

ИОНООБМЕННЫЕ СВОЙСТВА ГЮНТЕРБЛАССИТА И ГМЕЛИНИТА — ПРОТОТИПОВ МИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД

© Н. В. Чуканов^{1,2}, Н. А. Червонная¹, О. Н. Кажева¹, В. Н. Ермолаева³,
Д. А. Варламов^{1,3}, К. В. Ван³

¹ Институт проблем химической физики РАН,
142432, г. Черноголовка Московской обл., пр. Академика Семёнова, д. 1
² Московский государственный университет, 119899, г. Москва, Воробьевы Горы
³ Институт экспериментальной минералогии РАН,
142432, г. Черноголовка Московской обл., ул. Академика Осипьяна, д. 4
E-mail: chukanov@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 17 ноября 2018 г.
После доработки 14 августа 2019 г.
Принята к публикации 8 февраля 2020 г.

Изучены процессы и продукты ионного обмена гюнтерблассита $(K,Ca,Ba,Na)_{3-x}Fe_{1-y}[(Si,Al)_{13}O_{25}(OH,O)_4] \cdot 7H_2O$ (микропористого силиката, в структурном отношении промежуточного между смектитами и цеолитами) и трех образцов цеолита гмелинита $(Na,K,Ca,Mg)_x[(Si,Al)_{12}O_{24}] \cdot nH_2O$ разного состава с катионами различных металлов. Показано, что гюнтерблассит проявляет высокую активность и сорбционную емкость по отношению к катионам Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ и в меньшей степени Pb^{2+} и Ba^{2+} : уже при комнатной температуре в течение 1 ч концентрация M_2O ($M = Rb, Cs, Ag$) в сорбенте достигает 10–13 мас%. Ионный обмен в гмелините происходит по фронтальному механизму, распространяясь от периферии кристалла к его центру. В реакциях с Pb^{2+} активность гмелинита возрастает с ростом содержания в нем натрия и падает с ростом содержания калия. Изучена кристаллическая структура Pb -замещенного гмелинита и показано, что ионы Pb^{2+} заселяют оба цеолитных канала. Синтетический гмелинит, получаемый из дешевого природного сырья и золы уноса теплоэлектроцентралей, может быть использован для очистки вод от свинца.

Ключевые слова: микропористые материалы; цеолиты; трехслойные силикаты; ионный обмен; очистка вод

DOI: 10.31857/S0044461820040143

В ходе полевых работ 2010 г. на палеовулканах Айфеля (Германия) одним из авторов настоящей статьи (Н. В. Чукановым) были обнаружены кристаллы силиката, не имеющего аналогов по совокупности физических свойств, рентгеновских дифракционных характеристик и химического состава. Решением Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассо-

циации этот силикат был утвержден в качестве нового минерального вида с названием гюнтерблассит [1].

Рентгеноструктурный анализ позволил установить, что гюнтерблассит относится к новому топологическому типу микропористых соединений, в основе кристаллических структур которых лежит трехслойный пакет, сложенный связанными через общие вершины тетраэдрами $(Si,Al)O_4$ и содержащий

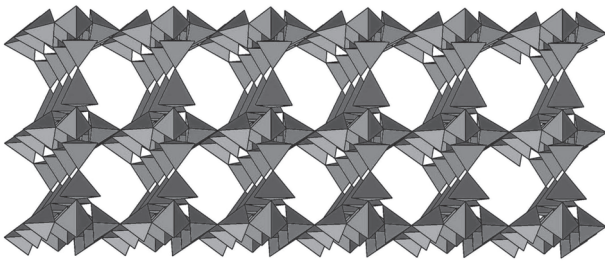


Рис. 1. Трехслойный тетраэдрический пакет в структуре гюнтерблассита.

две системы пересекающихся цеолитных каналов шириной 5.7 Å [2] (рис. 1). Гюнтерблассит ромбический (пространственная группа $Pnm2_1$) с параметрами элементарной ячейки $a = 6.522(8)$, $b = 6.972(8)$, $c = 37.21(4)$ Å. Его кристаллохимическая формула [2] $(K, Ca, Ba, Na)_{3-x}Fe_{1-y}[(Si, Al)_{13}O_{25}(OH, O)_4] \cdot 7H_2O$, где квадратными скобками выделен состав трехслойного модуля.

Вскоре были открыты еще два представителя данного класса — минералы хиллесхаймит $(K, Ca, \square)_2(Mg, Fe, Ca, \square)_2[(Si, Al)_{13}O_{23}(OH)_6](OH) \cdot 8H_2O$ [3] и умбрианит $K_7Na_2Ca_2[Al_3Si_{10}O_{29}]F_2Cl_2$ [4] и показано, что гюнтерблассит и хиллесхаймит являются продуктами выщелачивания анионов галогенов и части крупных катионов из фазы типа умбрианита. Процесс выщелачивания сопровождался гидратацией.

Целью выполненных в настоящей работе исследований являлось выяснение способности микропористых материалов со структурами гюнтербласситового типа проявлять ионообменные свойства по отношению к катионам различных токсичных металлов. Силикаты с трехслойным пакетом гюнтербласситового типа до сих пор не синтезированы. Поэтому в настоящей работе в качестве модели для исследования ионообменных свойств подобных соединений использован природный гюнтерблассит.

Другая задача, которая решалась в рамках данной работы, заключалась в установлении связи между составом внекаркасных катионов в структуре гмелинита и его способностью к ионному обмену. Использование в качестве электролитов растворов солей свинца и меди актуально с точки зрения поиска сорбентов, пригодных для очистки вод от токсичных тяжелых металлов [5–7]. Отметим, что ионообменные свойства гмелинита изучали и ранее [8–10], однако большая часть таких работ выполнена на синтетических образцах (в основном на гмелините-Na), и задача исследования зависимости ионообменных свойств от состава внекаркасных катионов в исход-

ном материале не ставилась. Ионообменные свойства цеолитов с каркасом гмелинитового типа в реакциях с растворами солей меди и свинца ранее также не исследовались.

Выбор гмелинита в качестве объекта исследований связан с возможностью его многотоннажного синтеза с использованием доступных и дешевых материалов. В частности, в работе [11] гмелинит-Ca был синтезирован из смеси галлуазита, доломита и обсидиана. Показано также [12], что гмелинит является главным продуктом реакций золы уноса теплоэлектроцентралей с растворами гидроксидов щелочных металлов в гидротермальных условиях.

Экспериментальная часть

Гюнтерблассит, использованный для экспериментов по ионному обмену, происходит из базальта, вскрытого карьером на горе Ротер Корф (Rother Kopf) близ города Герольштайн (Gerolstein) в земле Рейнланд-Пфальц, Германия. Он образует таблитчатые кристаллы, образованные гранями пинакоидов $\{001\}$ (главная габитусная форма), $\{010\}$, $\{100\}$ и имеющие размеры до $0.1 \times 0.3 \times 0.6$ мм (рис. 2). В ассоциации с гюнтербласситом присутствуют цеолиты (шабазит, филлипсит), а также минералы, относящиеся к более ранней высокотемпературной стадии [1].

В экспериментах по ионному обмену были использованы также следующие образцы гмелинита (табл. 1):

— образец 1 — гмелинит-Na из Соколовского железорудного месторождения (Казахстан), образующий гексагональные дипирамидальные кристаллы размером до 3 мм и эпитаксию на кристаллах шабазита-Ca;

— образец 2 — гмелинит-Ca из поствулканической гидротермальной ассоциации региона Усти (Ústí) в Чехии, образующий гексагональные дипирамидальные кристаллы размером до 2 мм в ассоциации с другими цеолитами;

— образец 3 — гмелинит-Ca с относительно высоким содержанием калия из поствулканической гидротермальной ассоциации острова Гран Канария, образующий гексагональные дипирамидальные кристаллы размером до 3 мм, эпитакически нарастающие на кристаллы шабазита-Ca.

В качестве электролитов были использованы 0.1 М водные растворы $AgNO_3$, $RbCl_2$, $CsCl_2$, $CaCl_2$, $CuSO_4$ и $Pb(NO_3)_2$ (в случае гмелинита — только два последних). Эксперименты по ионному обмену проводили при комнатной температуре (для гюнтерблассита) и при 50 и 90°C (для гмелинита).

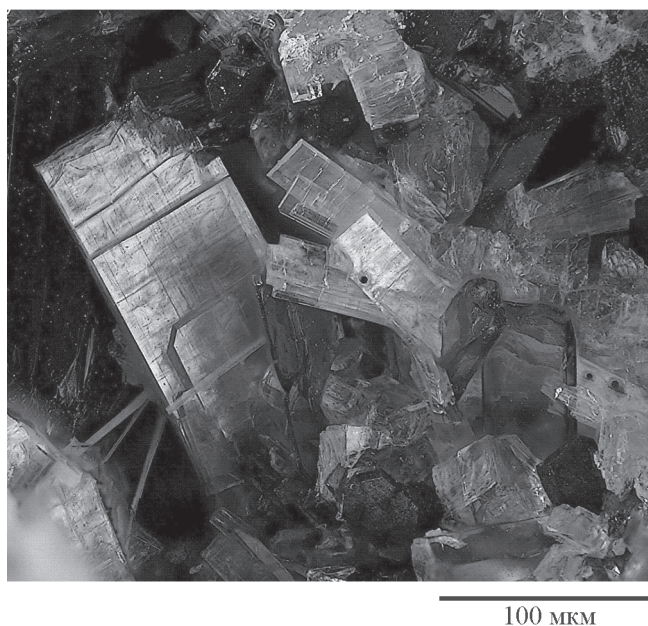


Рис. 2. Типичные кристаллы гюнтерблассита в полости щелочного базальта.

Исследование химического состава исходных образцов и продуктов ионного обмена проводили методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU и системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450 (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток электронного пучка 400 пА). Время накопления сигнала составляло 100 с. Диаметр зоны возбуждения не превышал 5 мкм. Диаметр электронного пучка при электронно-зондовых анализах был в пределах 157–180 нм. Изображения получены с увеличением

от 302 до 1670 в сканирующем режиме при диаметре электронного пучка 60 нм.

ИК-спектры образцов, предварительно растертых в агатовой ступке и запрессованных в таблетки с KBr, получены на Фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 см^{-1} при разрешающей способности 4 см^{-1} и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

Рентгеноструктурное исследование Pb-замещенного гмелинита проведено при 100 К на дифрактометре Xcalibur (MoK_α -излучение, ω -сканирование). Кристаллическая структура решена прямыми методами с последующими Фурье-синтезами и уточнена МНК в анизотропном полноматричном приближении для всех неводородных атомов по программе SHELX-97. Координаты атомов водорода не локализованы. Была введена эмпирическая поправка на поглощение.

Обсуждение результатов

Гюнтерблассит уже при комнатной температуре активно вступает в ионообменные реакции с растворами солей крупных одновалентных катионов (Ag^+ , Rb^+ , Cs^+) и проявляет значительно меньшую активность по отношению к двухвалентным катионам (Pb^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+}). Реакции протекают практически равномерно по объему кристалла. При этом замещению подвергаются в основном ионы H^+ , K^+ и Na^+ , тогда как атомарные содержания остальных компонентов изменяются незначительно (табл. 2). Степень замещения внекаркасных катионов и прото-

Таблица 1

Химический состав (мас%) исходных образцов гмелинита и продуктов их ионного обмена с раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при 90°C в течение 1 сут

Компонент	Исходные образцы			Продукты ионного обмена		
	1	2	3	1	2	3*
Na_2O	9.84	1.89	1.16	—	—	0.15
K_2O	0.15	2.59	3.95	—	0.05	2.04
MgO	0.25	0.18	0.38	—	0.23	0.28
CaO	1.01	9.35	7.79	0.27	—	3.59
PbO	—	—	—	34.33	39.18	22.55
Al_2O_3	18.57	22.08	20.76	15.37	17.49	17.17
SiO_2	49.14	43.57	46.01	40.00	33.40	39.53
Сумма	78.96	79.66	80.05	89.97	90.35	85.31

* Краевая зона кристалла.

Таблица 2
Химический состав исходного гюнтерблассита и продуктов его ионного обмена*

Компонент	Обменные катионы в растворе электролита							
	нет**	Ag ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Ca ²⁺	Cu ²⁺	Pb ²⁺	Ba ²⁺ ***
	содержание компонентов, мас%							
Na ₂ O	0.40	0	0.16	0	0.16	0.18	0.15	0
K ₂ O	5.18	1.18	0.60	1.17	5.27	4.51	4.87	2.85
MgO	0.58	0.52	0.46	0.68	0.65	0.67	0.54	0.81
CaO	3.58	2.71	3.84	3.28	3.88	3.90	3.86	2.98
BaO	4.07	4.51	3.89	3.60	3.75	4.17	4.47	8.84
FeO	3.06	2.86	2.79	3.03	2.97	3.19	2.82	3.45
Al ₂ O ₃	13.98	12.84	14.43	13.85	13.75	13.24	12.86	13.56
SiO ₂	52.94	51.13	52.88	52.99	53.46	53.42	52.26	53.59
Ag ₂ O	—	12.24	—	—	—	—	—	—
Rb ₂ O	—	—	9.74	—	—	—	—	—
Cs ₂ O	—	—	—	12.63	—	—	—	—
CuO	—	—	—	—	—	0.43	—	—
PbO	—	—	—	—	—	—	3.19	—
Сумма	83.79	87.99	85.02	91.23	83.89	83.71	85.02	86.08

* Эксперименты проводили с 0.1 М растворами электролитов в течение 1 ч при комнатной температуре.

** Исходный гюнтерблассит (фрагмент голотипного образца), содержит также 15.2 мас% H₂O.

*** Продукт природного ионного обмена.

нов силанольных групп в гюнтерблассите составляет 55% для Ag, 52 для Rb, 45 для Cs, 7.2 для Pb и 2.7 для Cu.

В табл. 2 приведен также состав продукта природного ионного обмена гюнтерблассита с ионами Ba²⁺, перешедшими в водный раствор в результате частичного выщелачивания из расположенных рядом кристаллов лилейита Ba₂(Na,Fe,Ca)₃MgTi₂(Si₂O₇)₂O₂F₂ [13] — минерала группы лампрофиллита. Процессы выщелачивания и ионного обмена происходили в течение длительного периода (со времени последнего извержения прошли десятки тысяч лет), и, следовательно, концентрация бария в водном растворе постоянно оставалась на очень низком уровне. Несмотря на это, около половины K + Na заместилась барием, что свидетельствует о высокой сорбционной способности гюнтерблассита по отношению к Ba²⁺. Этот вывод хорошо согласуется с данными работы [14], где показано, что гюнтерблассит может накапливать до 1.6 иона бария на формулу в результате ионного обмена с 1 н раствором соли бария при 30°C в течение 7 сут. Аналогичный природный обмен между дельхайелитом K₄Na₂Ca₂[AlSi₇O₁₉]F₂Cl (двухслойным аналогом минералов группы гюнтерблассита) и ионами Ba²⁺, выщелачивающимися из минерала группы лампро-

филлита, описан ранее в работе [15]. Этот процесс сопровождается выщелачиванием части компонентов из дельхайелита и приводит к образованию изоструктурной с ним фазы с кристаллохимической формулой (Ba_{0.42}K_{0.34}□_{0.24})(Ca_{0.88}Fe_{0.12})₂(□_{0.90}Mg_{0.10})₂ × [Si₆(Al_{10.5}Si_{0.5})₂O₁₇(OH_{0.71}O_{0.29})₂] · 6H₂O.

Из трех образцов гмелинита, изученных в настоящей работе, наиболее высокую активность в процессах ионного обмена проявил образец 1. Однако и этот образец не вступает в реакцию с раствором сульфата меди при 50°C. При 90°C медью обогащается только периферическая часть кристалла, в которой можно выделить две зоны — внешнюю, не содержащую натрия (рис. 3, зона 1) и промежуточную (рис. 3, зона 2), в которых типичные содержания компонентов, измеряемых микрозондовым методом, равны соответственно (мас%): Na₂O — 0 и 4.26, K₂O — 0.30 и 0.16, CaO — 0.55 и 0.34, CuO — 12.11 и 5.77, Al₂O₃ — 18.51 и 18.04, SiO₂ — 47.89 и 49.51, что соответствует эмпирическим формулам [(H₃O)_{0.25}Cu_{1.58}Ca_{0.10}K_{0.07}] × (Si_{8.24}Al_{3.76}O₂₄) · nH₂O и [(H₃O)_{0.57}Cu_{0.74}Na_{1.40}Ca_{0.06}K_{0.04}](Si_{8.39}Al_{3.61}O₂₄) × nH₂O (формульные коэффициенты H₃O вычислены из условия баланса зарядов). Присутствие H₃O⁺ в продуктах ионного обмена представляется естествен-

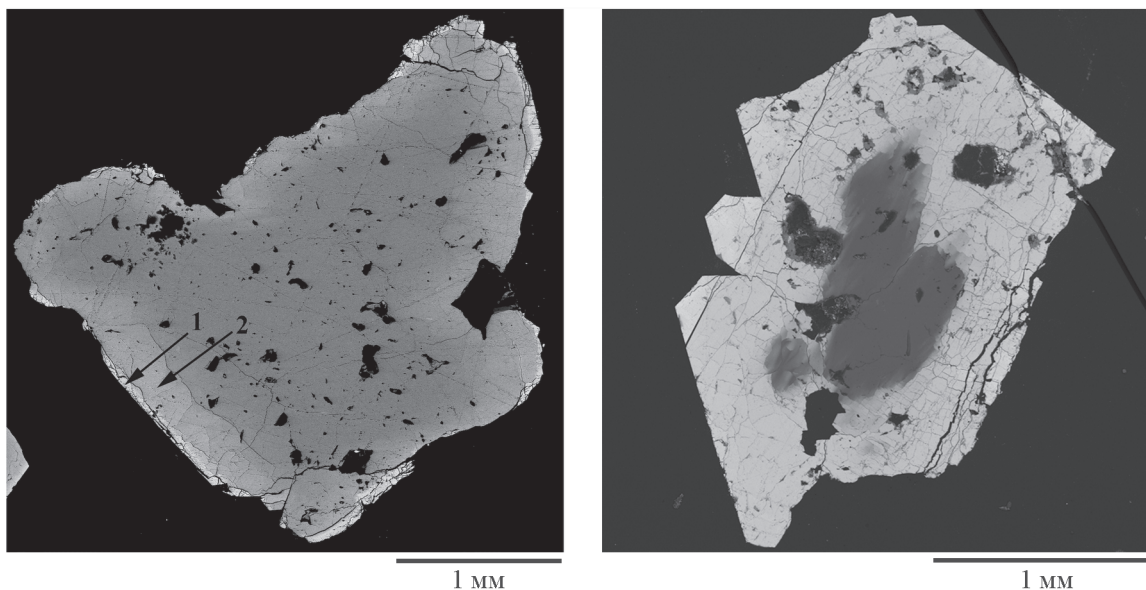


Рис. 3. Фрагменты кристалла гмелинита-Na (образец 1) после ионного обмена с раствором CuSO_4 при 90°C в течение 24 ч (слева, стрелками указаны внешняя 1 и промежуточная 2 зоны) и после ионного обмена с раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при 50°C в течение 24 ч.

Аншлифы, изображения в отраженных электронах.

ным с учетом кислотного характера водного раствора сульфата меди.

Ионный обмен гмелинита с раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ носит фронтальный характер (рис. 3): граница между исходной (темная центральная часть на рисунке) и Pb-замещенной фазами резкая и постепенно распространяется от границ кристалла к его центру. В течение 1 сут при 90°C ионный обмен образцов 1 и 2 с раствором соли свинца завершается, тогда как в образце 3 замещение затрагивает лишь узкие зоны в периферической части кристалла и вдоль трещин (светлые на рис. 4). Составы продуктов ионного обмена образцов 1–3 приведены в табл. 1. Доля Pb^{2+} среди внекаркасных катионов составляет 96, 92 и 50–60% для образцов 1, 2 и внешней зоны образца 3 соответственно.

Причина пониженной активности образца 3 в реакции с раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ не ясна. Возможно, этот эффект связан с присутствием в этом образце повышенных количеств калия, обладающего наибольшим ионным радиусом среди обменных катионов исходных образцов: известно, например, что подвижность внекаркасных компонентов в каналах цеолитов сильно зависит от их химического состава, что, в частности, проявляется в явлении сверхгидратации в водных средах при высоких давлениях [16, 17].

Сравнение ИК-спектров исходного гмелинита-Na и продукта его ионного обмена с раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 5) показывает, что вхождение ионов свинца в

структуру гмелинита приводит к сдвигу большинства полос поглощения в низкочастотную область, что может быть связано как с увеличением массы внекаркасного катиона, так и с уменьшением сило-

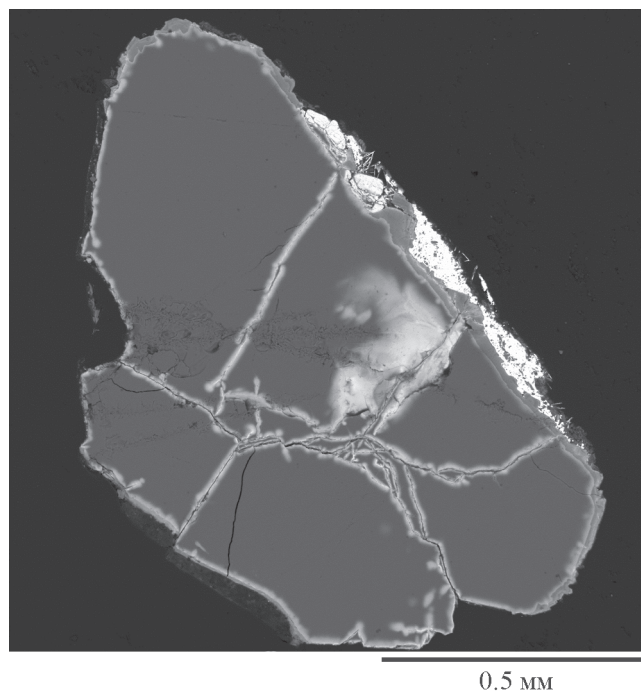


Рис. 4. Фрагмент кристалла гмелинита-Ca (образец 3) после частичного ионного обмена с раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при 90°C в течение 24 ч.

Аншлиф, изображение в отраженных электронах.

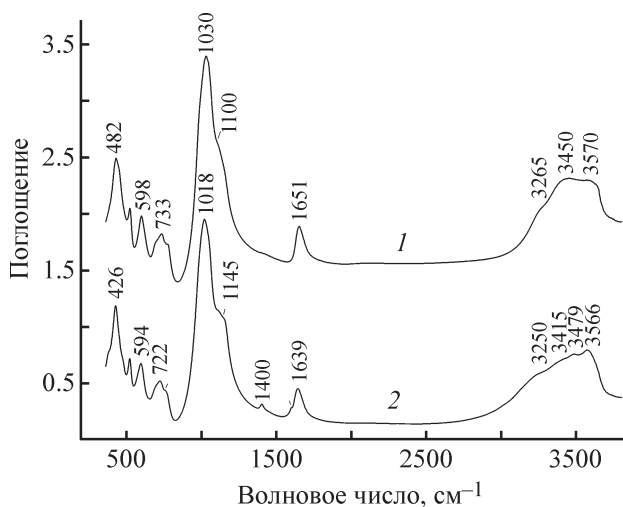


Рис. 5. ИК-спектры исходного гмелинита-Na (1) и продукта его ионного обмена с 0.1 М раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (2) при 90°C в течение 24 ч.

вых постоянных связей (Si,Al)–O вследствие увеличения объема кристалла. Кроме того, в ИК-спектре продукта ионного обмена понижена интенсивность поглощения в области $3400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, которое обусловлено O–H-валентными колебаниями молекул H_2O , образующих относительно прочные водородные связи. Наконец, можно отметить присутствие в спектре гмелинита-Pb слабой полосы асимметричных валентных колебаний ионов NO_3^- при 1400 см^{-1} . Отнесение этой полосы к примесям нитратов Na,

K и Pb исключается, поскольку отвечающие им полосы наблюдаются соответственно при 1358 , 1380 и 1373 см^{-1} [18]. Отсюда можно заключить, что в процесс ионного обмена гмелинита-Na с раствором нитрата свинца вовлекаются не только катионы, но и (в значительно меньшей степени) нитратные анионы.

Присутствие последних подтверждается также избытком положительного заряда в эмпирических формулах продуктов ионного обмена гмелинитов с раствором $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Например, сбалансированная по зарядам формула Pb-замещенного образца 1 (табл. 1) может быть записана в виде $(\text{Pb}_{1.91}\text{Ca}_{0.06})(\text{Si}_{8.26}\text{Al}_{3.74}\text{O}_{24})(\text{NO}_3)_{0.20} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Основные кристаллографические и экспериментальные данные для продукта ионного обмена гмелинита-Na с раствором нитрата свинца при 90°C следующие: гексагональный, $P63/mmc$, $a = 13.834(2)\text{ \AA}$, $c = 9.918(2)\text{ \AA}$, $V = 1643.9(5)\text{ \AA}^3$, $D_{\text{выч}} = 2.51\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $m = 9.633\text{ мм}^{-1}$, $(2\theta)_{\text{макс}} = 63.08^\circ$, пределы h, k, l : $-14 < h < 15$, $-17 < k < 19$, $-5 < l < 14$, общее число отражений 4429, независимых отражений 985, количество уточняемых параметров 77, $R = 0.060$ для 656 отражений с $F_0 > 4\sigma(F_0)$. Полученная в результате уточнения кристаллохимическая формула ($Z = 1$): $(\text{Pb}_{3.56}\text{Ca}_{0.12})(\text{Al}_{7.44}\text{Si}_{16.56}\text{O}_{48}) \cdot 19.4\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллическая структура Pb-замещенного гмелинита (табл. 3, рис. 6) в целом аналогична структуре Ва-замещенного гмелинита [19] и имеет две системы

Таблица 3

Координаты, кратность (Q), заселенность (q) позиций и эквивалентные изотропные параметры атомных смещений ($U_{\text{эКВ}}$) Pb-замещенного гмелинита

Атом	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{эКВ}}, \text{ \AA}^2$	q	Q
Pb1	0.6667	0.3333	-0.1240(1)	0.0591(4)	0.50Pb	4
Pb2	0.1045(2)	0.2089(4)	0.0486(4)	0.083(1)	0.13Pb + 0.01Ca	12
T	0.43946(9)	0.10475(9)	0.0909(1)	0.0174(3)	0.69Si + 0.31Al	24
O1	0.3460(3)	0.0000	0.0000	0.028(1)	1	12
O2	0.5674(2)	0.1348(4)	0.0481(4)	0.0252(9)	1	12
O3	0.4134(4)	0.0687(5)	0.2500	0.045(1)	1	12
O4	0.4258(4)	0.2129(2)	0.0544(6)	0.046(1)	1	12
OW5	0.845(2)	0.422(1)	-0.2500	0.065(6)	0.44	6
OW6	0.813(1)	0.518(2)	-0.2500	0.105(8)	0.44	12
OW7	0.128(2)	0.324(3)	0.2500	0.14(1)	0.40	12
OW8	0.1274(5)	0.255(1)	0.125(1)	0.020(3)	0.34	12
OW9	0.0000	0.0000	0.07(1)	0.03(3)	0.05	4
OW10	0.177(5)	0.089(3)	0.214(6)	0.06(2)	0.10	12
OW11	0.141(6)	0.173(6)	0.147(7)	0.04(2)	0.05	24

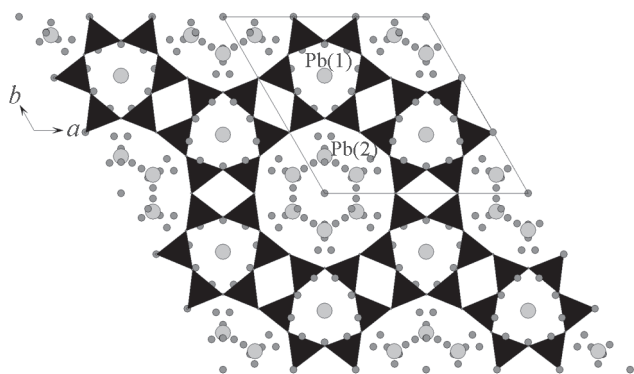


Рис. 6. Кристаллическая структура Pb-замещенного гмелинита в проекции на плоскость [001].

Выделена элементарная ячейка. Кружки малого размера обозначают статистически занятые позиции молекул воды.

каналов, ширина которых составляет 4.0 и 6.4 Å. Атомы Si и Al неупорядоченно занимают общую тетраэдрическую позицию. Расстояния Si(Al)–O каркаса находятся в интервале 1.640(1)–1.658(1) Å, диапазон углов O–Si–O составляет 106.5(1)–112.4(2)°. Как и в случае Ba-замещенного гмелинита, в гмелините-Pb найдено семь неэквивалентных позиций воды.

Позиция Pb(1), заселенная наполовину, имеет координационное число 6 и расположена в центре узкого канала, на оси третьего порядка. Координационный полиэдр Pb(1) представляет собой искаженную тригональную призму, три вершины которой занимают атомы O(2) каркаса с расстоянием Pb(1)–O(2), равным 2.93(1) Å. Остальные вершины этого полиэдра — молекулы воды OW5 и OW6; степень заполнения этих позиций такова, что суммарное число молекул воды, координирующих Pb(1), равно в среднем 2.64. Расстояния Pb(1)–OW(5) и Pb(1)–OW(6) находятся в диапазоне 2.47(1)–2.65(1) Å.

Позиция Pb(2) находится в широком канале у его стенок, на плоскости симметрии. Заселенность этой позиции ионами Pb²⁺ составляет 13%. Предположительно в Pb(2) присутствует также небольшая примесь кальция. К координационному окружению Pb(2) относятся три атома O каркаса и семь молекул воды на расстояниях от 2.47 до 3.14 Å.

Выводы

Полученные результаты показывают, что микропористые силикатные материалы со структурами на основе трехслойных тетраэдрических пакетов могут быть использованы как эффективные иониты для

очистки вод от ионов Rb⁺ и Cs⁺ и для извлечения серебра из разбавленных растворов (например, растворов, получаемых путем бактериального выщелачивания бедных руд). Возможность синтезировать гмелинит в значительных количествах из дешевого и доступного сырья (из смеси галлуазита, доломита и обсидиана или в реакциях золы уноса ТЭЦ с растворами гидроксидов щелочных металлов) делает этот цеолит перспективным материалом для очистки водоемов от тяжелых металлов.

Активность гмелинита зависит от исходного содержания в нем обменных катионов: наиболее активным ионитом является гмелинит-Na. Существенным результатом настоящей работы является вывод о том, что в ионообменных реакциях гмелинита с растворами CuSO₄ и Pb(NO₃)₂ участвуют не только катионы металлов, но и соответственно ионы H₃O⁺ и NO₃⁻.

Благодарности

Работа частично (в части сбора и исследования исходного материала) выполнена в соответствии с темой государственного задания, номер государственного учета ААА-А19-119092390076-7. Исследования ионообменных свойств гюнтерблассита и гмелинита выполнены при поддержке РФФИ (соответственно проекты 18-29-12007_мк и 18-55-18003-Болг_а). Авторы благодарны Г. В. Шилову за предоставленные данные монокристалльного дифракционного эксперимента и Н. В. Зубковой за помощь в интерпретации структурных данных.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Чуканов Никита Владимирович, д.ф.-м.н., г.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7827-726X>

Червонная Надежда Анатольевна, н.с., к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4480-1286>

Кажева Ольга Николаевна, с.н.с., к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5815-6356>

Ермолаева Вера Никитична,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7823-0322>

Варламов Дмитрий Анатольевич, с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8474-7851>

Ван Константин Владимирович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8053-332X>

Список литературы

- [1] Чуканов Н. В., Расцветова Р. К., Аксенов С. М., Пеков И. В., Зубкова Н. В., Бритвин С. Н., Балаковский Д. И., Шюллер В., Тернес Б. Гюнтерблассит $(K, Ca)_{3-x}Fe[(Si, Al)_{13}O_{25}(OH, O)_4] \cdot 7H_2O$ — новый минерал, первый филлосиликат с тройным тетраэдрическим слоем // Зап. РМО. 2012. Т. 58. № 11. С. 71–79 [Chukanov N. V., Rastsvetaeva R. K., Aksenov S. M., Pekov I. V., Zubkova N. V., Britvin S. N., Belakovskiy D. I., Schüller W., Ternes B. Günterblässite, $(K, Ca)_{3-x}Fe \times [(Si, Al)_{13}O_{25}(OH, O)_4] \cdot 7H_2O$, a new mineral: The first phyllosilicate with triple tetrahedral layer // Geol. Ore Deposits. 2012. V. 54. N 8. P. 656–662. <https://doi.org/10.1134/S1075701512080065>].
- [2] Расцветова Р. К., Аксенов С. М., Чуканов Н. В. Кристаллическая структура гюнтерблассита — первого минерала с трехслойным тетраэдрическим пакетом // ДАН. 2012. Т. 442. № 6. С. 766–770 [Rastsvetaeva R. K., Aksenov S. M., Chukanov N. V. Crystal structure of günterblässite, a new mineral with a triple tetrahedral layer // Dokl. Chem. 2012. V. 442. N 2. P. 57–62. <https://doi.org/10.1134/S0012500812020115>].
- [3] Чуканов Н. В., Зубкова Н. В., Пеков И. В., Балаковский Д. И., Шюллер В., Тернес Б., Бласс Г., Пушчаровский Д. Ю. Хиллесхаймит $(K, Ca, \square)_2(Mg, Fe, Ca, \square)_2 \times [(Si, Al)_{13}O_{23}(OH)_6](OH) \cdot 8H_2O$ — новый слоистый силикат группы гюнтерблассита // Зап. РМО. 2012. Т. 141. № 3. С. 29–39 [Chukanov N. V., Zubkova N. V., Pekov I. V., Belakovskiy D. I., Schüller W., Ternes B., Blass G., Pushcharovsky D. Yu. Hillesheimite, $(K, Ca, \square)_2 \times (Mg, Fe, Ca, \square)_2[(Si, Al)_{13}O_{23}(OH)_6](OH) \cdot 8H_2O$, a new phyllosilicate mineral of the günterblässite group // Geol. Ore Deposits. 2013. V. 55. N 7. P. 549–557. <https://doi.org/10.1134/S1075701513070052>].
- [4] Sharygin V. V., Pekov I. V., Zubkova N. V., Khomyakov A. P., Stoppa F., Pushcharovsky D. Yu. Umbrianite, $K_7Na_2Ca_2[Al_3Si_{10}O_{29}]F_2Cl_2$, a new mineral species from melilitolite of the Pian di Celle volcano, Umbria, Italy // Eur. J. Mineral. 2013. V. 25. P. 655–669. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2013/0025-2306>
- [5] Jain S. K. Protective role of zeolite on short- and long-term lead toxicity in the teleost fish *Heteropneustes fossilis* // Chemosphere. 1999. V. 39. N 2. P. 247–251.
- [6] Pansini M., Colella C., Caputo D., de'Gennaro M., Langella A. Evaluation of phillipsite as cation exchanger in lead removal from water // Micropor. Mater. 1996. V. 5. P. 357–364. [https://doi.org/10.1016/0927-6513\(95\)00071-2](https://doi.org/10.1016/0927-6513(95)00071-2)
- [7] Torracca E., Galli P., Pansini M., Colella C. Cation exchange reactions of a sedimentary chabazite // Micropor. Mesopor. Mater. 1998. V. 20. N 1. P. 119–127. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(97\)00020-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(97)00020-6)
- [8] Sacerdoti M., Passaglia E., Carnevali R. Structural refinements of Na-, K-, and Ca-exchanged gmelinites // Zeolites. 1995. V. 15. N 3. P. 276–281. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)00024-M](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)00024-M)
- [9] Chiyoda O., Davis M. Adsorption studies with gmelinite zeolites containing mono-, di- and trivalent cations // Micropor. Mesopor. Mater. 2000. V. 38. N 2. P. 143–149. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(99\)00287-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(99)00287-5)
- [10] Chatterjee M., Ganguli D., Saha P. Synthesis and characterization of gmelinite-and chabazite-type molecular sieve zeolites // Trans. Indian Ceram. Soc. 2014. V. 35. N 5. P. 99–105. <https://doi.org/10.1080/0371750X.1976.10840871>
- [11] Мамедова Г. А. Синтез цеолита с гмелинитовой структурой в системе доломит-галлуазит-обсидиан // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. № 5. С. 688–691 [Mamedova G. A. Synthesis of zeolite with a gmelinite structure in the dolomite-halloysite-obsidian system // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. N 5. P. 518–521. <https://doi.org/10.1134/S1087659616050102>].
- [12] Sugiyama T., Inoba S., Otsuka T., Hiei Y., Yamamoto T. The microstructure and cation exchange ability of zeolite composed hardened material // J. Soc. Mater. Sci. Japan. 2015. V. 64. N 8. P. 634–640. <https://doi.org/10.2472/jsms.64.634>
- [13] Chukanov N. V., Pekov I. V., Rastsvetaeva R. K., Aksenov S. M., Zadov A. E., Van K. V., Blass G., Schüller W., Ternes B. Lileyite, $Ba_2(Na, Fe, Ca)_3 \times MgTi_2(Si_2O_7)_2O_2F_2$, a new lamprophyllite-group mineral from the Eifel volcanic area, Germany // Eur. J. Mineral. 2012. V. 24. P. 181–188. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2012/0024-2174>
- [14] Lykova I. S., Pekov I. V., Chukanov N. V., Yapaskurt V. O., Varlamov D. A., Zolotarev A. A., Jr. Ion exchange in lomonosovite, murmanite and günterblässite: experimental data // Abstr. of the Int. Conf. «Minerals as Advanced Materials III», Kirovsk, June 23–30, 2013. P. 11–12.
- [15] Zubkova N. V., Chukanov N. V., Pekov I. V., Turchkova A. G., Lykova I. S., Schüller W., Ternes B., Pushcharovsky D. Yu. Crystal chemistry of a B-dominant analogue of hydrodelhayelite and natural ion-exchange transformations in double- and triple-layer phyllosilicates in post-volcanic systems of the Eifel region, Germany // Mineral. Petrol. 2016. V. 110. P. 885–893. <https://doi.org/10.1007/s00710-016-0441-7>
- [16] Seryotkin Yu. V., Likhacheva Yu., Rashchenko S. V. Structural evolution of Li-exchanged natrolite at pressure-induced over-hydration: An X-ray diffraction study // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. P. 1377–1385. <https://doi.org/10.1134/S0022476616070118>

- [17] *Seryotkin Y. V., Bakakin V. V., Likhacheva A. Y., Dementiev S. N., Rashchenko S. V.* Structural behavior of Tl-exchanged natrolite at high pressure depending on the composition of pressure-transmitting medium // *Phys. Chem. Minerals*. 2017. V. 44. P. 615–626. <https://doi.org/10.1007/s00269-017-0887-0>.
- [18] *Miller F. A., Wilkins C. H.* Infrared spectra and characteristic frequencies of inorganic ions // *Anal. Chem.* 1952. V. 24. N 8. P. 1253–1294.
- [19] *Вигдорчик А. Г., Малиновский Ю. А.* Кристаллическая структура Ва-замещенного гмелинита $\text{Ba}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Кристаллография*. 1986. Т. 31. № 5. С. 879–881 [*Vigdorchik A. G., Malinovskii Yu. A.* Crystal structure of Ba-substituted gmelinite $\text{Ba}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1986. V. 31. N 5. P. 519–521].
-