах: каолините, монтмориллоните, сапоните, палыгорските.

Для проведения эксперимента была проведена пробоподготовка: состоящая из просеивания образцов через сито с диаметром отверстия 1 мм, отбора навески по 2 г каждого минерала и помещения их в стаканы.

Навески минералов заливали двумя видами экстрагентов в объеме 10 мл: 1 – дистиллированная вода; 2 – 1 н HCl. Стаканы взбалтывали на встряхивателе 1 час, содержимое их фильтровали. В полученном фильтрате определяли массовую концентрацию Li с помощью метода пламенной фотометрии.

В результате измерений получили следующие данные: минералы монтмориллонитовой группы изучаемых образцов (монтмориллонит и сапонит) характеризуются более высокой десорбцией Li раствором 1 н HCl (0,02 мг/г). В дистиллированной воде максимальный выход Li дает палыгорскит (0,0017 мг/г).

При проведении сравнительной характеристики извлечения лития двумя экстрагентами (дистиллированной водой и 1н HCl) получаем, что из четырех минералов максимальный выход Li в первый экстрагент (рис. 1, а) отмечен для палыгорскита, минимальный для каолинита. Для второго экстрагента (рис. 1, б) максимальный выход Li отмечен для сапонита, минимальный – также для каолинита.

Опыт 2. Изучение процесса сорбции Li каолинитом из растворов Li_2SO_4 5 и 10 мг/л. Опыт состоял в измерении сорбированного каолинитом количества лития через 5, 10, 30, 60, 180, 300 минут. Пробоподготовка проведена также, как и для опыта 1, изменен только вес навески. Для опыта взяли 6 навесок по 4 г каолинита, поместили в круглые колбы, в каждую колбу добавили по 20 мл раствора Li_2SO_4 с концентрацией Li 5 мг/л. Соотношение твердая фаза – раствор 1 : 5 было выбрано для получения более плавной кривой сорбции. Колбы, закрытые крышками, взбалтывали на встряхивателе на протяжении указанного выше времени. Время фильтрования учитывали в общем времени контакта твердой и жидкой фаз.

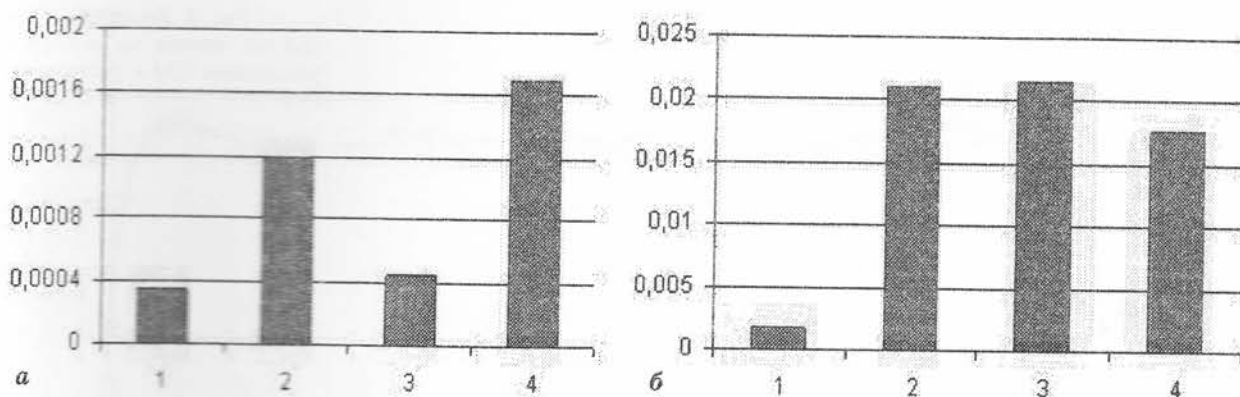


Рис. 1. Десорбция Li из природных глинистых минералов. 1 - каолинит, 2 - монтмориллонит, 3 - сапонит, 4 - иллит. Экстрагенты: а - H₂O, б - 1 н HCl

Первую колбу взболтали вручную 30 с до равномерного смачивания пробы раствором. Затем весь осадок перенесли на фильтр "белая лента" складчатый, время фильтрования составило 4,5 мин. Таким образом время взаимодействия каолинита с раствором составило 5 мин.

Вторую колбу взболтали на встряхивателе 5 мин, весь осадок перенесли на фильтр, отфильтровали в течение 5 мин. Время контакта твердой и жидкой фаз составило 10 мин.

По такой же схеме были получены вытяжки из образцов 3-6, с разной продолжительностью контакта твердой и жидкой фаз. Для данных образцов время контакта составило соответственно 30, 60, 180, 300 мин.

Аналогично проведены исследования сорбции Li каолинитом из раствора Li₂SO₄ с концентрацией Li 10 мг/л.

В полученных фильтратах и в 2-х начальных растворах Li₂SO₄ с концентрацией Li 5 и 10 мг/л определяли массовую концентрацию Li с помощью метода пламенной фотометрии.

По разности между значениями концентрации Li в начальных растворах и концентрациями в полученных фильтратах определили, сколько мг Li было поглощено каолинитом в пересчете на 1 г. По результатам опытов построены графики сорбции Li (рис. 2).

При сорбции Li из раствора Li₂SO₄ с концентрацией Li 5 мг/л и 10 мг/л максимальное количество Li было сорбировано каолинитом в течение 30 мин (в первом случае - 0,0035 мг/г, во втором - 0,0055 мг/г), после происходило постепенное установление равновесия.

Опыт 3. Изучение процесса десорбции Li из природного монтмориллонита 0,01н раствором HCl. Пробоподготовка - аналогично первому опыту. Измерения проводили в 10 интервалах времени, мин: 0,5; 5; 10; 20; 30; 60; 120; 240; 300; 480 мин. 10 навесок по 2 г минерала поместили в колбы, после чего добавили по 10 мл 0,01н HCl (соотношение твердой и жидкой

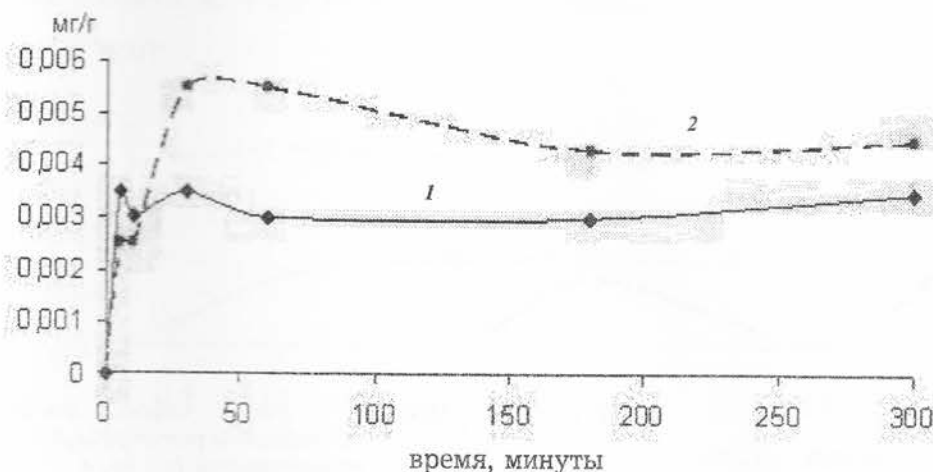


Рис. 2. Сорбция каолинитом лития из растворов Li₂SO₄. Концентрация Li, мг/л: 1 - Li - 5, 2 - Li - 10

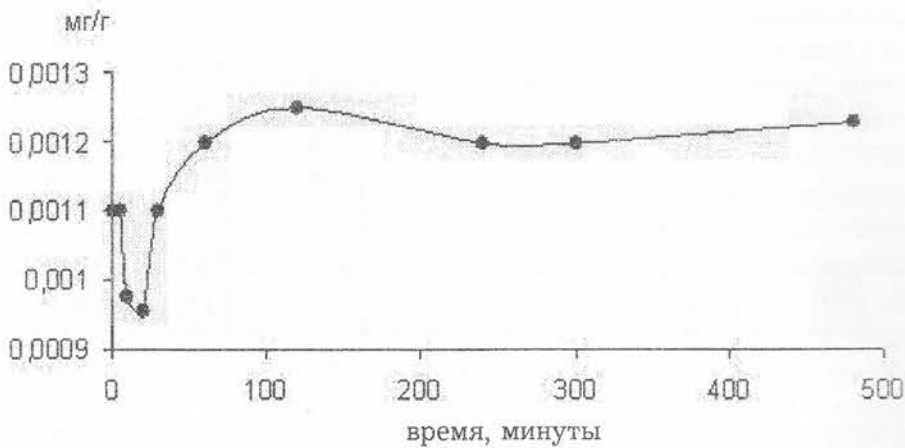


Рис. 3. Десорбция природного лития из монтмориллонита 0,01 н раствором HCl

фаз 1 : 5). Взбалтывали и фильтровали соответственно заявленному времени, аналогично опыту 2, после чего в фильтрах определяли массовую концентрацию Li с помощью метода пламенной фотометрии. Количество десорбированного монтмориллонитом Li пересчитали в миллиграммах на грамм. На рис. 3 представлен график кинетики десорбции Li из природного монтмориллонита.

Максимальная десорбция Li из монтмориллонита отмечена через 120 мин (0,00125 мг/г), после чего еще длительное время идет процесс установления равновесия. В первые 30 мин отмечены значительные колебания количества десорбированного Li в растворе.

Опыт 4. Изучение процессов сорбции Li сапонитом из раствора Li_2SO_4 с концентрацией Li 5 мг/л. Брали 14 навесок сапонита (пробоподготовка аналогично первому опыту). В каждую колбу прилили по 10 мл раствора Li_2SO_4 с концентрацией 5 мг/л, взбалтывали и фильтровали. Время контакта раствора и образца составляло, в мин: 0,5; 5; 10; 30; 60; 120; 180; 300; 360. По разности между значениями начальной концентрации Li и концентрации его в фильтрах подсчитали количество сорбированного сапонитом Li (в мг/г). Результаты измерений представлены на рис. 4.

В результате исследований сорбции Li сапонитом максимальное поглощение Li отмечено через 10 мин и составило 0,0139 мг/г; в течение следующих 170 мин наблюдалось уменьшение сорбции Li и на 180-й минуте оно составило 0,0095 мг/г.

Опыт 5. Изучение процессов десорбции Li из сапонита раствором 0,05н HCl (после сорбции из раствора Li_2SO_4 с концентрацией Li 5 мг/л). Для опыта использованы образцы сапонита, подготовленные таким образом: контакт сапонита и раствора Li_2SO_4 с концентрацией

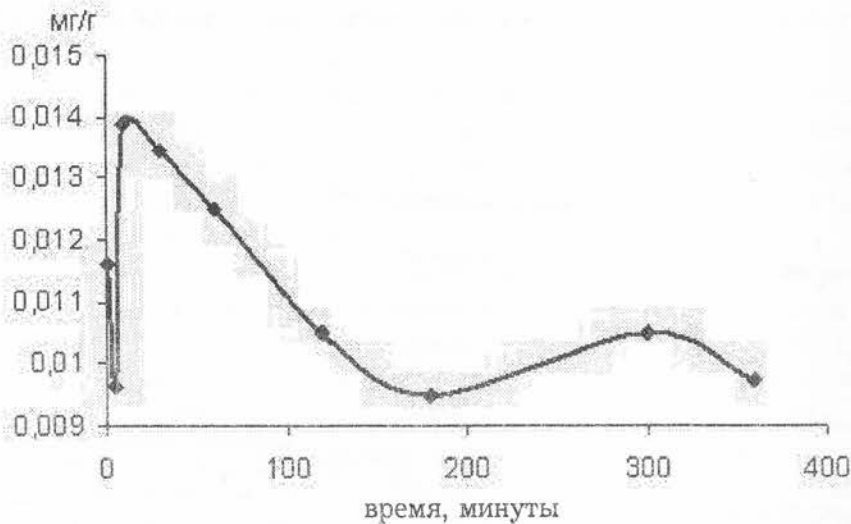


Рис. 4. Сорбция лития сапонитом из раствора Li_2SO_4 с концентрацией Li 5 мг/л

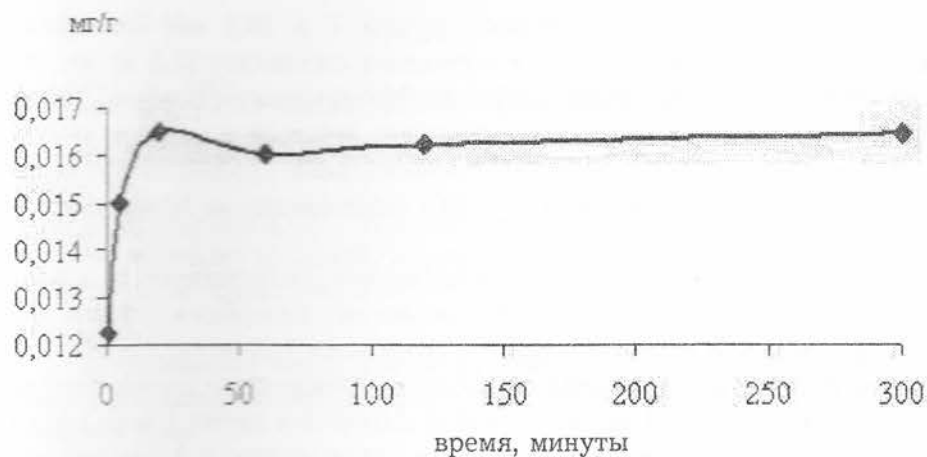


Рис. 5. Десорбция лития из сапонита 0,05 н раствором HCl

Li 5 мг/л составил 360 мин., затем образцы были промыты дистиллированной водой в объеме 50 мл и высушены до воздушно-сухого состояния.

С целью изучения десорбции Li из сапонита подготовленные образцы минерала после взвешивания и перенесения в колбы, заливали 0,05 н раствором HCl в соотношении жидкая фаза : твердая фаза как 5 : 1, взбалтывали заданные промежутки времени и отфильтровывали. Общее время контакта раствора и сапонита составило 0,5; 5; 20; 60; 180 и 600 мин. Затем проводили измерения концентрации Li в фильтратах. Количество десорбированного из сапонита Li было вычислено в мг/г. График кинетики десорбции Li представлен на рис. 5. Максимальная десорбция Li из сапонита в раствор происходит через 20 мин (0,0165 мг/г), после чего устанавливается относительное равновесие.

Опыт 6. Изучение процессов десорбции Li из чернозема типичного малогумусного среднесуглинистого растворами 0,05 н и 1 н HCl. Для осуществления опыта проведена такая пробоподготовка образца почвы: высушивание до воздушно-сухого состояния, просеивание через сито с диаметром отверстия 1 мм, квартование, отбор навески 2 г. Навески были помещены в стаканы, половина навесок (8 шт.) залита 20 мл раствора 0,05 н HCl, другая — раствором 1 н HCl. После встряхивания и отфильтровывания время контакта почвы с раствором составило, мин.: 0,5; 1; 5; 10; 20; 30. Были проведены замеры концентрации Li в фильтратах, значения пересчитаны в мг/г. Результаты измерений представлены на рис. 6.

Максимальная десорбция Li 1 н раствором HCl происходит на первой минуте, а в случае применения 0,05 н HCl — через 5 мин, после чего устанавливается равновесие.

Выводы. Монтмориллонитовые глины обладают наибольшей сорбционной способностью к литию благодаря большому количеству воды, которая может размещаться между слоями, и подвижной кристаллической решетке, создающей условия для обмена катионов не только на поверхности, но и внутри микрокристаллических частиц, в межпакетных промежутках.

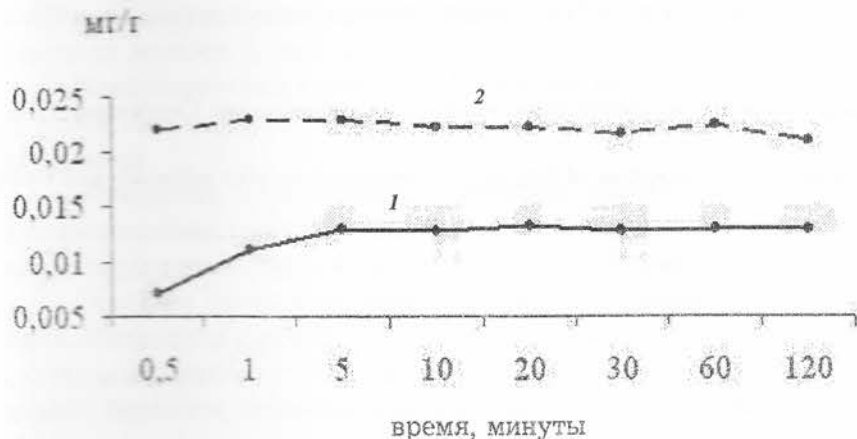


Рис. 6. Десорбция природного лития из почвы. Экстрагенты: 1 — 0,05 н HCl; 2 — 1 н HCl

При десорбции из минералов монтмориллонитовой группы 1 н HCl мы наблюдали наибольший выход лития. Выход его из сапонита в этот экстрагент составляет 21,5 мг/кг, что соответствует 13,4 % от общего количества лития в образце. Максимальная сорбция лития сапонитом из раствора Li_2SO_4 с концентрацией Li 5 мг/л отмечена через 10 мин после начала контакта минерала с раствором и составила 13,9 мг/кг. Максимальная десорбция лития из образца сапонита после насыщения литием (опыт 4) 0,05 н HCl наблюдается на 20-й минуте и составляет 16,5 мг/кг.

Для монтмориллонита выход лития в 1 н HCl – 21,0 мг/кг, что соответствует 10,5 % от общего количества лития в монтмориллоните. Максимальная десорбция лития из монтмориллонита 0,01 н HCl наблюдается на 120-й минуте и составляет 1,25 мг/кг.

Каолиниту свойственна наименьшая сорбционная способность относительно лития, так как емкость поглощения минерала небольшая (3–9 мг-экв на 100 г). Десорбция лития 1 н HCl этим минералом по сравнению с остальными изучаемыми минералами наименьшая – 1,7 мг/кг, что составляет 3,4 % от общего содержания лития в образце. Максимальная сорбция каолинитом лития из растворов Li_2SO_4 с концентрацией Li 5 мг/л и 10 мг/л отмечена на 30-й минуте и для раствора с концентрацией Li 5 мг/л составила 3,5 мг/кг, а с концентрацией 10 мг/л – 5,5 мг/кг.

Для палыгорскита десорбция лития 1 н HCl составляет 17,6 мг/кг, что соответствует 7,7 % от общего количества лития в минерале.

Из вышеизложенного следует, что при проведении геохимических поисков полезных ископаемых по солевым ореолам лития надо учитывать компонентный состав глинистых минералов почв и кинетику процессов сорбции и десорбции. Так, черноземы, для которых характерно содержание монтмориллонитовых минералов, будут десорбировать больше лития, чем красноземы, для которых характерно содержание каолинита.

Максимальная десорбция лития из чернозема 1 н HCl происходит на первой минуте и составляет 23 мг/кг, а в случае применения 0,05 н HCl на 5-й минуте (13 мг/кг), равновесие наступает после 10-й минуты.

При изучении вторичных солевых ореолов лития на территориях с преимущественным распространением черноземов достаточным временем экстрагирования лития будет 10 мин, а рекомендуемым экстрагентом – 1 н HCl.

1. *Агрохимия* / ред. П.М. Смирнов, А.В. Петербургский. – М. : Колос, 1975. – 512 с.
2. *Гедройц К.К.* Учение о поглотительной способности почв. – Изд-е 4. – М., 1933. – 207 с.
3. *Глинка Н.Л.* Общая химия. – М.-Л. : Химия, 1964. – 686 с.
4. *Горбунов Н.И.* Высокодисперсный минералы и методы их изучения. М. : Изд-во АН СССР, 1963. – 301 с.
5. *Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.* Равновесие и кинетика ионного обмена. – Л. : Химия, 1970. – 336 с.
6. *Крюченко Н.О.* Геохімічні пошуки за вторинними сольовими ореолами на території Українського щита / Н.О. Крюченко // Пошукова та екологічна геохімія. – 2007. – № 2 (7). – С. 3–60.
7. *Добровольский В.В.* География почв с основами почвоведения. – М. : Просвещение, 1976. – 287 с.
8. *Соколов В.Н.* Микромир глинистых пород // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – № 3. – С. 56–64.

РЕЗЮМЕ. Досліджено процеси сорбції-десорбції літію глинистими мінералами і ґрунтами.

SUMMARY. The processes of sorption-desorption of lithium are explored by clay minerals and soils.