

СОРБЦИЯ ИОНОВ Sr(II) ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОМ В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2023 г. А. А. Иошин, И. В. Волков, Е. В. Поляков*

*Институт химии твердого тела УрО РАН,
620108, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91*

**e-mail: polyakov@ihim.uran.ru*

Поступила в редакцию 13.07.2023, после доработки 14.08.2023, принята к публикации 21.08.2023

Исследовано сорбционное поведение микроконцентраций Sr(II) по отношению к β -Ca₃(PO₄)₂ (ТСП) в зависимости от концентрации катиона, pH и концентраций гуминовых кислот (ГК) в растворе. Термодинамический анализ растворимости ТСП (1) выполнен с учётом образования Ca(OH)₂ (2), Ca(H₂PO₄)₂ (3), CaHPO₄·2H₂O (4), Ca₅(PO₄)₃OH – гидрок시아патита (5) и Ca₂P₂O₇ (6). Показано, что в зависимости от pH раствора основными равновесными с раствором являются фазы (4) и (5). Данные рентгенофазового анализа, КР-спектроскопии и ЯМР на ядрах ³¹P образцов ТСП после контакта с раствором 0.01 моль/л NaNO₃ около 10 сут показали присутствие только фазы (1). Растворимость фазы (1) по ионам Ca²⁺, PO₄³⁻ и стехиометрическое отношение (Ca/P) в растворах в зависимости от pH соответствует присутствию фаз (4) или (5). Модель поверхностного комплексообразования в генриевской области адекватно описывает механизм сорбции Sr(II) поверхностной фазой (5) на частицах ТСП в виде комплекса SrHPO₄⁰. Образование гуматного комплекса Sr(II) в растворе не влияет на K_d(Sr) в диапазоне концентраций ГК 0–150 мг/л из-за конкурентного влияния гидрофосфат-ионов на закомплексованность стронция.

Ключевые слова: трикальцийфосфат, сорбент, ионы стронция, сорбция, гуминовые кислоты.

DOI: 10.31857/S0033831123060072, **EDN:** NZEUIB

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты кальция находят широкое применение в биологии, геохимии, агрохимии, промышленности, медицине, ядерных технологиях. Функции и области применения фосфатов кальция определяются их структурой, составом, стабильностью и растворимостью отдельных фаз. Эти свойства подробно обсуждаются в многочисленных междисциплинарных исследованиях [1–5].

Возрастание роли атомной энергетики в производстве энергоносителей требует постоянного совершенствования технологических возможностей предотвращения нештатных ситуаций на предприятиях ядерно-топливного цикла. Среди них особая роль принадлежит поиску новых, более эффективных и экономически доступных принципов и технологий дезактивации жидких (ЖРО) и твердых (ТРО) радиоактивных отходов [6, 7]. Переход к перспективным экологически приемлемым и экономичным технологиям дезактивации требует де-

шевых сорбентов, производимых в промышленных масштабах. Современные отечественные возможности промышленного производства специализированных сорбентов, выпускаемых российскими предприятиями для очистки ЖРО низкого и среднего уровня активности, весьма немногочисленны и касаются в основном оксидов, фосфатов титана, циркония, цианоферратов [8, 9].

Дезактивация почв и земель сельскохозяйственного назначения сорбционными методами представляет существенно более сложную радиохимическую задачу [10], учитывая масштабы произошедших в прошлом аварий в мире. Если технологические решения по дезактивации почв от радионуклидов цезия активно обсуждаются [11–13], сорбционные методы выделения радионуклидов ⁹⁰Sr требуют дальнейшего поиска селективных сорбентов [8, 10, 14, 15], методов их применения для дезактивации суспензий [16]. Известные подходы к дезактивации почв основываются на механических, сорбционных, электрохимических, фито-сорбцион-

ных способах удаления радионуклидов [8, 12, 13, 17–20, 21]. Инженерная реализация таких способов не всегда чётко формулируется, но представляет собой разновидности техники создания сорбционно-геохимического барьера на пути миграции ^{90}Sr . Потенциально пригодными для дезактивации могут быть материалы группы труднорастворимых фосфатов кальция, выпускаемые в промышленных масштабах [1, 22]. Среди них вызывает интерес трикальцийфосфат $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ТСР, фосфоритная мука) – труднорастворимое в воде соединение, которое применяют в качестве удобрения для кислых почв [4, 5, 23]. Преимуществом ТСР является существование его крупнотоннажного производства для предприятий сельского хозяйства и пищевой промышленности. Установлен ряд особенностей, характеризующих химические превращения ТСР при его взаимодействии с водными растворами [3, 24–26].

В системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$ выделяют одиннадцать фосфатов кальция с различной стехиометрией и растворимостью [25]. Нами рассмотрена возможность совместного присутствия в водном растворе следующих фаз, химически связанных с трикальцийфосфатом: гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (calcium hydroxide, СН), трикальцийфосфат $\alpha,\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (tricalcium phosphate, ТСР), однозамещенный фосфат безводный $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (monocalcium phosphate anhydrous, МСРА), двузамещенный фосфат дигидрат $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dibasic calcium phosphate dihydrate, DCPD), гидроксиапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hydroxyapatite, ОНАр) и пирофосфат кальция $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (dicalcium pyrophosphate, DСРР).

Термодинамический анализ растворимости ТСР (1) проведён в данной работе с учётом образования СН (2), МСРА (3), DCPD (4), ОНАр (5) и DСРР (6).

По химической устойчивости и растворимости в водных растворах ТСР занимает промежуточное положение между гидроксиапатитами и другими фосфатами кальция [25].

Гуминовые кислоты (ГК), составляющие важнейший компонент органического вещества почв и торфов, реагируют с соединениями кальция и стронция, образуя комплексы [27–29], и могут влиять на ход сорбции Sr(II) фосфатами кальция. Од-

нако экспериментальных сведений о влиянии ГК на растворимость труднорастворимых природных солей кальция крайне мало. Так, установлено, что при pH 8–9 и концентрации ГК 5–10 мг/л растворимость гипса снижается по сравнению с водным раствором без ГК из-за образования новых минеральных фаз [30]. ГК также замедляют кинетику растворения CaCO_3 при pH > 4 [2]. В литературе нами не найдено количественных данных о влиянии гуминовых кислот на физико-химическое поведение фосфатов кальция, включая ТСР в водных растворах.

Целью данной работы являлось совместное исследование растворимости и сорбционного поведения ТСР по отношению к Sr(II) на уровне микроконцентраций для оценки возможности использования ТСР в качестве сорбента, способного локализовать загрязнение почв радионуклидами Sr(II) на фоне высокой конкуренции других щелочноземельных катионов и присутствия растворов гуминовых кислот.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Моделирование

Моделирование растворимости ТСР проводили с помощью программы HSC Chemistry и MathCad с учётом всех вероятных ионных частиц Ca(II) и известных фаз фосфатов кальция.

Для анализа по программе HSC Chemistry выбрали условия совместного существования фаз фосфатов кальция с участием 32 зависимых компонентов в сосуществующих фазах. Газовая фаза: $\text{N}_2(\text{g})$, $\text{O}_2(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$; водная фаза: $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{PO}_4(-3\text{a})$, $\text{H}_2\text{PO}_4(-\text{a})$, $\text{HPO}_4(-2\text{a})$, $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{a})$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{ia})$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2(\text{ia})$, $\text{CaOH}(+\text{a})$, $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{ia})$, $\text{CaHPO}_4(\text{ia})$, $\text{OH}(-\text{a})$, $\text{HP}_2\text{O}_7(-3\text{a})$, $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7(-2\text{a})$, $\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7(-\text{a})$, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7(\text{a})$, $\text{Na}(+\text{a})$, $\text{NO}_3(-\text{a})$, $\text{P}_2\text{O}_7(-4\text{a})$, $\text{H}(+\text{a})$, $\text{Ca}(+2\text{a})$, твёрдые фазы: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Формулы веществ приведены так, как записаны в тексте программы. Условия анализа устойчивости фаз в подпрограмме HSC Chemistry 8 Gem, состояли в том, что для заданного начального количества фазы ТСР в водном растворе проводили расчёт равновесного состава раствора электролита (NaNO_3) программ-

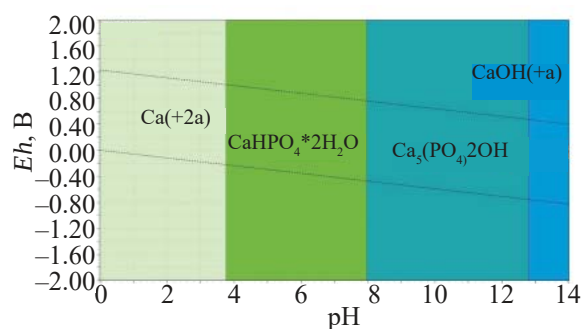


Рис. 1. Равновесное соотношение фаз при помещении ТСП в водный раствор в зависимости от pH по данным моделирования с использованием программ HSC Chemistry 8. Концентрация ТСП 1 ммоль/кг, температура 25°C.

ным способом, задавая переменную концентрацию H^+ при постоянной концентрации OH^- -ионов в растворе или меняя концентрацию OH^- -ионов в растворе при заданной концентрации протонов. Такая процедура была эквивалентна кислотно-основному «титрованию» смеси фаз за счёт изменения концентрации протонов и гидроксильных ионов при постоянном объёме водной фазы и давлении. Раствор электролита рассматривали как идеальный раствор катионов, анионов и молекул с единичными коэффициентами активности. Расчёт конгруэнтной растворимости (S) труднорастворимых фосфатов по программе MathCad 14 выполняли в соответствии с записью закона действующих масс для каждого соединения и стехиометрии для электронейтральной смеси ионов в идеальном растворе электролита. Полученные по результатам расчёта данные срав-

нивали с результатами моделирования растворимости 32-компонентной системы по программе HSC Chemistry, Eh -pH в координатах диаграммы Пурбэ. Пример полученных с помощью расчётных подпрограмм результатов показан на рис. 1, 2.

Эксперименты

В качестве объекта исследования использовали β - $Ca_3(PO_4)_2$ производства Sigma-Aldrich ($\geq 95\%$ основного вещества, фазовая примесь – DCPD). Растворы гуминовой кислоты (Sigma-Aldrich) заданной концентрации готовили из раствора 0.5 г/л в 0.1 М NaOH (квалификация х.ч.). Для создания ионной силы использовали $NaNO_3$ (квалификация х.ч.). Для определения массовой концентрации Sr(II) использовали ГСО 7145-95, Ca(II) – ГСО 7682-99, фосфора – ГСО 7241-96. Массовую концентрацию Ca(II), P(V) в электролите определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на приборе Optima 8000 (Perkin Elmer). Концентрацию Sr(II) определяли масс-спектрометрически (Elan 9000, Perkin Elmer). Контроль pH осуществляли с помощью pH-метра И-160.

Спектры комбинационного рассеяния образцов измеряли при комнатной температуре с помощью микроскопа-спектрометра InVia Reflex (Renishaw). Мощность лазера $P = 10$ мВт, длина волны $\lambda = 532$ нм. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском автодифрактометре XRD 7000

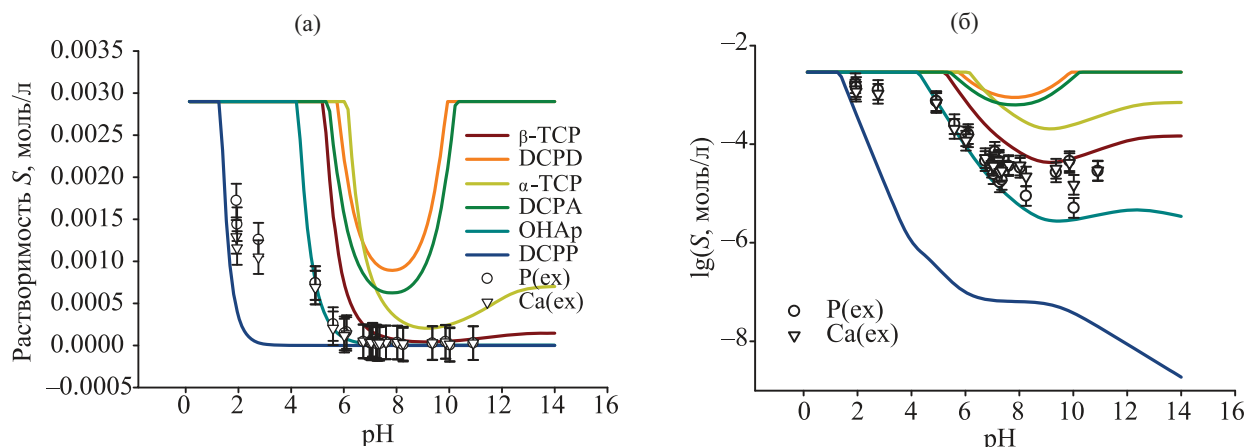


Рис. 2. Результаты расчёта растворимости (S) индивидуальных Ca-фосфатных фаз по фосфат-ионам (моль/л) в зависимости от pH, полученные с помощью программы MathCad. Линейная (а) и логарифмическая (б) шкалы S . Растворимость рассчитывали по данным ПР отдельных фаз [3, 25]. Точки – экспериментальная растворимость S , найденная по ионам Ca(II) и P(V) в нескольких сериях экспериментов, моль/л. На логарифмической шкале растворимости черные и белые кружки – расчётные величины растворимости гидроксиапатита стронция (OHAp_Sr) и дистронцийфосфата дигидрата (DSrDH), [40].

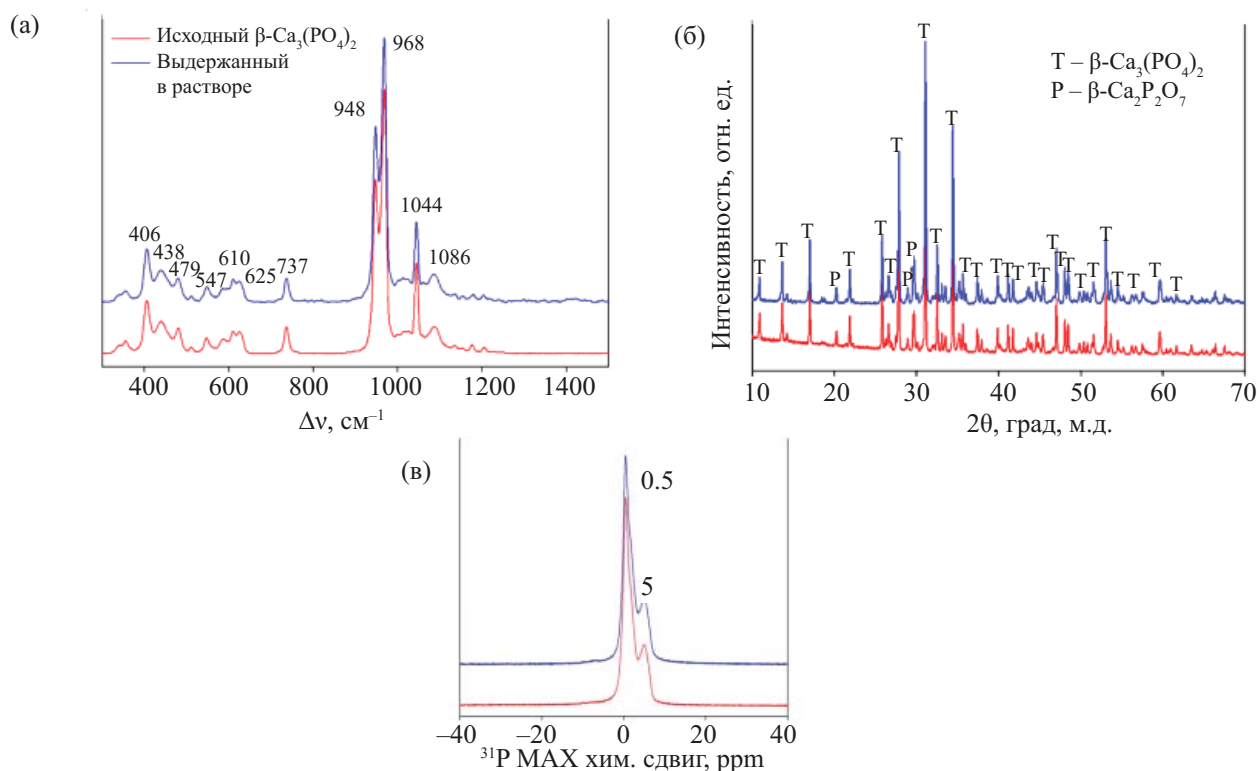


Рис. 3. Спектры КР (а), рентгеновской дифракции (б) и ЯМР на ядрах ^{31}P (в) исходного ТСП и воздушно-сухого фосфата после выдержки в растворе ГК.

(Shimadzu) с использованием монохроматического CuK_α -излучения. Расшифровку дифрактограмм выполняли методом Ритвельда в программе FullProf. Спектры ЯМР ^{31}P получали с помощью спектрометра Agilent 400 WNMР при частоте 12 кГц методом кросс-поляризации с вращением под «магическим углом» (MAS), рис. 3.

Для определения растворимости и стехиометрического отношения (Ca/P) в электролите в ёмкость из полипропилена объёмом 60 мл приливали 50 мл раствора хлорида стронция в 0.01 моль/л NaNO_3 с установленным pH и добавляли 20 мг порошка ТСП. Растворы перемешивали на орбитальном встряхивателе НУ-5 со скоростью 50 мин^{-1} . Затем растворы оставляли на 7 сут для экспозиции. После выдержки растворы отделяли на центрифуге MPW-310 при скорости 9000 об/мин в течение 7 мин. Фугат отбирали в пробирки для анализа и добавляли 2 капли концентрированной азотной кислоты для подготовки проб к определению массовой концентрации элементов. Сорбционные эксперименты выполняли в статике при тех же условиях, что эксперименты по растворимости ТСП, при начальной

концентрации ионов $\text{Sr}(\text{II})$ в растворе электролита 6.0–60.0 мкмоль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку ТСП и другие фосфаты кальция обладают конечной растворимостью, зависящей от кислотности раствора, для корректного термодинамического описания сорбционного поведения ТСП необходимо было установить область устойчивости фаз фосфатов кальция в зависимости от pH. Термодинамическое моделирование растворимости и взаимных превращений фосфатов показало, что ТСП не является в условиях эксперимента основной термодинамически устойчивой фазой в диапазоне pH 3.0–12.0. Основными устойчивыми фазами, согласно построенной диаграммы Пурбэ, являются фаза DCPD при $3.6 < \text{pH} < 7$ и фаза ОНАр при $\text{pH} > 7$ (рис. 1). Из результатов расчёта растворимости индивидуальных фосфатов кальция в зависимости от pH (рис. 2) видно, что область устойчивости ОНАр занимает более широкий диапазон pH. Поскольку растворимость DCPD выше, чем у ОНАр, устойчи-

вость обоих фосфатов в равновесном растворе регулируется присутствием гидроксиапатита (рис. 1, 2).

По данным ЯМР ^{31}P , рентгенофазового анализа и КР-спектроскопии исходного и экспонированного в растворе электролита трикальцийфосфата, их фазовый и химический состав соответствует $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ [31]. В спектрах образцов ТСП после контакта с растворами электролита отсутствуют линии поглощения равновесных продуктов – DCPD и ОНАр (рис. 3).

Измерение растворимости S и мольного отношения (Ca/P) в растворах над осадком ТСП показало, что зависимость S – pH совпадает с изотермой растворимости ОНАр при $\text{pH} > 5$, а при $\text{pH} 2\text{--}5$ она соответствует растворимости фазовой примеси DCPD (рис. 2). Наблюдаемые отношения (Ca/P) в растворе над осадком при $\text{pH} 2\text{--}12$ изменяются от 1.00 до 1.66 (рис. 4, 5). Найденные растворимость S и мольное отношение (Ca/P) согласуются с равновесным распределением фаз DCPD, примесной фазы DCPD и ОНАр с учётом их индивидуальной растворимости (рис. 1, 2). По данным измерения фазового состава кристаллов ТСП, экспонированных в растворе электролита (рис. 3), наблюдаемое равновесие не касается основной массы зёрен исходного ТСП и относится к некоторому небольшому по массе поверхностному слою вокруг частиц ТСП, контактирующему с раствором электролита [26]. Этот вывод согласуется с литературными данными о примесном составе ТСП при его осаждении из водных растворов, где фиксируются кристаллические примеси DCPD и ОНАр [1, 20].

Неравновесный фазовый состав ТСП сказывается на его сорбционных свойствах. Изотерма сорбции ионов $\text{Sr}(\text{II})$ кристаллами ТСП в зависимости от равновесной концентрации ионов стронция в растворе имеет сложный вид. Это следует из сопоставления изотермы сорбции с изменением растворимости фосфата по ионам Ca , P и их соотношению в растворе сорбата при $\text{pH} 8.0 \pm 0.5$ (рис. 5). Начальный участок изотермы сорбции стронция при концентрации $(0\text{--}5) \times 10^{-6}$ моль/л подчиняется уравнению Генри с $K_d = (2.5 \pm 1.6) \times 10^3$ мл/г (рис. 6).

Из данных рис. 5 видно, что рост концентрации $\text{Sr}(\text{II})$ в растворе сопровождается линейным уменьшением в растворе концентрации фосфат-ионов при сохранении концентрации ионов $\text{Ca}(\text{II})$ на постоянном уровне 2.8×10^{-5} моль/л в пределах погреш-

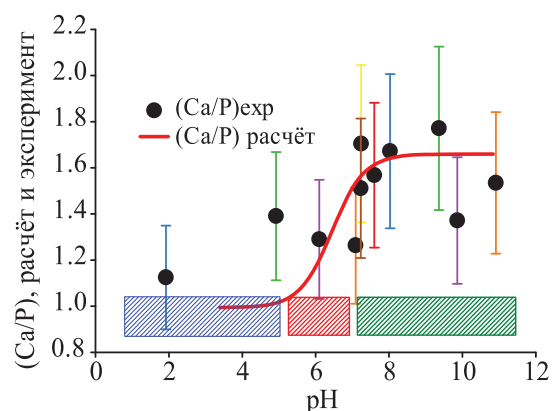


Рис. 4. Сравнение расчётной (цветная линия) и экспериментальной величины стехиометрического отношения (Ca/P) в раствор над кристаллами ТСП. Заштрихованы зоны преобладания DCPD–DCPD (синяя), ОНАр (зелёная), переходная зона составов (красная) по данным термодинамического расчёта. Температура 23°C .

ности определения концентрации. Такое взаимное изменение концентрации ионов $C(\text{Sr})\text{--}C(\text{P})\text{--}C(\text{Ca})$ в сорбенте и растворе означает, что сорбция стронция активными центрами поверхности кристаллов ОНАр/ТСП происходит в виде фосфатного комплекса. Альтернативой этому сорбционному процессу является осаждение смешанного труднорастворимого фосфата $\text{Sr}\text{--}\text{Ca}$ на поверхности зёрен кристаллов ТСП. Этот сорбционный механизм, идентифицированный В.В. Вольхиным как гетерогенная ионообменная реакция (ГИОР, [32]), обладает общим признаком: отношение концентраций ионов-конкурентов (в нашем случае, отношение ионов (Sr/Ca) в растворе над сорбентом должно сохраняться постоянным во всем диапазоне действия механизма).

Из экспериментальных данных видно, что отношение Sr/Ca в растворе существенно меняется в ходе сорбционного процесса (рис. 5). Ещё один признак заметной сорбции по механизму ГИОР состоит в необходимости существенного различия произведений растворимости солей обменивающихся катионов, в нашем случае Sr - и Ca -фосфатов, DCPD или ОНАр, либо их смешанных солей. По данным TG–DTA-анализа, исходный ТСП не содержит воды, а линия потери массы образца с продуктом сорбции соответствует удалению ~ 10 молекул воды гидратной оболочки сорбированных ионов $\text{Sr}(\text{II})$. Это не противоречит представлениям о том, что сорбированный $\text{Sr}(\text{II})$ находится не в объёме ТСП,

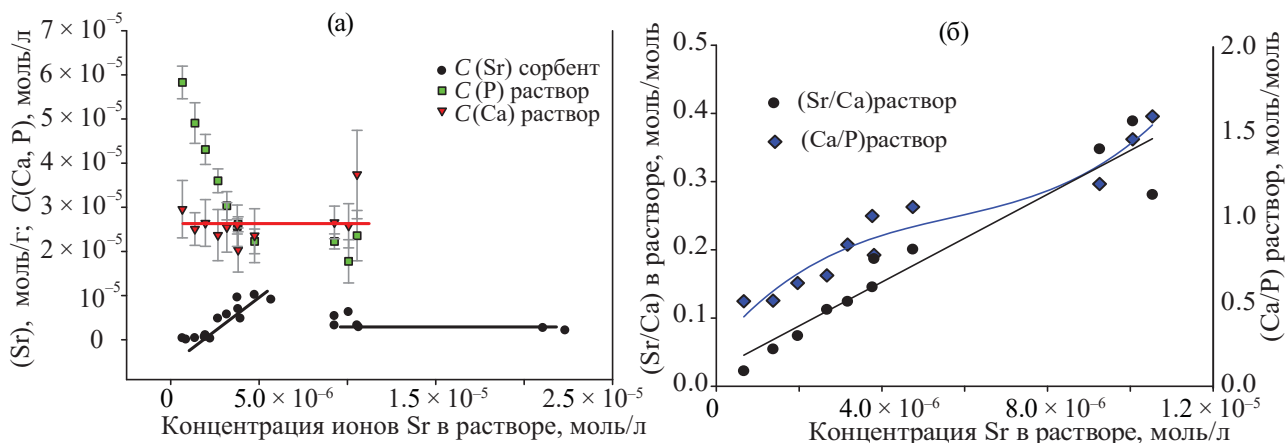
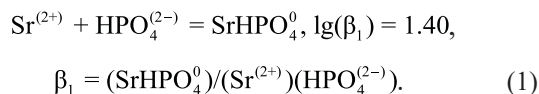


Рис. 5. (а) изотерма сорбции Sr(II) кристаллами TCP (1), изменение в растворе концентрации ионов Ca (2), P (3). (б) изменение отношения Ca/P в растворе в зависимости от равновесной концентрации ионов Sr(II). Солевой фон 0.01M NaNO₃, pH 8, температура раствора 23°C.

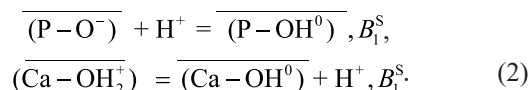
а во внешней обкладке двойного слоя и координирован на фосфатную группу в поверхностном слое ОНАр/ТСР вместе со своим гидратным окружением. Таким образом, характер изменения концентрации компонентов сорбционной системы в растворе противоречит предположению о сорбции Sr(II) по механизму ГИОР. Поэтому далее интерпретацию результатов, полученных в области концентрации Sr(II) 0–5 мкмоль/л, основывали на представлениях о сорбции ионов стронция функциональными группами гидроксиапатита (2) в зоне поверхностного слоя ОНАр/ТСР по механизму поверхностного комплексобразования (рис. 5, 6). С ростом концентрации Sr(II) выше 10 мкмоль/л начинается ионообменный процесс замещения Ca(II)–Sr(II) в твердой фазе [15, 20, 32, 33].

Склонность катионов Ca(II), Sr(II) к образованию в присутствии фосфат-ионов электронейтральных гидрофосфатных комплексов, по данным работы [34], характеризуется следующей реакцией:



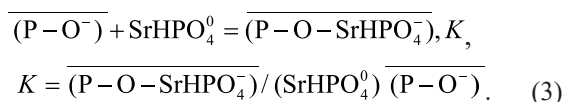
Величина константы устойчивости (β_1) комплекса SrHPO₄ при нулевой ионной силе хотя и ниже, чем у комплекса CaHPO₄ ($\lg\beta_1 = 2.74$), [34]), но способна обеспечить преобладание этих комплексов в растворе над поверхностным слоем ОНАр/ТСР.

Согласно работам [35, 36], кислотно-основные свойства фазы ОНАр характеризуются следующими реакциями протонного обмена:



Константа протонирования B_1^S соответствует преобладанию в исследуемой области pH 5–10 сорбционных центров анионного типа ($\equiv\text{P}-\text{O}^-$). Поскольку в этом диапазоне pH наблюдается рост поглощения ионов стронция ТСР, далее принято, что за сорбцию нейтрального фосфатного комплекса SrHPO₄⁰ отвечают центры этого вида. Взаимодействию с ними электронейтрального комплекса SrHPO₄⁰ не препятствует кулоновский барьер анионных центров [36]. Из двух присутствующих в растворе форм стронция – Sr²⁺ и SrHPO₄⁰ – преобладающим является электронейтральный гидрофосфатный комплекс, который и определяет весь процесс межфазного распределения Sr(II) между раствором и кристаллами ТСР.

Модель поверхностного комплексобразования сорбируемых ионов [35, 36] даёт следующее выражение для реакции сорбции электронейтрального комплекса



Черта сверху означает принадлежность к твёрдой фазе. K – концентрационная константа гетеро-

генной реакции сорбции, круглые скобки являются символом аналитической концентрации химической формы элемента в растворе и в сорбенте. Общий (брутто) коэффициент распределения K_d ионов стронция для обсуждаемой системы имеет вид [37]

$$K_d = \overline{(\text{SrHPO}_4^0)} / [(\text{Sr}^{2+}) + (\text{SrHPO}_4^0)]. \quad (4)$$

Для того чтобы учесть протекающие в гетерогенной системе побочные реакции, определим реакции протонирования сорбционного центра фосфата [36, 38] для кислой–слабощелочной областей pH:

$$B_1^s = \overline{(\text{P}-\text{OH}^0)} / \overline{(\text{P}-\text{O}^-)}(h), \\ G_0 = \overline{(\text{P}-\text{OH}^0)} + \overline{(\text{P}-\text{O}^-)}, G_p = \overline{(\text{P}-\text{O}^-)}, \quad (5)$$

где h – концентрация протонов в растворе, моль/л, B_1^s – константа протонирования ($\equiv \text{P}-\text{O}^-$)-группы фосфата, л/моль, $G_{0,p}$ – общая сорбционная ёмкость фосфатного сорбента и ёмкость ($\equiv \text{P}-\text{O}^-$)-групп, моль/кг. Изменение состава фосфат-ионов определяется уравнением материального баланса:

$$\text{PO}_4^{(3-)} + i\text{H}^+ = \text{H}_i\text{PO}_4^{(3-i)}, \quad K_H(i), \\ (\text{HPO}_4^{(2-)}) = (\text{PO}_4^{(3-)})K_H(1)(h) = P_0K_H(1)h / F, P_0 = (\text{PO}_4^{(3-)})F, \\ F = (1 + \sum_{i=1}^3 \prod_{j=1}^i K_H(j)10^{-ipH}), \quad (6)$$

где P_0 – общая концентрация фосфора в растворе в условиях эмпирического равновесия, F – вспомогательная функция, $K_H(1,2,3)$ – константы протонирования фосфат-ионов в растворе. Результаты сорбционных экспериментов дают возможность количественно оценить соответствие предлагаемых модельных представлений о сорбции Sr(II) наблюдаемой картине.

Из уравнений (3), (5) следует итоговая система уравнений (7) рассматриваемой модели, в которой связаны зависимая (K_d) и независимая (pH) переменные:

$$K_d = \overline{(\text{SrHPO}_4^0)} / [(\text{Sr}^{2+}) + (\text{SrHPO}_4^0)] = \\ = \frac{K\beta_1 P_0 G_p K_H(1)10^{(-pH)}}{F(1 + \beta_1 P_0 K_H(1)10^{(-pH)})(1 + B_1^s 10^{(-pH)})}, \\ G_p = G_0 / (1 + B_1^s 10^{(-pH)}). \quad (7)$$

Проверку модели (7) выполняли, используя экспериментальные данные по сорбции Sr(II) частицами ТСП для области начальной концентраций Sr(II) в растворе менее 5×10^{-6} моль/л в зависимости от

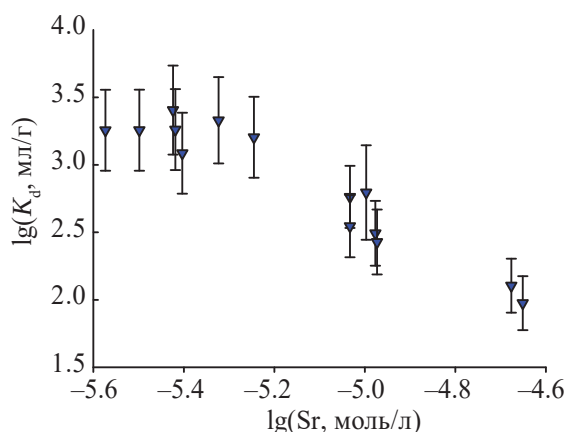


Рис. 6. Влияние концентрации ионов Sr(II) в растворе на K_d Sr(II) кристаллами ТСП. Электролитический фон 0.01 моль/л NaNO_3 , pH 8, температура раствора 23°C.

pH в виде изотермы K_d –pH (рис. 7). После установления качественного согласия формы изотермы по уравнению (7) экспериментальным данным в генриевской области равновесных концентраций Sr(II) (рис. 5, 6) находили МНК-оценки всех входящих в уравнение (7) параметров. Сравнение установленных параметров (7) с табулированными значениями (B_1^s , $K_H(1,2,3)$, β_1) [34, 36] показало их согласие в пределах погрешности (табл. 1).

Из сопоставления данных таблицы можно заключить, что механизм сорбции ионов стронция ТСП в области Генри определяется образованием и поглощением электронейтрального комплекса стронция SrHPO_4^0 отрицательно заряженными фосфатными группами ($\equiv \text{P}-\text{O}^-$) с образованием поверхностного сорбционного комплекса по реакции (3). Кислотно-основные свойства фосфатных групп, образующих сорбционный комплекс ($B_1^s \sim 10^7$ л/моль, $K_d(\text{Sr}) \sim 2 \times 10^3$ мл/г), идентичны таковым групп $\equiv \text{P}-\text{O}^-$ гидроксиапатита [20, 36]. Процесс сорбции фосфатного комплекса завершается, когда концентрация ионов PO_4^{3-} в растворе над осадком сорбента достигнет минимальной величины (рис. 5, а, точки 3). При более высоких концентрациях Sr(II) сорбция по данному механизму сменяется ионообменным механизмом замещения ионов Ca(II) ионами Sr(II) в гидроксиапатите (рис. 6) [32, 33]. Этот вывод согласуется с данными по влиянию концентрации фосфат-ионов на сорбцию комплекса стронция SrHPO_4^0 : их увеличение в растворе ведёт к росту K_d стронция в соответствии с принятой моделью (рис. 7, вставка).

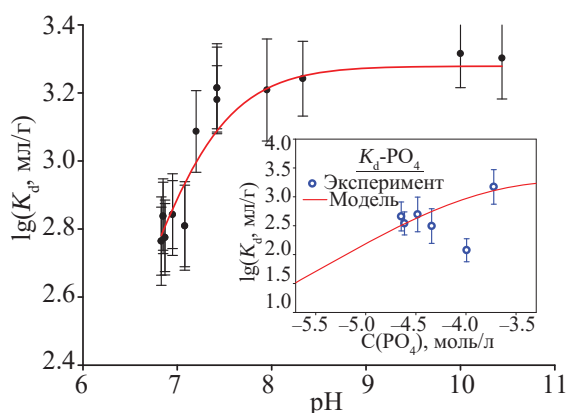
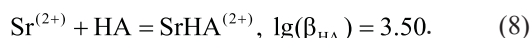


Рис. 7. Изотерма сорбции ионов Sr(II) частицами ТСП в зависимости от pH и концентрации PO_4^{3-} -ионов (вставка $K_d\text{-PO}_4$); pH 8.0 ± 0.5 , 0.01 NaNO_3 , температура раствора 23°C . Линии – результат регрессионного анализа данных по уравнению модели поверхностного комплексообразования (7).

Предварительную оценку влияния концентрации гуминовых кислот на сорбцию ионов Sr(II) частицами ТСП выполняли с использованием данных по комплексообразованию согласно уравнениям реакций (1), (8) [27] и данных [39], характеризующих устойчивость гуматного комплекса стронция



В уравнении (8) символ $\text{SrHA}^{(2+)}$ относится к составу комплекса Sr(II) : ГК = 1 : 1 [39]. Уравнения (1) и (8) приводят к следующему выражению для доли закомплексованного Sr(II) в виде гидрофосфатного и гуматного комплексов (закомплексованности)

$$\begin{aligned} (\text{SrHPO}_4^0) / (\text{Sr}^{(2+)}) &= \beta_1(\text{HPO}_4^{(2-)}), \\ (\text{SrHA}^{(2+)}) / (\text{Sr}^{(2+)}) &= \beta_{\text{HA}}(\text{HA}). \end{aligned} \quad (9)$$

Из зависимости растворимости ТСП от pH при различных концентрациях ГК следует, что кислотность влияет на стехиометрию растворения ТСП в присутствии гуминовых кислот. Наиболее

сильно взаимодействие ГК с ионами кальция и фосфат-ионами в растворе проявляется в области pH 7–8 (рис. 8). Увеличение отношения Ca/P с ростом концентрации ГК вызвано параллельным ростом концентрации Ca(II), присутствующего в гуматном растворе [29].

На рис. 9 показаны результаты расчёта закомплексованности ионов стронция с гидрофосфат-ионами и молекулами ГК по данным о концентрации свободной ГК и HPO_4^{2-} -ионов в растворе над сорбентом. Согласно оценочному расчету, при концентрации ГК не более 5×10^{-5} моль/л в растворе над сорбентом доминирует фосфатный комплекс. С дальнейшим ростом концентрации ГК в растворе начинает преобладать положительно заряженный гуматный комплекс стронция. Можно видеть, что в пределах погрешности коэффициент распределения остаётся постоянным и равным $K_d(\text{Sr})$ в растворе без ГК (рис. 9). Вплоть до концентрации 5×10^{-4} моль/л (~150 мг) гуминовая кислота в области pH 7–10 не влияет на сорбцию гидрофосфатного комплекса стронция частицами ТСП.

Равновесная оценка устойчивости и растворимости ТСП (1) в равновесных пересыщенных растворах с учётом продуктов (2)–(6) показала, что наиболее устойчивыми во всем диапазоне pH являются фазы (5), (4). Пирофосфат кальция (6), если он находится в исходном ТСП в качестве примеси, также сохраняется в качестве равновесного продукта. Экспериментально определённая растворимости (S) образцов ТСП по ионам Ca^{2+} , PO_4^{3-} и стехиометрическое отношение Ca/P в растворе в зависимости от pH соответствуют равновесным фазам (5) и/или (4), которые, вероятно, присутствуют в относительно небольшой поверхностной области зёрен исходного неравновесного материала ТСП. Образование поверхностного слоя продукта харак-

Таблица 1. Параметры регрессионного уравнения (7) $-\lg(KH_i, B_i^s, \beta_1)$, характеризующие статистическое согласие эмпирических параметров модели сорбции по реакциям (3)–(6) с термодинамическими данными [34, 36]. SSE, Adj. r^2 относятся к линейной корреляции данных в строках 1 и 2.

№	$\lg(KH_i, B_i^s, \beta_1)$ Источник	KH_1^I	KH_2	KH_3	B_1^s	β_1	Стандартная погрешность (SSE)	Adj. r^2
1	Уравнение (7)	12.4 ± 2.3	6.80 ± 5.2	1.80 ± 1.7	6.80 ± 7.2	4.4 ± 7.0	0.59	0.97
2	[34, 36]	12.34	7.20	2.14	6.68	1.4		

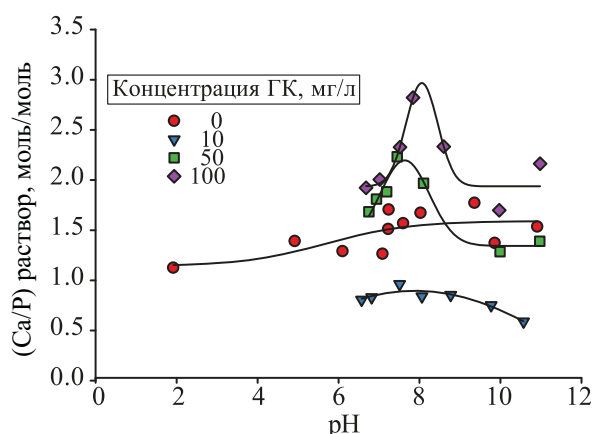


Рис. 8. Растворимость TCP в растворах ГК различной концентрации как функция pH при температуре 23°C.

терно для диффузионно-контролируемых реакций с участием фосфат-ионов [42]. Подтверждают это предположение также результаты термодинамического моделирования и экспериментального исследования изотерм сорбции ионов стронция TCP при изменении pH. Изотермы сорбции отвечают уравнению Генри с коэффициентом распределения $K_d(\text{Sr}) = 2 \times 10^3$ мл/г при равновесной концентрации Sr(II) в растворе менее 5 мкмоль/л в диапазоне pH 7–11. Модель поверхностного комплексобразования (5)–(7) в генриевской области адекватно описывает механизм сорбции Sr(II) поверхностной фазой гидроксиапатита на частицах трикальцийфосфата, ОНАр/TCP, в виде комплекса SrHPO_4^0 . При более высоких концентрациях Sr(II) коэффициент

распределения $K_d(\text{Sr})$ уменьшается до 2×10^2 мл/г в связи с переходом от механизма поверхностного комплексобразования к катионообменной сорбции.

Таким образом, получены новые данные о сорбционном поведении β -трикальцийфосфата (TCP) по отношению к микроконцентрациям Sr(II) в зависимости от концентрации катиона, pH и концентраций гуминовых кислот (ГК) в растворе. По результатам термодинамического анализа с учётом возможности совместного образования фаз TCP (1), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (2), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (3), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (4), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (5), $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (DCPP, 6) установлено, что фаза (1) неустойчива во всём диапазоне pH. В зависимости от pH раствора основными равновесными с раствором являются фазы (4) и (5). Экспериментальная растворимость фазы (1) по ионам Ca^{2+} , PO_4^{3-} и стехиометрическое отношение Ca/P в растворах соответствуют фазам (4) или (5) в зависимости от pH. Однако данные рентгенофазового анализа, КР-спектроскопии и ЯМР на ядрах ^{31}P образцов TCP после контакте с раствором 0.01 моль/л NaNO_3 около 10 сут показывают присутствие только макроскопической фазы (1). Это, по мнению авторов, вызвано формированием на поверхности частиц фазы (1) слоя равновесной фазы (5). Подтверждением данной гипотезы является совокупность экспериментальных данных по сорбции и её физико-химическая интерпретация. Модель поверхностного комплексобразования в генриевской

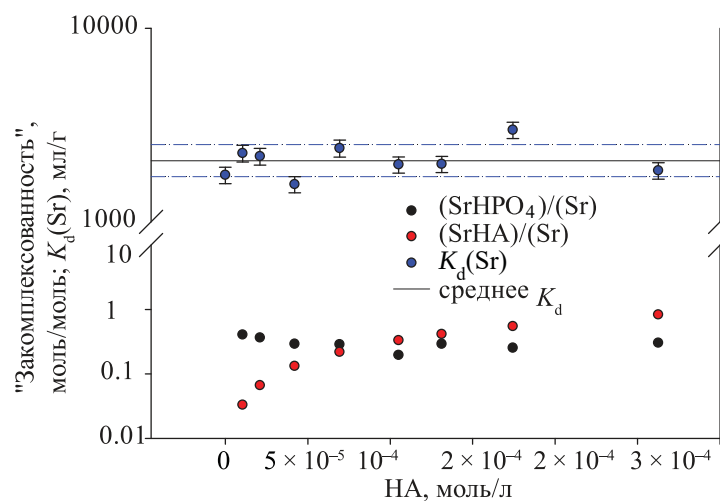


Рис. 9. Влияние концентрации гуминовых кислот (НА, Sigma-Aldrich) на конкуренцию закомплексованности иона Sr(II) ионами HPO_4^{2-} и ГК при сорбции частицами TCP. Электролитический фон 0,01 моль/л NaNO_3 , pH 7.5–8.3, температура 22°C. Прерывистые линии – границы 95%-ного интервала изменения K_d в эксперименте.

области адекватно описывает механизм сорбции микроколичеств Sr(II) в виде комплекса SrHPO_4^0 поверхностной фазой (5) как равновесный процесс. Образование гуматного комплекса Sr(II) в растворе не влияет на $K_d(\text{Sr})$ в диапазоне концентраций ГК 0–150 мг/л из-за конкурентного влияния гидрофосфат-ионов на закомплексованность стронция.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по планам бюджетных тем АААА-А19-119031890028-0 и FUWF-2024-0012.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Щегров Л.Н. Фосфаты двухвалентных металлов. Киев: Наукова думка, 1987. 216 с.
- Compton R.G., Sanders G.H.W. // J. Colloid Interface Sci. 1993. Vol. 158. P. 439.
- Chow L.C. // J. Ceram. Soc. Jpn. 1991. Vol. 99, N 10. P. 954–964.
- Горячкина К.А., Нефедьева В.В., Варламова Л.Д. // Вестн. Нижегород. гос. сельскохозяйств. акад. 2013. Т. 3. С. 360.
- Кулеш О.Г., Мезенцева Е.Г., Симанков О.В., Шведова О.А. // Почвоведение и агрохимия 2020. Т. 1, № 64. С. 94–103.
- Информационное агентство ТАСС. <https://tass.ru/ekonomika/12751945> (22.10.2022).
- Господарчик М.М. Международное агентство по атомной энергии. <https://www.iaea.org/ru> (24.10.2022).
- Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптакоев В.О. // Радиоактивные отходы. 2020. Т. 4, № 13. С. 80.
- Remez V.P., Zheltonozhko E.V., Sapozhnikov Yu.A. // Radiat. Protect. Dosim. 1998. Vol. 75, № 1–4. P. 77.
- Российский национальный доклад: 35 лет Чернобыльской аварии: Итоги и перспективы преодоления ее последствий в России 1986–2021 / Под ред. Л.А. Большова. М.: Академ-Принт, 2021. 104 с.
- Shashkova I.L., Ivanets A.I., Kitikova N.V., Sillanpää M. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. Vol. 80. P. 787.
- Nikitin N.A., Shurankova O.A., Popova O.I., Cheshyk I.A., Spirov R.K. // Remediation Measures for Radioactively Contaminated Areas / Eds. D.K. Gupta, A. Voronina. Springer, 2019. P. 113.
- Voronina A.V., Kulyaeva I.O., Gupta D.K. // Радиохимия. 2018. Т. 60, №1. С. 35 (Voronina A.V., Kulyaeva I.O., Gupta D.K. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60. P. 35).
- Сапожников П.М., Онищенко Е.А. // Проблемы агрохимии и экологии. 2021. Т. 3–4. С. 74.
- Иванец А.И., Шашкова И.Л., Китикова Н.В., Дроздова Н.В., Сапрунова Н.А., Радкевич А.В., Кульбицкая Л.В. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 1. С. 30 (Ivanets A.I., Shashkova I.L., Kitikova N.V., Drozdova N.V., Saprunova N.A., Radkevich A.V., Kul'bitskaya L.V. // Radiochemistry. 2014. Vol. 56. P. 32).
- Polyakov E.V., Ioshin A.A., Volkov I.V. // Remediation Measures for Radioactively Contaminated Areas / Eds D.K. Gupta, A. Voronina. Springer, 2019. P. 65.
- Remediation Measures for Radioactively Contaminated Areas / Eds D.K. Gupta, A. Voronina. Springer, 2019.
- Yasutaka T., Naito W., Nakanishi J. // PLOS ONE. 2013. Vol. 8, N 9. P. e75308.
- Санжарова Н.И., Сысоева А.А., Исамов Н.Н., Алексахин Р.М., Кузнецов В.К., Жигарева Т.Л. // Росс. хим. журн. 2005. Т. XLIX, № 3. С. 26.
- Иванец А.И., Шашкова И.Л., Китикова Н.В., Радкевич А.В., Давыдов Ю.П. // Радиохимия. Т. 57, № 6. С. 521 (Ivanets A.I., Shashkova I.L., Kitikova N.V., Radkevich A.V., Davydov Yu.P. // Radiochemistry. 2015. Vol. 57. P. 610).
- İnan S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2022. Vol. 331. P. 1137.
- Nishiyama Yu., Hanafusa T., Yamashita J., Yamamoto Y., Ono T. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 307. P. 1279–1285.
- Тумова В.И., Варламова Л.Д., Дабасова Е.В., Бахарев А.В. // Агрохим. вестн. 2011. № 2. С. 3.
- Gregory T.M., Moreno E.C., Patel J.M., Brown W.E. // J. Res. Natl. Bur. Stand. A: Phys. Chem. 1974. Vol. 78A, N 6. P. 667.
- Tung M.S. Calcium phosphates: structure, composition, solubility, and stability // Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems / Ed. Z. Amjad. Kluwer Academic, 1998.
- Dorozhkin S.V. // World J. Methodol. 2012. Vol. 26, N 2(1). P. 1.
- Волков И.В., Поляков Е.В. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 2. С. 93 (Volkov I.V., Polyakov E.V. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62. P. 141).
- Поляков Е.В., Волков И.В., Иошин А.А., Чеботина М.Я., Гусева В.П. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 1. С. 56 (Polyakov E.V., Volkov I.V., Ioshin A.A., Chebotina M.Ya., Guseva V.P. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62. P. 85–94).

29. Волков И.В., Поляков Е.В., Денисов Е.И., Иошин А.А. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 1. С. 63 (Volkov I.V., Polyakov E.V., Denisov E.I., Ioshin A.A. // Radiochemistry. 2017. Vol. 59. P. 70–79).
30. Fiskus W.C., Manning T.J. // Florida Sci. 1998. Vol. 61, N 1. P. 46–51.
31. Yesinowski J.P. Nuclear magnetic resonance spectroscopy of calcium phosphates // Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems / Ed. Z. Amjad. Boston: Springer, 1998.
32. Вольхин В.В., Егоров Ю.В., Белинская Ф.А., Бойчинова Е.С., Малофеева Г.И. // Ионный обмен / Под ред. М.М. Сенявина. М.: Наука, 1981. С. 25.
33. Cawthray J.F., Creagh A.L., Haynes Ch.A., Orvig Ch. // Inorg. Chem. 2015. Vol. 54. P. 1440.
34. Kotly S., Sucha L. Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. Chichester: Wiley, 1985. 252 p.
35. Wu L., Forsling W., Schindler P.W. // J. Colloid Interface Sci. 1991. Vol. 147, N 1. P. 178.
36. Krestou A., Xenidis A., Papias D. // Min. Eng. 2004. Vol. 17. P. 373.
37. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М: Атомиздат, 1975. 198 с.
38. Поляков Е.В. Реакции ионно-коллоидных форм микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 279 с.
39. Paulenova A., Rajec P., Zemberyova M., Saskoiova G., Visacky V. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2000. Vol. 246, N 3. P. 623–628.
40. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости / Под ред. В.И. Белеванцева. Новосибирск: Наука, 1983. 267 с.
41. Janossy L. Theory and Practice of the Evaluation of Measurements. Budapest: Hungarian Acad. Sci., 1965.
42. Van der Zee, S.E.A.T.M., Van Riemsdijk, W.H. Model for the reaction kinetics of phosphate with oxides and soil // NATO ASI Ser. Vol. 190: Interactions at the Soil Colloid–Soil Solution Interface / Eds G.H. Bolt, M.F. De Boodt, M.H.B. Hayes, M.B. McBride, E.B.A. De Strooper. Springer: Dordrecht. 1991. P. 205–240.

(Footnotes)

Sorption of Sr(II) Ions with Tricalcium Phosphate in the Presence of Humic Acids

A. A. Ioshin, I. V. Volkov, and E. V. Polyakov*

Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620108 Russia

**e-mail: polyakov@ihim.uran.ru*

Received July 13, 2023; revised August 14, 2023; accepted August 21, 2023

The sorption behavior of traces Sr(II) toward β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP) depending on the concentration of the cation, pH, and concentrations of humic acids (HA) in the solution was studied. Thermodynamic analysis of the solubility of TCP (1) was performed taking into account the formation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH, 2), $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (MCPA, 3), $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD, 4), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ (hydroxyapatite, OHAp, 5), and $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (DCPP, 6). It is shown that, depending on the pH of the solution, the main equilibrium phases with the solution are phases (4) and (5). X-ray diffraction analysis, Raman spectroscopy, and ^{31}P NMR data of the phase (1) samples after contact with a solution of 0.01 mol/L NaNO_3 for about 10 days showed the presence of only the phase (1). The solubility of (1) regarding the concentration of Ca^{2+} , PO_4^{3-} ions and the stoichiometric ratio (Ca/P) in solutions, depending on pH, corresponds to the presence of surface phases (4) or (5). The model of surface complexation in the Henry region adequately describes the mechanism of sorption of Sr(II) by the surface phase (5) on TCP particles in the form of the SrHPO_4^0 complex. The formation of the HA complex Sr(II) in solution does not affect distribution coefficient $K_d(\text{Sr})$ in the range of HA concentrations of 0–150 mg/L due to the competitive effect of hydrogen phosphate ions on strontium complexes.

Keywords: tricalcium phosphate, sorbent, strontium ions, sorption, humic acids