



УДК 544.723

Рентгенофазовое исследование изменения структуры природного цеолита в результате сорбции тяжелых металлов

© 2019 Белова Т.П., Ершова Л.С., Ратчина Т.И.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения
Российской академии наук (НИГТЦ ДВО РАН), Петропавловск-Камчатский*

Поступила в редакцию 24.04.2019 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/2228

На основании исследований с использованием рентгеновской порошковой дифракции с применением расчета по методу Ритвельда установлено, что цеолитовый туф Ягоднинского месторождения состоит из клиноптилолита-Na (23.0 %), клиноптилолита-Ca (52.1%) и морденита (12.9%). В результате сорбции тяжелых металлов происходит изменение параметров кристаллической решетки морденита, прослеживается уменьшение размеров в направлении осей *a* и *b* и уменьшение объема элементарной ячейки обработанного цеолита по сравнению с исходным в ряду: Cu→Ni→Co→Fe. Рассчитана величина обменной емкости по никелю, кобальту, меди и железу при обработке цеолитов индивидуальными растворами, а также их смесью, ее значение изменяется от 9 до 18 мг-экв/кг в зависимости от состава раствора. Во всех случаях наблюдается превышение количества вещества вытесненных катионов над количеством вещества поглощенных катионов, так при насыщении цеолита кобальтом вытесняется на 5.5% больше обменных катионов; при насыщении медью или железом – на 11.9-12.0%, соответственно. Максимальное превышение количества вещества вытесненных катионов над количеством вещества поглощенных катионов наблюдается при насыщении цеолита ионами никеля – до 25%. Отмечается, что наряду тяжелыми металлами в обменной реакции участвует растворитель – вода, что подтверждается изменением рН элюата на 1-2 единицы в щелочную область. На основе сопоставления количества вещества поглощенных катионов с количеством вещества вытесненных катионов, установлено, что преобладающим является механизм ионного обмена.

Ключевые слова: сорбция, сорбционная емкость, цеолит, медь, никель, кобальт, железо, рентгенодифракционные исследования.

XRD investigations of the structure changes of natural zeolite as a result of the heavy metals sorption

© 2019 Belova T.P., Ershova L.S., Ratchina T.I.

*Federal State Budgetary Institution of Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch,
Russian Academy of Sciences (RGC FEB RAS), Petropavlovsk-Kamchatsky*

Based on researches using an X-ray powder diffraction using the Rietveld method it was found that zeolite tuff of Yagodninsky deposit consists of clinoptilolite – Na (23.0%), clinoptilolite – Ca (52.1%) and mordenite (12.9%). As a result of heavy metal sorption the parameters of crystal mordenite grid changed, the sizes in the direction of *a* and *b* axis decreased and the volume of elementary unit cell of processed zeolite in comparison with original one in a row: Cu→Ni→Co→Fe decreased. Value of exchange capacity on nickel, cobalt, copper and ferrum when processing zeolites with individual solutions as well as its mixture was calculated. Value of exchange capacity changes from 9 to 18 mg-eqv/kg depending on the solution composition.

In all cases there was an amount exceedance of substance of displaced cations over the amount of substance of absorbed cations. When zeolite is saturated with cobalt the exchange cations are displaced more than 5%; when zeolite is saturated with copper or ferrum – 11.9-12.0%, respectively. Maximum amount exceedance of displaced cations substance over the amount absorbed cations substance is observed when zeolite saturating with nickel – to 25%. The authors note that solvent – water is involved in exchange reaction along with heavy metals, it is confirmed by pH change of eluate by 1-2 units. On the basis of comparison of substance amount of absorbed cations with substance amount of displaced cations, it was determined that the mechanism of ions exchange is predominant.

Keywords: sorption, sorption capacity, zeolite, copper, nickel, cobalt, iron, XRD investigations.

Введение

Цеолиты образуют большое семейство алюмосиликатов, которые изучаются минералогами более 200 лет [1-3]. Месторождения цеолитов широко распространены, по генетическому признаку выделяют [2, 3] несколько типов месторождений, среди которых стоит отметить месторождения цеолитов, возникающих при процессах постмагматической гидротермальной деятельности. На территории Камчатского края [4] имеется крупное месторождение природных цеолитов – Ягоднинское месторождение. Оно располагается в 120 км от г. Петропавловска-Камчатского, в 90 км от г. Елизово, в 30 км от шоссе Петропавловск-Камчатский-Октябрьский (Восточное побережье). Площадь месторождения составляет 350 га. Мощность полезной толщи составляет 80-100 м. Месторождение относится к гидротермально-метасоматическому типу месторождений. Ягоднинское месторождение сформировано в кальдерных условиях в результате преобразования кислого вулканического стекла пеплово-пемзовых туфов под воздействием пропитывающих низкотемпературных щелочных гидротермальных растворов в условиях закрытой системы.

Природный цеолит Ягоднинского месторождения обладает высокой катионообменной емкостью [5], высокой механической прочностью, устойчивостью к агрессивным средам, что позволяет применять их в широком интервале pH. Ранее [6-8] авторы изучали сорбцию цветных металлов из растворов низких концентраций натуральными и модифицированными цеолитами. В перспективе, горнорудные предприятия Камчатского края могут стать основными потребителями природного цеолита для повышения степени экологической безопасности производств по добыче и переработке руд, вовлекаемых в промышленное освоение рудных месторождений. При создании производства узкофракционного цеолита значительно возрастут экспортные возможности камчатского цеолита в связи с высокой его конкурентоспособностью. Производство активированных и модифицированных форм цеолита Ягоднинского месторождения Камчатского края существенно расширят сферы его использования, а, следовательно, и спрос. Освоение Ягоднинского месторождения цеолитов имеет большое социально-экономическое значение для Камчатского края [5].

Известны многочисленные исследования сорбционной способности природных материалов. Например, проведено изучение кинетики сорбции тяжелых металлов Sr, Ni, Zn из поверхностной воды с pH 6-8 методом «тонкого слоя» на природном цеолите клиноптилолите и органоцеолите ПЭИ-КЛТ [9]. Детально изучена избирательная сорбция катионов группы железа и катионов меди на глауконите [10, 11] проведена оценка избирательности активных центров сорбентов при сорбции экотоксикантов [12]. Разработан способ очистки природных и сточных вод от ионов Hg(II), Pb(II) и Cd(II) природным цеолитом Хотынецкого месторождения [13], изучены равновесие и кинетика сорбции ионов лантана природными мономинеральными фракциями цеолитов [14]. Однако, сведения о структурных изменениях [15], происходящих в сорбенте в результате обмена с тяжелыми металлами крайне ограничены.

Целью настоящей работы явилось выявление структурных изменений, происходящих в цеолите в результате сорбции меди, никеля кобальта и железа из сульфатных растворов.

Эксперимент

Природный цеолитовый туф, использованный в экспериментах, был получен с Ягоднинского месторождения Камчатского края (Россия). Цеолитовый туф представляет собой массивную породу зеленовато-серого цвета. Подготовку цеолита проводили следующим образом: пробу измельчали в щековой дробилке, на ситах выделяли фракцию с размерами 0.25-0.5 мм, отмывали дистиллированной водой, твердую и жидкую фазы разделяли центрифугированием или фильтрованием, сушили на воздухе при комнатной температуре. Средняя проба подготовленного цеолита была подвергнута химическому силикатному (табл. 1) и минералогическому (табл. 2) анализам.

Таблица 1. Химический состав цеолитовой руды

Компонент	Содержание, %
SiO ₂	68.91
Al ₂ O ₃	12.66
K ₂ O	3.70
Na ₂ O	2.45
Fe ₂ O ₃ (общ.)	1.41
CaO	1.31
TiO ₂	0.34
MgO	0.31
MnO	0.06
P ₂ O ₅	0.01
H ₂ O	8.84

Таблица 2. Минеральный состав цеолитового туфа Ягоднинского месторождения Камчатского края (Россия)

Название минеральной фазы	Химическая формула	Масс. доля, %	Номер карты
Морденит	$K_{2.77} Ca_{1.86} Na_{1.90} (Al_{7.89} Si_{40.15} O_{96}) (H_2O)_{28.72}$	12.9	01-074-3676
Клиноптилолит-Na	$(Ca_{1.8} Mg_{1.6} Na_{4.24} K_{2.8}) (Al_{8.16} Si_{27.84} O_{72}) (H_2O)_{24.88}$	23.0	01-079-1461
Клиноптилолит-Sa	$(Na_{1.32} K_{1.28} Ca_{1.72} Mg_{0.52}) (Al_{6.77} Si_{29.23} O_{72}) (H_2O)_{26.84}$	52.1	01-089-7538
Анортит	$Ca(Al_2Si_2O_8)$	10.7	01-076-0948
Альбит	$NaAlSi_3O_8$	0.84	00-020-0572
Кристобалит	SiO ₂	0.46	00-003-0257

Эксперименты по насыщению природного цеолитового туфа тяжелыми металлами вели в статических условиях при комнатной температуре (20±2°C). Навески воздушно сухого цеолита помещали в конические колбы, добавляли модельные растворы в соотношении Т:Ж=1:5, и устанавливали в аппарат для встряхивания. Одно-

временно с этим был проведен холостой опыт, в этих же условиях навеска цеолита была приведена в соприкосновение с дистиллированной водой. Модельные растворы готовили путем растворения точной навески соответствующей соли. Всего было приготовлено четыре раствора, содержащих сульфаты никеля ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), кобальта ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) и железа ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) в одинаковых количествах, с концентрацией – 3.5 мг-экв/дм³. Пятый раствор представлял собой смесь равных количеств солей по 3.5 мг-экв/дм³ (Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+}). Время контакта составляло 24 часа. Ранее при снятии кинетических кривых установлено, что равновесие наступает по истечении 24 часов.

Статическую обменную емкость (Q , мг-экв/г) рассчитывали по уравнению:

$$Q = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m},$$

где C_0 и C_t – начальная и равновесная концентрации вещества в растворе мг-экв/дм³; V – объем раствора, дм³; m – навеска сорбента, г.

Твердую и жидкую фазы разделяли фильтрованием через бумажный фильтр «белая лента», твердую фазу промывали дистиллированной водой, высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. После чего произвольную массу высушенного цеолита растирали в агатовой ступке. Далее высушивали в сушильном шкафу при температуре 60-65°C в течение 8 часов, затем формировали таблетку.

Содержание катионов меди, никеля, кобальта, железа, магния в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре AA-6300 фирмы «Shimadzu» (Япония), используя лампы на Cu, Ni, Co, Fe и Mg с полым катодом. Атомизацию проводили в ацетилено-воздушном пламени. Содержание обменных катионов калия, натрия, определяли, используя этот же прибор, в эмиссии. Кальций определяли трилонометрически. Определение минерального состава твердой фазы проводили на рентгеновском дифрактометре RIGAKU Ultima-IV (Япония) ($\text{Cu K}\alpha$). Рентгеновский генератор работал при мощности 40 кВ и 30 мА, скорость сканирования составляла 1.0 град/мин, с шагом 0.02 град, в угловом диапазоне от 3 до 50 град (2 theta). Полученные дифрактограммы были проанализированы в соответствии с методом Ритвельда [16] с использованием программы PDXL, работающей на персональном компьютере. Кристаллические фазы были идентифицированы с использованием базы данных ICDD – Международного центра дифракционных данных для неорганических веществ.

Обсуждение результатов

На основании химического анализа, результаты которого представлены в табл. 1, рассчитан силикатный модуль: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.44$, что позволяет его отнести к высококремнистым алюмосиликатам. Обменные катионы представлены калием, натрием, кальцием. Теоретически рассчитанная обменная емкость составляет 2.04 мг-экв/г. Необходимо отметить, что в реальных условиях полная теоретическая обменная емкость не может быть достигнута, ввиду недоступности обменных центров для ионов-сорбатов.

Количественный анализ по методу Ритвельда [16] показал, что цеолитовый туф Ягоднинского месторождения на 88% состоит из клиноптилолита-Na (23.0%), клиноптилолита-Ca (52.1%) и морденита (12.9%). Морденит имеет орторомбическую структуру, клиноптилолит-Na и клиноптилолит-Ca – моноклинную. Другие фазы представлены анортитом, альбитом, кристобалитом, на долю второстепенных фаз приходится около 12%. В виде единичных включений визуально определяются био-

тит и мусковит. Дифрактограммы образца исходного цеолитового туфа и цеолитового туфа, насыщенного металлами, а также количественное соотношение основных фаз, рассчитанное по методу Ритвельда, представлено на рис. 1 и в табл. 2.

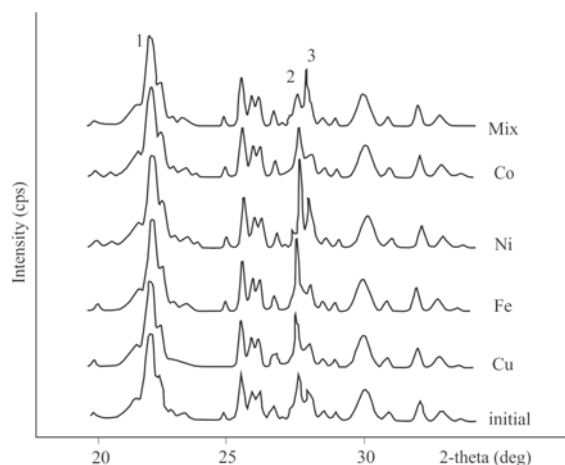


Рис. 1. Дифрактограммы образцов исходного цеолитового туфа Ягоднинского месторождения Камчатского края (Россия) и цеолита, насыщенного тяжелыми металлами

На основании анализа параметров кристаллической решетки морденита (табл. 3) прослеживается уменьшение размеров в направлении осей a и b , а, следовательно, и объема элементарной ячейки обработанного цеолита по сравнению с исходным в ряду: $\text{Cu} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Co} \rightarrow \text{Fe}$. При этом, в направлении оси c изменений не происходит. Для клиноптилолита- Na и клиноптилолита- Ca подобной закономерности не выявлено. Полученные данные согласуются с ионными радиусами, приведенными в таблице 4 по данным [17] и [18]. Ионные радиусы обменных катионов превышают значения ионных радиусов сорбатов. Зависимость значений ионных радиусов в кристалле от координационного числа сорбата, позволяют предположить, что ионы меди, никеля, кобальта и железа в фазе цеолита могут занимать различные положения и иметь разные координационные числа. Однако, это предположение требует более детального экспериментального и теоретического подтверждения, выходящего за рамки данной работы.

Таблица 3. Параметры кристаллических решеток минералов, входящих в состав исходных и обработанных образцов цеолитов Ягоднинского месторождения Камчатского края

Параметры кристаллической решетки	Форма цеолита					
	Исх	Cu	Ni	Co	Fe	Mix
l	2	3	4	5	6	7
	Морденит					
$a(\text{Å})$	18.14	18.12	18.08	18.02	17.93	18.02
$b(\text{Å})$	20.57	20.44	20.47	20.39	20.35	20.46
$c(\text{Å})$	7.54	7.52	7.51	7.51	7.51	7.53
$\beta(\text{deg})$	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0	90.0
$V(\text{Å})^3$	2814	2784	2781	2758	2740	2775
	Клиноптилолит- Na					
$a(\text{Å})$	17.67	17.65	17.66	17.62	17.61	17.66

<i>l</i>	2	3	4	5	6	7
b(Å)	17.94	17.93	17.93	17.89	17.88	17.93
c(Å)	7.42	7.41	7.42	7.40	7.39	7.42
beta(deg)	116.5	116.5	116.5	116.5	116.5	116.5
V(Å) ³	2104	2099	2102	2088	2083	2102
Клиноптилолит-Са						
a(Å)	17.68	17.67	17.70	17.62	17.61	17.67
b(Å)	17.96	17.95	17.98	17.90	17.89	17.95
c(Å)	7.41	7.41	7.42	7.38	7.38	7.41
beta(deg)	116.3	116.3	116.3	116.3	116.3	116.3
V(Å) ³	2109	2104	2118	2088	2085	2106

Параметры элементарной ячейки зависят от состава твердой фазы. Замещение или внедрение катионов сопровождается отклонениями параметров элементарной ячейки, уширением линий на рентгенограммах. О внутренних напряжениях в элементарных ячейках можно судить по профилю и сдвигу линий. На дифрактограмме (рис. 1) можно выделить три наиболее характерных рефлекса: 1 – $2\theta=22.48$ град, соответствующий клиноптилолиту-На (1.3.1) и клиноптилолиту-Са (4.0.0); 2 – $2\theta=27.43$ град, соответствующий мордениту (1.3.2); 3 – $2\theta=28.16$ град, соответствующий мордениту (5.3.0), клиноптилолиту-На (4.2.-2), клиноптилолиту-Са (4.2.-2). Положение пика в области угла $2\theta=27.43$ град у исходного образца цеолита, соответствующего мордениту (1.3.2), увеличивается до 27.70 град у обработанного многокомпонентным раствором солей тяжелых металлов. Также прослеживается смещение этого пика и при обработке исходного цеолита однокомпонентным раствором, значения угла 2θ увеличивается в ряду: $\text{исх} \approx \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{смесь}$, что согласуется с изменением ионных радиусов в твердой фазе (табл. 4). Изменение интенсивности пика при данном значении угла 2θ увеличивается в ряду: $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{исх} \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{смесь}$. В непосредственной близости располагается пик со значением угла $2\theta=27.68$ град, соответствующий мордениту (5.1.1) и клиноптилолиту На (1.5.-1). Для указанного рефлекса наблюдается незначительное отклонение угла 2θ в пределах погрешности ± 0.02 град для всех образцов, кроме образца цеолита, обработанного раствором, содержащим смесь тяжелых металлов. Зафиксировано смещение угла на $2\theta=0.26$ град. Интенсивность пиков увеличивается в ряду: $\text{смесь} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{исх} \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$. В области угла $2\theta=28.16$ град наблюдается пик представляющий собой наложение рефлексов трех минералов – морденита (5.3.0), клиноптилолита-На (4.2.-2), клиноптилолита-Са (4.2.-2). Его положение не изменяется при насыщении цеолита индивидуальными растворами ионов меди, железа и кобальта, но уменьшается на 0.16 град при насыщении цеолита раствором, содержащим ионы никеля и раствором, представляющим собой смесь ионов тяжелых металлов. Для них зафиксировано наибольшие значения интенсивности пиков, увеличение интенсивности прослеживается в ряду: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{исх} \rightarrow \text{смесь} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$.

Данные, представленные в таблице 5, показывают, что основными обменными катионами являются натрий и кальций. При выдерживании цеолита в контакте с водой обнаружено, что происходит вытеснение преимущественно ионов кальция и натрия. Учитывая объем раствора и массу цеолита, получаем, что при контакте с водой кальция извлекается 0.0055 мг-экв/г, а натрия – 0.0015 мг-экв/г. При этом pH раствора смещается в щелочную область на 2.43 единицы. Содержание ионов калия и магния в водной вытяжке ниже предела определения.

Таблица 4. Сопоставление ионных радиусов $R_{и}$ в кристалле, в растворе для координационных чисел 4 и 6 по данным Л.Т. Бугаенко и др. [17] и С.С. Бацанова [18]

Ион	Координационное число	$R_{и}$ в кристалле, нм	$R_{и}$ в растворе, нм
Na^+	6	0.098±0.005	0.097±0.006
* K^+	4	0.127	–
K^+	6	0.132±0.006	0.141±0.008
Mg^{2+}	6	0.071±0.005	0.070±0.004
Ca^{2+}	6	0.100±0.003	0.103±0.005
* Cu^{2+}	4	0.057	–
Cu^{2+}	6	0.075±0.002	0.072±0.002
* Ni^{2+}	4	0.049	–
Ni^{2+}	6	0.070±0.002	0.067±0.001
* Co^{2+}	4	0.058	–
Co^{2+}	6	0.074±0.001	0.072±0.001
* Fe^{2+}	4	0.063	–
* Fe^{2+}	6	0.078	–

* – данные по [18]

Таблица 5. Состав растворов и статическая обменная емкость исходных образцов цеолитов Ягоднинского месторождения Камчатского края

Компонент индивидуального раствора	Концентрация сорбата, мг-экв/дм ³		Концентрация обменных катионов, C_t , мг-экв/дм ³				Δ рН	Q , мг-экв/г
	C_0	C_t	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}		
H_2O	–	–	0.301	<0.01	1.108	<0.01	2.43	–
Cu^{2+}	3.335	0.021	2.975	0.158	0.439	0.137	1.64	0.017
Co^{2+}	3.800	0.152	2.953	0.163	0.549	0.188	1.21	0.018
Ni^{2+}	3.271	0.023	2.919	0.154	0.549	0.188	1.64	0.015
Fe^{2+}	3.652	0.107	3.158	0.177	0.480	0.155	2.14	0.018
Компоненты смеси	–	–	6.264	0.358	3.293	0.770	0.77	–
Cu^{2+}	3.210	0.378	–	–	–	–		0.014
Co^{2+}	3.800	1.354	–	–	–	–		0.012
Ni^{2+}	3.508	1.714	–	–	–	–		0.009
Fe^{2+}	3.759	0.766	–	–	–	–		0.015

В основном в реакции обмена участвуют ионы натрия и кальция, их вклад в ионный обмен более существенный, чем вклад ионов калия и магния. Обмен с катионами цветных металлов и железа происходит согласно схемам: $2Na^+ \leftrightarrow Me^{2+}$ и $Ca^{2+} \leftrightarrow Me^{2+}$. Сопоставляя количество вещества поглощенных катионов с количеством вещества вытесненных катионов, можно утверждать, что преобладающим является механизм ионного обмена. Во всех случаях наблюдается превышение количества вещества вытесненных катионов над количеством вещества поглощенных катионов, так при насыщении цеолита кобальтом вытесняется на 5.5% больше обменных катионов; при насыщении медью или железом – на 11.9-12.0%, соответственно. Максимальное превышение количества вещества вытесненных катионов над количеством вещества поглощенных катионов наблюдается при насыщении цеолита ионами никеля – до 25%. Смещение рН в результате обмена происходит в щелочную область, Δ рН составляет в среднем 1.21-1.64 единицы, и только при обмене из индивидуального раствора сульфата железа (II) Δ рН составляет 2.14 единицы. Изменение

pH подтверждает тот факт, что в реакции ионного обмена участвует растворитель – вода, т.е. происходит обмен и на ионы гидроксония.

Заключение

Цеолиты Ягоднинского месторождения Камчатского края представляют собой перспективные сорбенты для извлечения из водных растворов ионов тяжелых металлов. Рентгенодифракционный анализ с использованием RIGAKU Ultima-IV (Япония) с применением количественного анализа по методу Ритвельда показал, что цеолитовый туф Ягоднинского месторождения на 88 % состоит из клиноптилолита-Na (23.0 %), клиноптилолита-Ca (52.1 %) и морденита (12.9 %). В результате сорбции тяжелых металлов происходит изменение параметров кристаллической решетки морденита, прослеживается уменьшение размеров в направлении осей *a* и *b* обработанного цеолита по сравнению с исходным в ряду: $\text{исх} \rightarrow \text{Cu} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Co} > \text{Fe}$.

Положение пика в области угла $2\theta = 27.43$ град, соответствующего мордениту (1.3.2), увеличивается до 27.70 град в ряду исходный цеолит – обработанный цеолит растворами тяжелых металлов различного состава в ряду: $\text{исх} \approx \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{смесь}$, что согласуется с изменением ионных радиусов в твердой фазе. На основе сопоставления количества вещества поглощенных катионов с количеством вещества вытесненных катионов, установлено, что преобладающим является механизм ионного обмена.

Список литературы

1. Обзор рынка природных цеолитов в СНГ. ООО «ИНФОМАЙН». М.: Изд-е 2-е. 2010. С. 1-14.
2. Barrer R.M. Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. Academic Press. FRS London. 1978. 360 с.
3. Breck D.W. Zeolite molecular sieves: structure. in: Chemistry and Use. John Wiley and Sons. New York. 1974. 782 с.
4. Шевчук В.Д. // *Горный вестник Камчатки*. 2008. Вып. 3. С. 32-34.
5. Белова Т.П., Латкин А.С. Разработка сорбентов для решения экологических проблем Камчатки. Петропавловск-Камчатский. Изд-во «КамчатГТУ». 2006. 117 с.
6. Белова Т.П. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. № 5. С. 280-285.
7. Belova T.P., Selivanova O.N. // *Journal of Environmental Science and Engineering*. 2012. Vol. 1. No 4. pp. 514-521.
8. Белова Т.П., Гавриленко Ю.С., Ершова Л.С. // *Горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал)*. Отдельный выпуск «Камчатка». ЗАО Горная книга. 2014. С. 300-307.
9. Кац Э.М., Кузьмина Т.Г. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т. 18. № 4. С. 505-514.
10. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Алехина О.В., Урядникова М.Н. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т. 18. № 1. С. 35-42.
11. Вигдорович В.И., Жуковская Т.В., Цыганкова Л.Е., Алехина О.В. и др. // *Химическая технология*. 2018. Т. 19. № 12. С. 530-540.
12. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Алехина О.В., Урядникова М.Н. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2018. Т. 84. № 9. С. 51-54.
13. Грибанов Е.Н., Оскотская Э.Р., Саунина И.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2018. Т. 18. № 3. С. 316-323.
14. Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2019. Т. 19. № 3. С. 325-333.
15. Paola Castaldi, Laura Santona, Stefano Enzo, Pietro Melis. // *J. of Hazardous Materials*. 2008. 156. pp. 428-434.
16. Young R.A. The Rietveld Method. Universiti Press. Oxford. 1993. 298 с.

17. Бугаенко Л.Т., Рябых С.М., Бугаенко А.Л. // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. 2008. Т. 49. № 6. С. 362-384.

18. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. М. Диалог-МГУ, 2000. 292 с.

References

1. Obzor gynka prirodnyh ceolitov v SNG. ООО «INFOMAJN», М., Izd-e 2-e, 2010, С. 1-14.

2. Barrer R.M. Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, FRS London, 1978. 360 p.

3. Breck D.W. Zeolite molecular sieves: structure, in: Chemistry and Use, John Wiley and Sons, New York, 1974. 782 p.

4. SHEvchuk V.D., *Gornyj vestnik Kamchatki*, 2008, Vyp. 3, pp. 32-34.

5. Belova T.P., Latkin A.S. Razrabotka sorbentov dlya resheniya ekologicheskikh problem Kamchatki, Petropavlovsk-Kamchatskij, Izd-vo «KamchatGTU», 2006, 117 p.

6. Belova T.P., *Sorbtsionnye i khromatoraficheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, No 5, pp. 280-285.

7. Belova T.P., Selivanova O.N., *Journal of Environmental Science and Engineering*, 2012, Vol. 1, No 4, pp. 514-521.

8. Belova T.P., Gavrilenko YU.S., Ershova L.S., *Gornyj informacionno-analiticheskij byulleten'*, (Nauchno-tekhnicheskij zhurnal), Otdel'nyj vypusk «Kamchatka», ZAO Gornaya kniga, 2014, pp. 300-307.

9. Кас Е.М., Кuz'mina T.G., *Sorbtsionnye i khromatoraficheskie protsessy*, 2018, Vol. 18, No 4, pp. 505-514.

10. Vigdorovich V.I., Cygankova L.E., Alekhina O.V., Uryadnikova M.N., *Sorbtsionnye i khromatoraficheskie protsessy*, 2018, Vol. 18, No 1, pp. 35-42.

11. Vigdorovich V.I., ZHukovskaya T.V., Tsygankova L.E., Alekhina O.V. et al., *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2018, Vol. 19, No 12, pp. 530-540.

12. Vigdorovich V.I., Cygankova L.E., Alekhina O.V., Uryadnikova M.N., *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*, 2018, Vol. 84, No 9, pp. 51-54.

13. Griбанov E.N., Oskotskaya E.R., Saunina I.V., *Sorbtsionnye i khromatoraficheskie protsessy*, 2018, Vol. 18, No 3, pp. 316-323.

14. Dampilova B.V., Zonkhoyeva E.L., *Sorbtsionnye i khromatoraficheskie protsessy*, 2019, Vol. 19, No 3, pp. 325-333.

15. Paola Castaldi, Laura Santona, Stefano Enzo, Pietro Melis, *J. of Hazardous Materials*, 2008, 156, pp. 428-434.

16. Young R.A., The Rietveld Method. Universiti Press, Oxford, 1993. 298 p.

17. Bugayenko L.T., Ryabykh S.M., Bugayenko A.L., *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Khimiya*, 2008, Vol. 49, No 6, pp. 362-384.

18. Batsanov S.S., *Strukturnaya khimiya. Fakti i zavisimosti*, М., Dialog-MGU, 2000, 292 p.

Белова Татьяна Павловна – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский

Ершова Людмила Сергеевна – младший научный сотрудник, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский

Ратчина Татьяна Ивановна – ведущий инженер, Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский

Belova Tatyana P. – Candidate of Technical Sciences, Leading Researcher, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky Russia, e-mail: tpbel@yandex.ru

Ershova Lyudmila S. – Junior Research Scientist, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky Russia, e-mail: ludmila-ershova8@mail.ru

Ratchina Tatyana I. – Lead Engineer, Research Geotechnological Center, Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Petropavlovsk-Kamchatsky, Russia