



УДК 544.72

Равновесие и кинетика сорбции ионов лантана на природных цеолитах

Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л.

ФГБУН Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ

Поступила в редакцию 3.10.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/749>

Исследованы равновесие и кинетика сорбции ионов лантана на природных мономинералах цеолитов – анальциме, стильбите, мезолите, сколеците, шабазите. Изотермы и кинетические кривые сорбции ионов лантана на минералах цеолитов содержат четко выраженные изломы, появление которых объяснено влиянием структурных факторов. Скорость сорбции ионов лантана на цеолитах контролируется диффузией в зерне.

Ключевые слова: сорбция, лантан, стильбит, анальцим, шабазит, мезолит, сколецит.

Equilibrium and kinetics of sorption of ions of lantan on natural zeolites

Dampilova B.V., Zonkhoeva E.L.

Geological Institute Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude

The purpose of this work was to study the equilibrium and kinetics of sorption of lanthanum ions on natural monomineral zeolites - analcime, stilbite, mesolite, scolecite, chabazite. The isotherms and kinetic curves of sorption of lanthanum ions on zeolite minerals contain clearly pronounced fractures. Similar isotherms containing extreme values of capacitance with its sharp drop were obtained by us in previous studies of the sorption of lanthanum ions on zeolite-containing tuffs. The rate of sorption of lanthanum ions on zeolites is controlled by diffusion in the grain. The obtained data indicate that the appearance of kinks on isotherms and kinetic curves of sorption of lanthanum ions on zeolite minerals is a regularity reflecting the nature of the sorbent and depends on structural factors. Structural factors include: the presence of 8-membered silicon-oxygen rings in the structure, the type of channels, the nature of the exchange cation and its localization, and the concentration of oxygen ions that ensure the electrostatic attraction of lanthanum ions to the zeolite framework. We assume that the appearance of kinks on sorption isotherms of lanthanum ions on zeolites can also be due to the fact that the sorbed high-charge lanthanum ions undergo hydrolysis in the zeolite phase, as a result of which the formed hydroxo compounds lead to a narrowing of the micropores, which limits ion exchange and determines a sharp drop in the capacity. Thus, the sorption capacity of zeolite minerals with respect to lanthanum ions depends significantly on the nature and structure of the zeolite.

Keywords: sorption, lanthanum, stilbite, analcime, chabazite, mesolite, scolecite.

Введение

Цеолиты относятся к каркасным алюмосиликатам с трехмерной структурой, обладающей микропористой структурой, включающей систему каналов и полостей, благодаря чему обладают хорошо развитой внутренней поверхностью. Цеолиты известны адсорбционными, ионообменными и каталитическими свойствами, которые

обуславливают многофункциональность их применения. Основными достоинствами природных цеолитов являются механическая прочность, химическая, термическая и радиационная устойчивость, низкая стоимость, крупные запасы месторождений.

Природная цеолитсодержащая порода представляет собой парагенезис цеолита и примесных минералов, поэтому она характеризуется также вторичной пористостью, под которой подразумевают пространство, состоящее из системы мезо- и макропор между частицами цеолита и вмещающей породой.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) применяют для получения сверхмагнитных, сверхлегких, сверхтвердых, сверхжаростойких и высокопрочных конструкционных материалов, что обеспечивает высокий спрос в современном мире. Близость химических свойств соседних элементов ряда лантаноидов затрудняет их выделение в индивидуальном виде. Для концентрирования, разделения и очистки РЗЭ от примесей используют различные методы, в т. ч. такие, как экстракция и ионный обмен.

Ионообменные свойства цеолитов достаточно подробно изучены по отношению к ряду элементов I и II групп Периодической системы Менделеева [1, 2]. Имеются разрозненные сведения об обмене трехзарядных катионов, в частности, редкоземельных элементов на природных цеолитах [1, 3, 4]. Ранее нами исследована сорбционная способность природных цеолитсодержащих пород – морденит- и клиноптилолитсодержащих туфов по отношению к ионам лантана [5, 6], методом симплекс-решетчатого планирования изучено извлечение клиноптилолитсодержащими туфами ионов La^{3+} , Pr^{3+} , Yb^{3+} и La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} из смешанных растворов [7, 8].

Целью данной работы явилось исследование сорбционной способности природных минеральных форм цеолитов по отношению к ионам лантана.

Эксперимент

Объектами исследования явились мономинералы природных цеолитов – анальцима, стильбита, мезолита, сколецита, шабазита, выделенные из базальтоидов Маргинтуйского вулканического поля [9]. Диагностика цеолитов проводилась методом порошковой дифрактометрии, съемки образцов проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в Cu_α -излучении с Ni-фильтром в диапазоне углов от 5 до 60° θ при скорости 1°/мин. Значения межплоскостных расстояний на дифрактограммах рассчитаны по [10], идентификация образцов произведена по данным, приведенных в [1, 11, 12]. По результатам химического анализа рассчитан формульный состав цеолитов [13]:

анальцим: $\text{Na}[(\text{AlO}_2)(\text{SiO}_2)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$; шабазит: $\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

стильбит: $\text{Ca}[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_7] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; мезолит: $\text{Ca}_2\text{Na}_2[(\text{AlO}_2)_7(\text{SiO}_2)_9] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$;

сколецит: $\text{Ca}_3[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Сорбция ионов лантана на цеолитах проводилась из водных растворов нитрата лантана. Анализ содержания ионов лантана в растворе проводился фотометрическим методом с арсеназо III на КФК-3 [14]. Чувствительность метода составляет 0.6 мкг/см³. Значение статической обменной емкости (СОЕ) рассчитывалось по разности концентраций ионов лантана в исходном и равновесном растворах. Анализ растворов на нитрат-ионы, проведенный колориметрическим методом по ГОСТ 18826-73, показал отсутствие их поглощения цеолитами.

Исходные растворы нитрата лантана имели значения рН в пределах 4.4-5.4 в зависимости от концентрации соли. Значения рН равновесных растворов повышались на 0.5-1.9 единиц в результате гидролиза цеолитов. Изотермы сняты в статических условиях по методу переменных концентраций из растворов нитрата лантана в интервале концентраций 0.002-0.05 мг-экв/см³ при регулярном перемешивании. Раз-

меры зерен цеолитов 0.25-0.5 мм, время контакта фаз 7 суток. Скорость сорбции на цеолитах изучена методом ограниченного объема из 0.01 мг-экв/см³ раствора нитрата лантана. Размер зерен 1-2 мм, время контакта изменялось от 1 минуты до 7 суток. В равновесных и кинетических экспериментах масса навески составляла 0.5 г, объем раствора 25 см³, температура 20°C. Эксперименты проведены в трех повторностях, погрешность измерений не превышала 10-15%. На рисунках кривые построены по средним значениям.

Анализ кинетических кривых и расчет параметров проводился по методике, предложенной Н.Ф. Челищевым применительно к цеолитам [2]. Константа скорости внешнедиффузионного процесса (R) найдена из уравнения: $R=dQ/dt/CK_{распр}$, где Q – концентрация обменивающегося иона в твердой фазе, t – время, dQ/dt – скорость поглощения иона при внешнедиффузионном механизме, определяемая за время $t \leq 1$ мин, из графика в координатах Q – t как тангенс угла наклона касательной, выходящей из начала координат; C – концентрация обменивающегося иона в растворе. Равновесный коэффициент распределения $K_{распр}=Q_{равн}/C_{равн}$, где $C_{равн}$ – равновесная концентрация сорбируемого иона в растворе. Константа скорости внутридиффузионного процесса (B) и эффективный коэффициент диффузии (D) рассчитаны из уравнений: $B=\pi^2 D/r^2$; $D=\pi^2 t g^2 \alpha /36$, где r – средний радиус частиц цеолита, значение $t g^2 \alpha$ определено из графика, построенного в координатах $(F - \sqrt{t})$ при малых степенях обмена. Степень обмена (F) найдена из отношения количества сорбированного иона к моменту времени t к количеству иона, поглощенного сорбентом в момент равновесия.

Основные характеристики пористой структуры цеолитов рассчитаны по методике, изложенной в работах Ф.М. Бобонич [15, 16]. Исходя из химического состава цеолитов, представленного в виде формулы $Me[(AlO_2)(SiO_2)_n] \cdot mH_2O$, получено отношение числа молекул воды к числу тетраэдров ($m/(n+2)$). По соотношению объемов, занимаемых водой ($V_{H_2O}=18$ см³/моль) и тетраэдрами ($V_t=24$ см³/моль, молекулярная масса $M_t=60$), можно рассчитаны доля свободного объема $V_{св}$ (1), объем пор $V_{пор}$ (2), плотность каркаса цеолита (без воды и катионов) d_k (3), плотность гидратированного d_r (4) и дегидратированного цеолита $d_{др}$ (5), число тетраэдров (в молях) в 1 см³ цеолита N_t (6), концентрация обменных катионов N_k (7), концентрация ионов кислорода N_o (8), энергия активации самодиффузии воды E (9).

$$V_{св} = \frac{mV_{H_2O}}{V_t(n+2)+mV_{H_2O}} \text{ (моль/см}^3\text{)}, \quad (1)$$

$$V_{пор} = \frac{mV_{H_2O}}{2M_{Me}+M_t(n+2)} \text{ (моль/см}^3\text{)}, \quad (2)$$

где M_{Me} - молекулярная масса металла (Na, Ca)

$$d_k = \frac{M_t(n+2)}{V_t(n+2)+mV_{H_2O}} \text{ (г/см}^3\text{)}, \quad (3)$$

$$d_r = \frac{2M_{Me}+M_t(n+2)+mM_{H_2O}}{V_t(n+2)+mV_{H_2O}} \text{ (г/см}^3\text{)}, \quad (4)$$

$$d_{др} = \frac{2M_{Me}+M_t(n+2)}{V_t(n+2)+mV_{H_2O}} \text{ (г/см}^3\text{)}, \quad (5)$$

$$N_t = 0,0166d_k \text{ (моль/см}^3\text{)}, \quad (6)$$

$$N_k = \frac{6,7}{m} \cdot 10^{22} \text{ (Me}^{z+}/\text{см}^3\text{)}, \quad (7)$$

$$N_o = \frac{6,7(n+2)}{m} 10^{22} \text{ (O}^{2-}/\text{см}^3\text{)}, \quad (8)$$

$$E = 14,6^3 \sqrt{(n+2)/m^2} \text{ (ккал/моль)}. \quad (9)$$

Обсуждение результатов

Изотермы сорбции ионов лантана на минералах цеолитов отличаются необычной формой, содержащей изломы. В первой экстремальной точке изотерм, полученной при низких концентрациях раствора $0.002 \text{ мг-экв/см}^3$, получены близкие значения емкости ($0.017\text{-}0.019 \text{ мг-экв/г}$) для всех цеолитов. Исключением является анальцим, для которого экстремальная точка на изотерме соответствует концентрации раствора $0.004 \text{ мг-экв/см}^3$ и сорбционная емкость достигла значения 0.034 мг-экв/г . С повышением концентрации сорбата до значения $0.006 \text{ мг-экв/см}^3$ величина СОЕ резко падает для анальцима (рис. 1 кр.2) и практически до нуля в случае мезолита, стильбита и сколецита (рис. 2). Для шабазита (рис. 1) вплоть до значения $0.007 \text{ мг-экв/см}^3$ равновесной концентрации катионов лантана наблюдается практически постоянная величина обменной емкости 0.026 мг-экв/г . Дальнейшее увеличение равновесной концентрации сорбата в случае шабазита и анальцима (рис. 1) сопровождается плавным повышением обменной емкости цеолитов. Для остальных минералов (рис. 2) при максимальной равновесной концентрации ионов La^{3+} в измеренном диапазоне наблюдается резкое падение обменной емкости. Максимальные значения СОЕ, достигнутые при $0.038 \text{ мг-экв/см}^3$, уменьшаются в ряду: шабазит \geq анальцим \geq мезолит $>$ стильбит \geq сколецит. Представляется, что с увеличением концентрации внешнего раствора усиливается роль структурных факторов, отличающих один цеолит от другого.

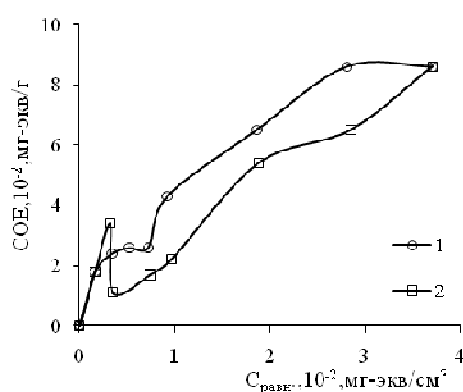


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов La^{3+} из раствора нитрата на шабазите (1) и анальциме (2)

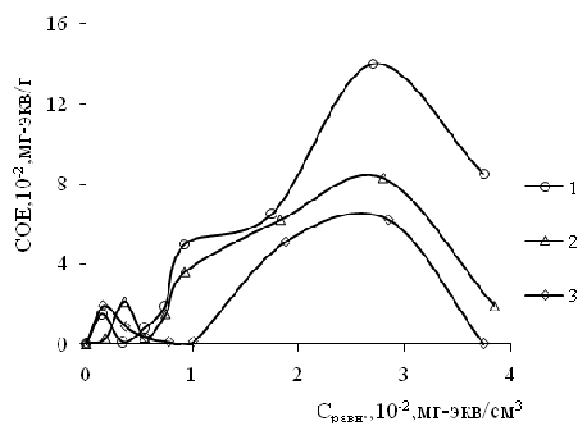


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов La^{3+} из раствора нитрата на мезолите (1), стильбите (2) и сколеците (3)

Похожие изотермы, содержащие экстремальные значения емкости с ее резким падением, получены нами в предыдущих исследованиях сорбции ионов лантана на цеолитсодержащих туфах [5, 17, 18]. Изотермы сорбции цеолитсодержащими туфами других ионов РЗЭ – неодима и самария, изученные авторами работ [19, 20], также содержат четко выраженные изломы. Однако в отличие от минералов цеолитов, цеолитсодержащие туфы полностью поглощают ионы лантана из разбавленных растворов, поэтому при малых степенях обмена изотермы имеют прямоугольную форму и проходят по оси ординат. Подобного типа изотермы, характеризующие чрезвычайно сильную адсорбцию при низких концентрациях, происходящую в результате высокого сродства адсорбата и адсорбтива, относят к классу Н по классификации Гильса [21].

В отличие от изотерм, полученных для сорбции ионов РЗЭ на цеолитсодержащих туфах, изотермы сорбции на мономинералах цеолитов не проходят по оси ординат в области низких концентраций раствора, однако также содержат четко выраженные изломы (рис. 1, 2). Аналогичное резкое уменьшение селективности к двухзарядным катионам при достижении определенной их концентрации в твердой фазе установлено на мордените, содержащем два типа каналов [2].

Исследуемые нами минеральные формы представляют собой узкопористые, с разной системой каналов, низкокремнистые цеолиты с мощным силовым полем, за исключением шабазита [1, 2]. В работе [24] предложен кристаллохимический принцип избирательности природных цеолитов, основанный на соразмерности входящих крупноразмерных катионов со свободным сечением 8-членных кремнекислородных колец в структуре цеолита. Все изученные нами цеолиты имеют 8-членные кольца [1], соразмерные иону лантана, кроме анальцима, содержащего 6-членные кольца с размерами окон 0.26 нм и сильно искаженные 8-членные кольца. Так, в структуре мезолита и сколецита содержатся окна с размерами 2.6x3.9 Å в 8-членных кольцах, соразмерными диаметру иона лантана 2.12-2.44 Å [24]. Сильбит, кроме 8-членных, имеет 10-членное кольцо, а шабазит – 4-членное.

Данный критерий применим для мезолита, сколецита, сильбита и шабазита, но не подходит для анальцима, содержащего сильно искаженные 8-членные кольца и узкие 6-членные кольца.

Вероятно, понятие кристаллохимического критерия избирательности может быть расширено, если рассмотреть также тип каналов, природу обменного катиона и его местоположение. Так, изотерма сорбции ионов лантана на шабазите содержит наименее выраженный максимум в области малых заполнений. Предполагается, что меньшая выраженность максимума емкости связана со структурой шабазита, представляющей собой широкопористую трехмерную систему эквивалентных пересекающихся каналов, почти не чувствительных к блокирующему влиянию примесей. Обменные катионы Ca^{2+} менее экранированы каркасом, не связаны с кислородом каркаса, что обеспечивает большую энергию взаимодействия с адсорбатом.

Изотерма анальцима содержит один максимум в области малых заполнений (рис.1, кривая 2). Кристаллическая структура характеризуется одномерной системой непересекающихся каналов, в которой движение возможно только в одном направлении и диффузия иона подвержена блокирующему влиянию примесей.

Сколецит, мезолит и сильбит имеют двумерную систему каналов, в которой катионы могут двигаться только в плоскости. Большие каналы в первых двух цеолитах параллельны оси *c* и соединяются малыми каналами, параллельными оси *b*. В структуре сильбита каналы расположены параллельно осям *a* и *c*, кроме того, имеются каналы, образованные 10-членными кольцами с размерами окон 4.1x6.2 Å [1].

Исследуемые цеолиты различаются также по типу обменного катиона и его местоположению. Анальцим содержит только ионы натрия, в шабазите и сильбите присутствуют ионы кальция и натрия, причем первых больше, в мезолите – почти равное их количество, сколецит содержит в подавляющем количестве кальций по сравнению с натрием. Обменные катионы шабазита локализованы в полостях, способных вместить больше ионов, что определило, вероятно, отсутствие второго экстремума на изотермах. Обменные катионы сильбита, мезолита и сколецита находятся в малых полостях, образованных при пересечении каналов, анальцима – в октаэдрических кольцах. Вероятно, емкость анальцима, сопоставимая с емкостью шабазита, обеспечивается ионами натрия, меньшими по размерам в сравнении с ионами кальция. Такая же емкость сильбита достигается за счет менее жесткой слоистой структуры и наличия широких каналов, образованных 10-членными кольцами. Наи-

меньшую емкость сколецита можно объяснить, очевидно, участием в обмене ионов кальция, количество которых превалирует в данном цеолите.

Нами предполагается, что появление изломов на изотермах сорбции ионов лантана на цеолитах может быть связано с тем, что сорбирующие высокозарядные ионы лантана подвергаются в фазе цеолита гидролизу [1], в результате чего образовавшиеся гидроксосоединения приводят к сужению микропор, что ограничивает ионный обмен и определяет резкое падение емкости. Учитывая, что в водных нитратных растворах ионы лантана находятся в виде крупных по размеру комплексов $(La(H_2O)_n)^{3+}$, $(La(H_2O)_nOH)^{2+}$, где $n=5\div 8$, а также $(La(H_2O)_nNO_3)^{2+}$, $(La(NO_3))^{2+}$, $(La(NO_3)_2)^+$ [22], предполагалось, что наиболее вероятной сорбционной формой являются трехзарядные катионы лантана.

Предлагаемый механизм вполне согласуется с расчетными данными параметров пористой структуры цеолитов (табл. 1). Полученные значения концентрации ионов кислорода N_o и энергии активации самодиффузии воды близки к литературным данным [1, 15].

Таблица 1. Значения параметров пористой структуры цеолитов

Цеолит	$V_{своб.}$, моль/см ³	$V_{пор.}$, моль/см ³	d_k , г/см ³	d_r , г/см ³	$d_{др.}$, г/см ³	N_T , моль/см ³	N_k , Me ⁺ / см ³	N_o , O ²⁻ / см ³	E, ккал/ моль
анальцим	0.20	0.08	2.00	2.71	2.51	0.03	3.35	20.1	16.7
сколецит	0.23	0.09	1.92	2.74	2.51	0.03	3.35	16.7	15.7
мезолит	0.31	0.14	1.72	2.49	2.18	0.03	2.23	11.7	12.0
стильбит	0.37	0.20	1.58	2.18	1.81	0.04	1.96	8.61	8.30
шабазит	0.43	0.25	1.43	2.17	1.74	0.02	1.12	6.70	8.04

Примечание: $V_{пор.}$ – объем пор, $V_{своб.}$ – доля свободного объема пор дегидратированного цеолита, d_k – плотность каркаса цеолита (без воды и катионов), d_r – плотность гидратированного цеолита, $d_{др.}$ – плотность дегидратированного цеолита, N_T – число тетраэдров в 1 см³ цеолита, N_k и N_o – концентрация обменных катионов и ионов кислорода, E – энергия активации самодиффузии воды.

Из таблицы видно, что представленный выше ряд емкости цеолитов в целом, за исключением анальцима, коррелирует с объемом пор $V_{пор.}$ и долей свободного объема пор $V_{своб.}$. Для анальцима получено самое высокое значение концентрации обменных катионов N_k и ионов кислорода N_o в сорбционном объеме. Установлено, что цеолиты с высокими значениями концентраций ионов кислорода в единице сорбционного объема характеризуются высокими значениями теплот адсорбции и активностью [23]. Очевидно, высокая концентрация ионов кислорода в единице сорбционного объема обеспечивает мощный отрицательный заряд, который определяет электростатические силы притяжения к каркасу анальцима. Из изотермы анальцима видно, что предельная емкость в выбранном интервале концентраций не достигнута, возможна дополнительная сорбция ионов лантана.

Характерной особенностью кинетических кривых цеолитов (рис. 3, 4) является наличие экстремальных значений емкости за время контакта в течение суток. Первые пиковые значения емкости на кинетических кривых сорбции ионов лантана на сколеците, мезолите, анальциме меньше вторых и проходят по оси ординат.

Аналогичный вид кинетических кривых получен нами при изучении влияния размеров зерен, концентрации исходного раствора и температуры опыта на сорбцию ионов лантана на шабазите [25]. Так, кинетические кривые содержат ярко выраженные изломы, смещенные относительно друг друга, в соответствии с закономерностью: чем мельче зерна, тем дольше устанавливается равновесное состояние.

Больше половины емкости на всех цеолитах реализуется за счет быстрого внешнедиффузионного механизма (табл. 2). Значение энергии активации E_a для шабазита найдено равным 1.33 ккал/моль, что указывает на механизм физической адсорбции. Очевидно, сорбция ионов лантана минералами цеолитов происходит не только по ионообменному механизму, но и включает механизм физической адсорбции.

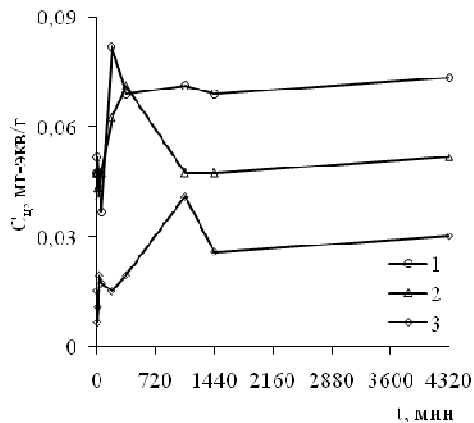


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции ионов лантана на: 1 - сколеците; 2 – мезолите; 3 – анальциме

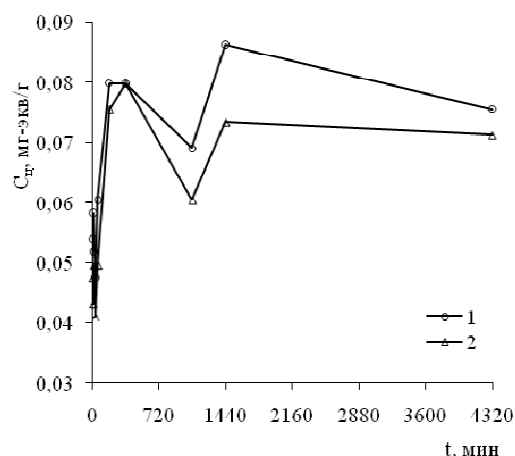


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции ионов лантана на: 1 - шабазите; 2 - стильбите

В табл. 2 обращает на себя внимание одинаковое значение константы R – скорости внешнедиффузионного процесса для всех цеолитов, при этом R более, чем на порядок превышает значение константы B – скорости внутридиффузионного процесса. Следовательно, скорость сорбции ионов лантана на всех цеолитах контролируется внутридиффузионным механизмом. Значения эффективного коэффициента взаимодиффузии D уменьшаются в ряду: стильбит > шабазит > сколецит > анальцим > мезолит.

Таблица 2. Кинетические параметры сорбции ионов лантана из $0,01\text{мг-экв}/\text{см}^3$ раствора $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

Сорбент	Доля емкости за счет внешней диффузии, %	$K_{\text{распр}}$, мл/г	Внешнедиффузионная область		Внутридиффузионная область	
			dQ/dt , 10^{-4} , мг-экв/г·с	R , 10^{-2} , с $^{-1}$	D , 10^{-6} , см 2 ·с $^{-1}$	B , 10^{-3} , с $^{-1}$
стильбит	67	5.63	9.0	1.5	3.7	6.5
сколецит	67	4.89	7.9	1.5	3.6	6.4
шабазит	62	4.89	7.9	1.5	3.4	6.0
анальцим	68	4.89	7.9	1.5	2.9	5.1
мезолит	69	1.46	2.5	1.6	1.1	1.9

Заключение

Полученные данные свидетельствуют о том, что появление изломов на изотермах и кинетических кривых сорбции ионов лантана на минералах цеолитов носит не случайный характер, а представляет собой закономерность, отражающую природу сорбента. Сорбционная способность минералов цеолитов по отношению к ионам лантана существенным образом зависит от структурных факторов, под которыми

подразумевается наличие 8-членных кремнекислородных колец в структуре, тип каналов, природа обменного катиона и его локализация, а также концентрация ионов кислорода, обеспечивающих электростатическое притяжение ионов лантана к каркасу цеолита.

Работа выполнена в рамках темы НИР ПФНИ ГАН IX.137.1.4.

*Взаимодействия в системе вода-порода-органическое вещество в природных и техногенных обстановках Байкальского региона (Лаборатория гидрогеологии и геоэкологии. Руководитель проекта - д.г.-м.н. А.М. Плюснин),
№ гос. рег. АААА-А17-117021310076-3*

Список литературы

1. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М. Мир. 1976. 781 с.
2. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М. Наука. 1988. 128 с.
3. Кожевникова Н.М., Цыбикова Н.Л. // *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81. № 1. С. 46-49.
4. Кожевникова Н.М., Ермакова Е.П. // *Журнал прикладной химии*. 2008. Т. 81. Вып. 12. С. 1981-1984
5. Митыпов Б.Б., Зонхоева Э.Л., Кожевникова Н.М. // *Журнал прикладной химии*. 2001. Т. 74. Вып. 4. С. 564-567
6. Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. // *Журнал физической химии*. 2013. Т. 87. № 8. С. 1361-1366
7. Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2012. Т. 12. № 3. С. 439-444
8. Зонхоева Э.Л., Дампилова Б.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2017. Т. 17. № 5. С. 916-922
9. Цеолитоносность базальтов Забайкалья. Под ред. Андреева Г.В. Новосибирск. Наука. Сиб. отд-ние, 1989. 96 с.
10. Недома И.П. Расшифровка рентгенограмм порошков (средние системы). М. Металлургия. 1975. 424 с.
11. Семушин В.Н. Рентгенографический определитель цеолитов. Новосибирск. Наука. 1986. 128 с.
12. Семушин В.Н. Рентгенографический определитель цеолитов (дополнительные данные): метод. указания. Улан-Удэ. БНЦ СО АН СССР. 1989. 36 с.
13. Булах А.Г. Руководство и таблицы для расчета формул минералов. М. Недра. 1967. 144 с.
14. Джеффри П.А. Химические методы анализа горных пород. М. Мир. 1973. 472 с.
15. Бобонич Ф.М. // *Адсорбция и адсорбенты*. 1979. Вып. 7. С. 61-68.
16. Бобонич Ф. М. // *Адсорбция и адсорбенты*. 1980. Вып. 8. С. 72-76
17. Пашинова Б.В., Зонхоева Э.Л., Новокрещенных Л.Л. // «Экологобезопасные технологии освоения недр Байкальского региона: современное состояние и перспективы (к 300-летию учреждения Приказа рудоконных дел)», сборник материалов Всероссийской научно-практической конференции, 29-31 марта 2000 г. Улан-Удэ. 2000. С. 202-204.
18. Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2004. Ч. II. № 8. С. 47-48
19. Кожевникова Н.М., Цыбикова Н.Л. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2007. Т. 15. № 3. С. 347-350.
20. Кожевникова Н.М., Ермакова Е.П. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2008. № 16. С. 403-407
21. Киселев В.Я., Комаров В.М. Адсорбция на границе раздела «твердое тело – раствор». М. МИТХТ им. М.В. Ломоносова. 2005. 81 с.
22. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. (Скандий, иттрий, лантаноиды): в 2 т. кн. 2. Томск. Изд-во Томского ун-та. 1961. 801 с.
23. Тарасевич Ю.И. // *Химия и технология воды*. 1989. Т. 11. № 4. С. 305-310
24. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М. Химия. 1967. 390 с.
25. Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. // «IV международный интернет-симпозиум по сорбции и экстракции», сборник материалов международной научно-практической конференции, 15 апреля - 1 ноября 2011 г. Владивосток. 2011. С. 36-42.

References

1. Brek D., Ceolityvye molekulyarnye sita, M., Mir, 1976, 781 p.
2. CHelishchev N.F., Volodin V.F., Kryukov V.L. Ionoobmennye svojstva prirodnyh vysokokremnistyh ceolitov, M., Nauka, 1988, 128 p.
3. Kozhevnikova N.M., Cybikova N.L., *ZHurnal prikladnoj khimii*, 2008, Vol. 81, Is. 1, pp. 46-49.
4. Kozhevnikova N.M., Ermakova E.P., *ZHurnal prikladnoj khimii*, 2008, Vol. 81, Is. 12, pp. 1981-1984.
5. Mitypov B.B., Zonhoeva E.H.L., Kozhevnikova N.M., *ZHurnal prikladnoj khimii*, 2001, Vol. 74, Is. 4, pp. 564-567.
6. Dampilova B.V., Zonhoeva E.H.L., *ZHurnal fizicheskoy khimii*, 2013, Vol. 87, No 8, pp. 1361-1366.
7. Dampilova B.V., Zonhoeva E.H.L., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 3, pp. 439-444.
8. Zonhoeva E.H.L., Dampilova B.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2017, Vol. 17, No 5, pp. 916-922.
9. Ceolitonosnost' bazal'tov Zabajkal'ya. Pod red. Andreeva G.V. Novosibirsk, Nauka, Sib. otd-nie, 1989, 96 p.
10. Nedoma I.P., *Rasshifrovka rentgenogramm poroshkov (srednie sistemy)*, M., Metallurgiya, 1975, 424 p.
11. Semushin V.N., *Rengenograficheskij opredelitel' ceolitov*, Novosibirsk, Nauka, 1986, 128 p.
12. Semushin V.N., *Rengenograficheskij opredelitel' ceolitov (dopolnitel'nye dannye): metod. Ukazaniya*, Ulan-Udeh, BNC SO AN SSSR, 1989, 36 p.
13. Bulah A.G. *Rukovodstvo i tablicy dlya rascheta formul mineralov*. M., Nedra, 1967, 144 p.
14. Dzhefferi P.A. *Himicheskie metody analiza gornyh porod*. M., Mir, 1973, 472 p.
15. Bobonich F.M., *Adsorbciya i adsorbenty*, 1979, Vyp. 7, pp. 61-68.
16. Bobonich F.M., *Adsorbciya i adsorbenty*, 1980, Vyp. 8, pp. 72-76.
17. Pashinova B.V., Zonhoeva E.H.L., Novokreshchennyh L.L. // "EHkologobezopasnye tekhnologii osvoeniya nedr Bajkal'skogo regiona: sovremennoe sostoyanie i perspektivy (k 300-letiyu uchrezhdeniya Prikaza rudokopnyh del)", sbornik materialov Vserossiskoj nauchno-prakticheskoy konferencii, 29-31 marta 2000 g., Ulan-Udeh, 2000, pp. 202-204.
18. Dampilova B.V., Zonhoeva E.H.L., *Vestnik BGTU im. V.G. SHuhova*, 2004, CH. II, No 8, pp. 47-48.
19. Kozhevnikova N.M., Cybikova N.L., *Khimiya v interesah ustojchivogo razvitiya*, 2007, Vol. 15, No 3, pp. 347-350.
20. Kozhevnikova N.M., Ermakova E.P., *Khimiya v interesah ustojchivogo razvitiya*, 2008, No 16, pp. 403-407.
21. Kiselev V.YA., Komarov V.M. *Adsorbciya na granice razdela «tverdoe telo – rastvor»*. M., MITHT im. M.V. Lomonosova, 2005, 81 p.
22. Serebrennikov V.V. *Himiya redkozemel'nyh ehlementov. (Skandij, ittrij, lantanoidy): v 2 t., kn. 2*. Tomsk, Izd-vo Tomskogo unta, 1961, 801 s.
23. Tarasevich YU.I. *Khimiya i tekhnologiya vody*, 1989, Vol. 11, No 4, pp. 305-310
24. Lur'e YU.YU. *Spravochnik po analiticheskoy khimii*. M., Himiya, 1967, 390 p.
25. Dampilova B.V., Zonhoeva E.H.L. // "IV mezhdunarodnyj internet-simpozium po sorbcii i ehkstrakcii", sbornik materialov mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii, 15 aprelya - 1 noyabrya 2011 g., Vladivostok, 2011, pp. 36-42.

Дампилова Баярма Викторовна – к.х.н., н.с., лаборатория гидрогеологии и геоэкологии ФГБУН Геологического института СО РАН, Улан-Удэ

Зонхоева Эльвира Лопсондоржиевна - к.х.н., в.н.с., лаборатория гидрогеологии и геоэкологии ФГБУН Геологического института СО РАН, Улан-Удэ

Dampilova Bayarma V. – Ph.D (Chem), researcher, Geological Institute Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, bdampilova@geo.stbur.ru

Zonkhoeva Elvira L. – Ph.D (Chem), leading researcher, Geological Institute Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude