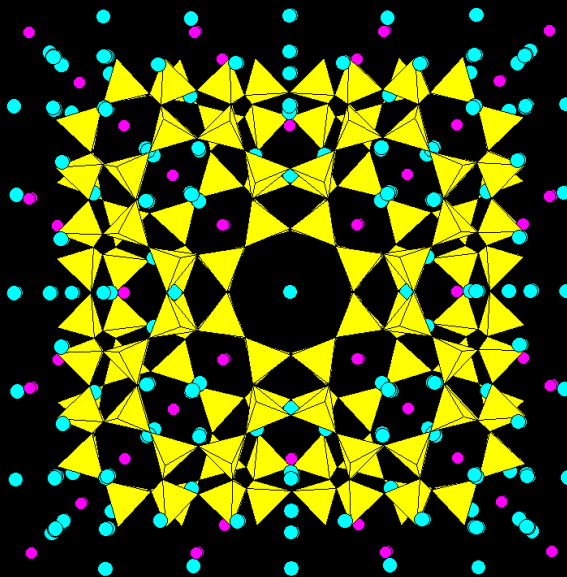
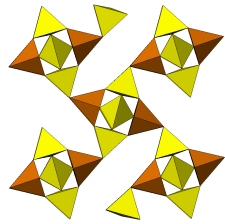


Кристаллохимия породообразующих минералов

Лекция 5. Цеолиты





Цеолиты

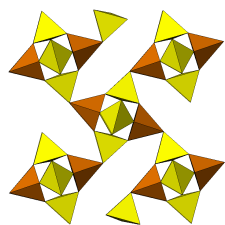
Цеолиты- водные алюмосиликаты щелочных и щелочно-земельных металлов с трехмерным каркасом и отношением $O:(Al+Si)=2$

Пустоты основных вулканогенных пород в условиях поздней стадии гидротермальной деятельности

zein – кипеть, lithos – камень

Структура

- Al,Si- каркас состоящий из Al,Si тетраэдров, где каждый атом кислорода одновременно принадлежит двум тетраэдрам
- в полостях каркаса Ca, Na, K
- дегидратация (частичная, обратимая) без разрушения каркаса
- способность к ионному обмену, абсорбции молекул
- каналы (полости) – образованны различными комбинациями связанных друг с другом колец тетраэдров, тем шире каналы тем крупнее катионы и органические молекулы которые могут проникать в структуру - МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИТА
- ионная проницаемость определяется шириной каналов, количество катионов в каналах (могут блокировать) от содержания воды (уменьшается с уменьшением воды)



Цеолиты

- Основное применение синтетических аналогов цеолитов: фракционирование различных молекул: разделение бензина, парафинов, газовых смесей (нефтегазовая промышленность).
- Молекулярные сита наиболее эффективны в отношении полярных молекул (NH_3 , H_2O) и ненасыщенных углеводородов, поглощающая способность зависит от термодинамических параметров (тепловые колебания).
- Схема изоморфизма 2Na-Ca: регулировка активности сит (больше атомов – блокируют каналы) – регулировка эффективного диаметра сит за счет катионного обмена +/- 25%
- Плотности алюмосиликатных каркасов в цеолитах – 12 – 22 атомов (количество позиций Si+Al) на 1000 \AA^3

Наиболее важные свойства цеолитов

Селективный катионный обмен (Na на Cs^+ , K^+ , NH_4^+)

(конкуренция между энергией гидратации ионов в растворах и электростатическими связями в пустотах цеолитного каркаса)

Адсорбция ионов и молекул

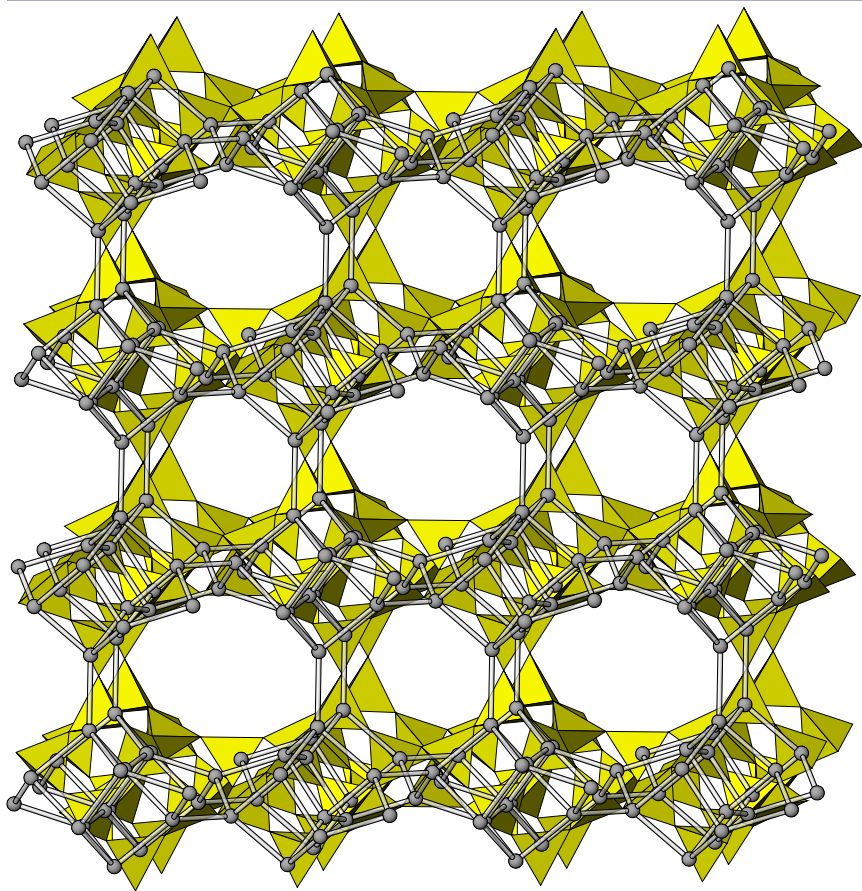
(поверхностные свойства цеолитов)

Молекулярные сита

(Размер и степень заполнения каналов)

Каталитические свойства

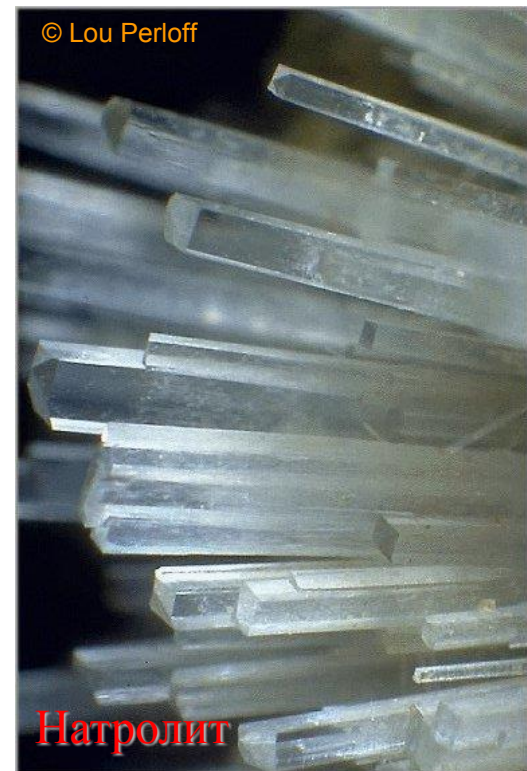
Структура цеолитов: от полиэдрического представления к 3D графу

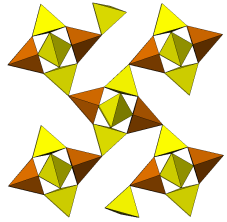


Zeolite Family

Natrolite group

- Natrolite $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (Or) *Fdd2*
- Paranatrolite $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (M) *Cc*
- Gonnardite $(\text{Na}, \text{Ca})_{6-8}[(\text{Si}, \text{Al})_{20}\text{O}_{40}] \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ (Tetr) *I-42d*
- Mesolite $\text{Na}_2\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_9\text{O}_{30}] \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$ (Or) *Fdd2*
- Thomsonite $\text{NaCa}_2[\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}] \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (Or) *Pncn*
- Scolecite $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (M) *Cc*
- Edingtonite-1Q $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (Tetr) *P-42_{1m}*
- Edingtonite-1O $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (Or) *P2₁2₁2*
- Mountainite $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_4[\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (M)
- Kalborsite $\text{K}_6\text{B}[\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Cl}]$ (Tetr) *P-42_{1c}*

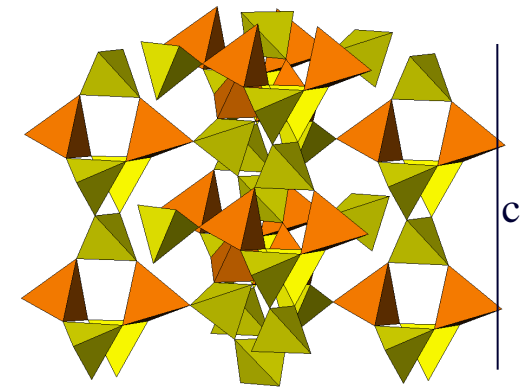
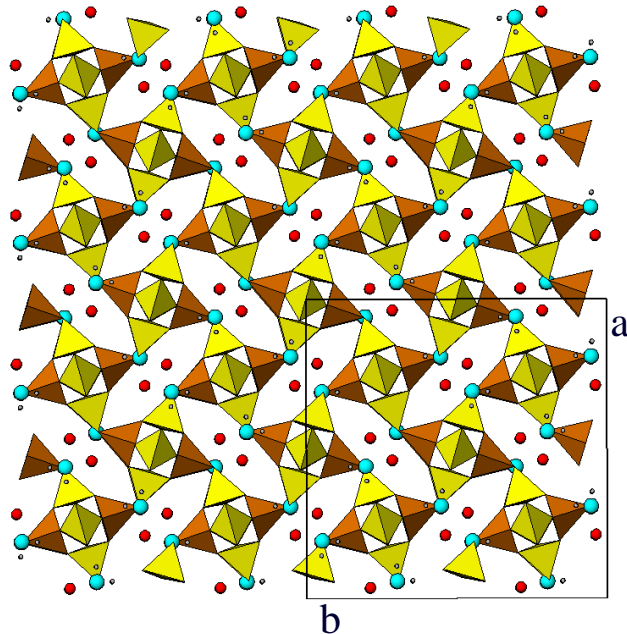
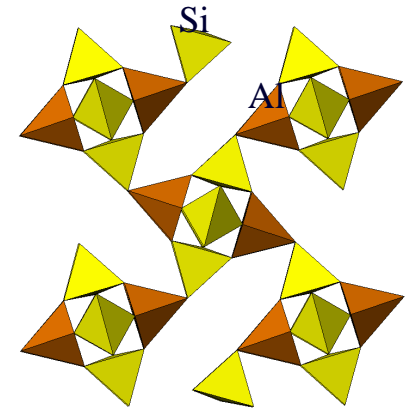




Группа натролита

Структура

- цепочки из 4-членных колец Al,Si тетраэдров вдоль оси c
- цепочки объединены в каркас дополнительным тетраэдром
- каналы из 4- 8-членных колец: Na, Ca, Ba, H₂O
- волоконистая форма кристаллов
- идеальная симметрия тетрагональная (одинаковые тетраэдры
- изменение п.э.я. при замещении катионов и дегидратации:
не жесткий каркас (менее эффективны в качестве сит)



Натролит

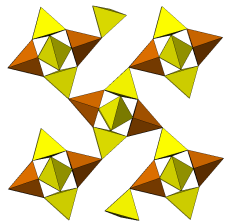
Zeolite Family

Analcime group, Laumontite-Yugawaralite group

- **Analclime-1C** $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (Cub) *Ia-3d*
- **Analclime-1Q** $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (Tetr) *I4₁/acd*
- **Analclime-1O** $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (Or) *Ibca*
- **Analclime-1M** $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (M) *I2/a*
- **Pollucite** $(\text{Cs}, \text{Na})[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (Cub) *Ia-3d*
- **Wairakite** $\text{Ca}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_2 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ (M) *I2/a*

- **Laumontite** $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (M) *C2/m*
- **Yugawaralite** $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (M) *Pc*
- **Roggianite** $\text{Ca}_2[\text{BeAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}(\text{OH})_2] \cdot 2.5(\text{H}_2\text{O})$ (Tetr) *I4/mcm*
- **Ginzburgite** $\text{Ca}_4[\text{Be}_2\text{Al}_4\text{Si}_7\text{O}_{24}(\text{OH})_4] \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ (Tetr) *I4/mcm*



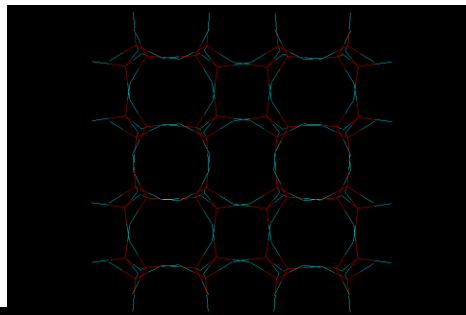
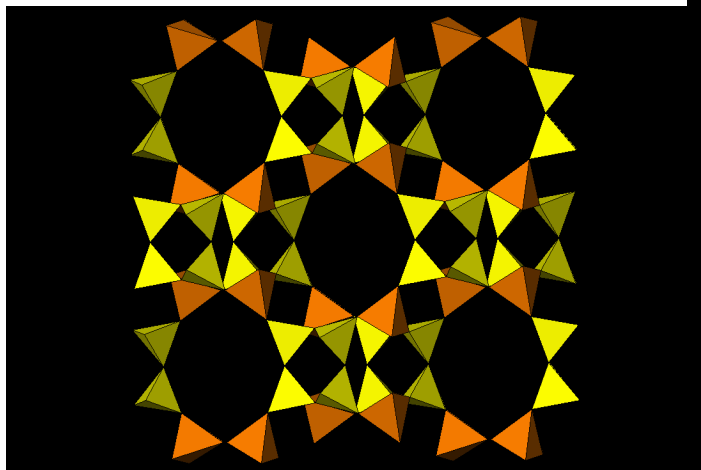


Группа анальцима , группа ломонтита

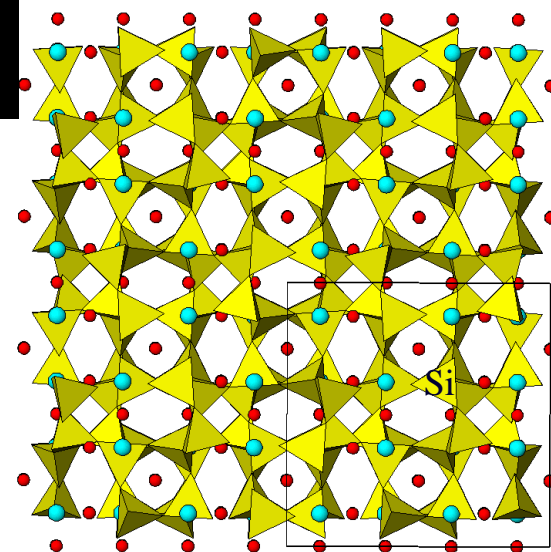
Структура

- цепочки из 4-членных колец Al,Si тетраэдров
- каналы // [111] из 6- 8- 12-членных колец (для анальцима): Na, Ca, Cs, H₂O
- каналы // [100] из 6- 10- членных колец (для ломонтита): Ca, H₂O
- полиморфы анальцима отличаются степенью упорядочения Al,Si
- дегидратация, ионный обмен

ЛОМОНТИТ



Анальцим

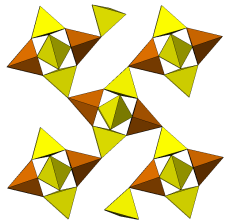


Zeolite Family

Gismondine-Garronite group, Phillipsite-Merlinoite group

- **Gismondine** $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8] \cdot 4.5(\text{H}_2\text{O})$ (M) $P2_1/c$
- **Garronite** $\text{NaCa}_{2.5}[\text{Al}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}]_2 \cdot 14(\text{H}_2\text{O})$ (Tetr) $I-4m2$
- **Amicite** $\text{K}_2\text{Na}_2[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}] \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ (M) $I2$
- **Montesommaite** $(\text{K}, \text{Na})[\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64}] \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ (Or) $Fdd2$
- **Gobbinsite** $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_5[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ (Or) $Pmn2_1$
- **Phillipsite-Na** $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_4(\text{Si}, \text{Al})_{16}\text{O}_{32} \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ (M) $P2_1/m$
- **Phillipsite-Ca** $(\text{Ca}, \text{K}, \text{Na})_4(\text{Si}, \text{Al})_{16}\text{O}_{32} \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ (M) $P2_1/m$
- **Phillipsite-K** $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_4(\text{Si}, \text{Al})_{16}\text{O}_{32} \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ (M) $P2_1/m$
- **Harmotome** $\text{Ba}(\text{Ca}_{0.5}, \text{Na})[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$ (M) $P2_1/m$
- **Merlinoite** $\text{K}_5(\text{Ba}, \text{Ca})_2[\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64}] \cdot 24(\text{H}_2\text{O})$ (Or) $Immm$

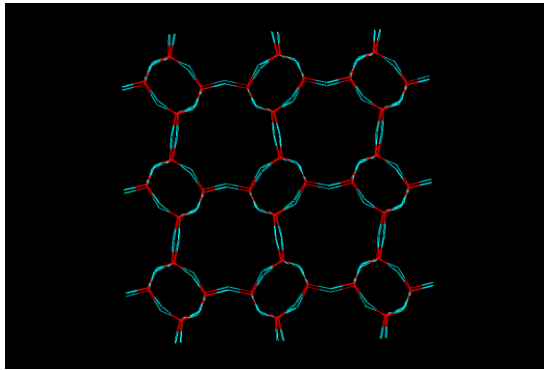




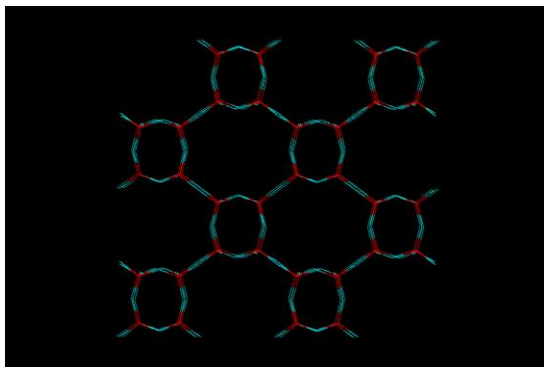
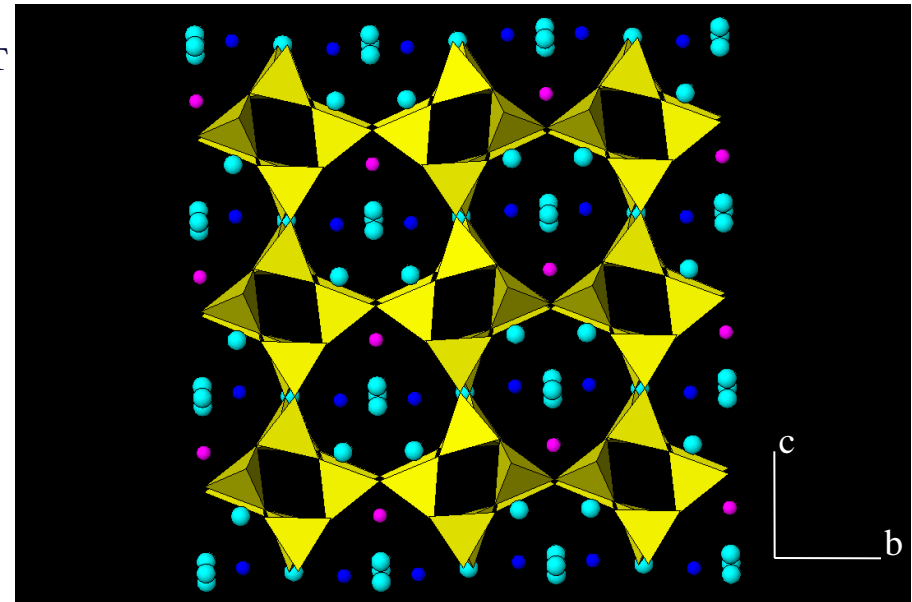
Группа жисмондина, группа филлипсита

Структура

- цепочки из двойных 4-членных колец Al, Si тетраэдров (переходный мотив к слою)
- каналы // [010] и [001] из 8-членных колец (для жисмондина): Ca, Na, K, H₂O
- каналы // [100] и [010]; 4- и 8-членные кольца (для филлипсита)
- дегидратация, ионный обмен (молекулярные сита CO₂, NH₃)



Филлипсит



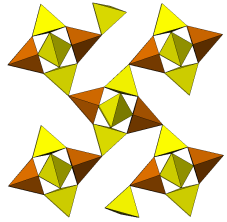
Жисмондин

Zeolite Family

Mordenite-Bikitaite group, Gottardiite-Boggsite group



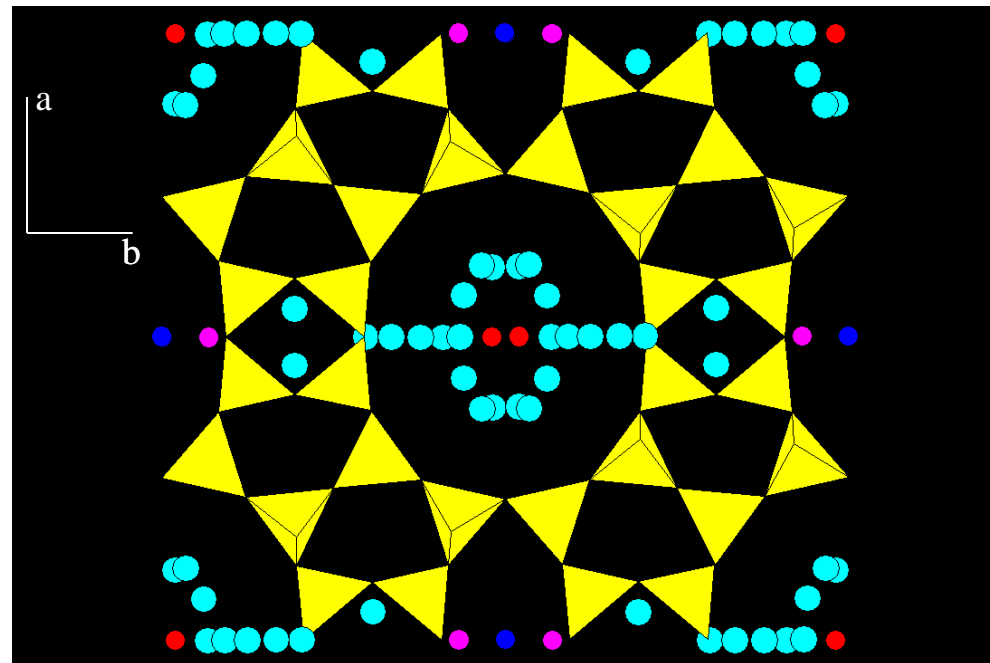
- Mordenite $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_6[\text{AlSi}_5\text{O}_{12}]_8 \cdot 28(\text{H}_2\text{O})$ (Or) *Cmc2₁*
- Dachiardite-Ca $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_{4-5}[(\text{Al}, \text{Si})_{24}\text{O}_{48}] \cdot 13(\text{H}_2\text{O})$ (M) *C2/m*
- Dachiardite-Na $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{4-5}[(\text{Al}, \text{Si})_{24}\text{O}_{48}] \cdot 13(\text{H}_2\text{O})$ (M) *C2/m*
- Epistilbite $(\text{Ca}, \text{Na}_2)_4[\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}] \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ (M) *C2*
- Ferrierite-K $(\text{K}, \text{Na}, \text{Mg})_2[(\text{Si}, \text{Al})_{18}\text{O}_{36}] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (Or) *Pnnm*
- Ferrierite-Mg $(\text{Mg}, \text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{2.2}\text{Mg}[(\text{Si}, \text{Al})_{18}\text{O}_{36}] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (Or) *Pnnm*
- Ferrierite-Na $(\text{Na}, \text{K}, \text{Mg})_{2.3}[(\text{Si}, \text{Al})_{18}\text{O}_{36}] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (M) *P2₁/n*
- Bikitaite-1M $\text{Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (M) *P2₁*
- Bikitaite-1A $\text{Li}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (Tr) *P1*
- Maricopaite $(\text{Pb}_{3.50.5}) \text{Ca}[(\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{50})] \cdot 16(\text{H}_2\text{O})$ (Or) *Cm2m*
- Gottardiite $\text{Na}_3\text{Ca}_5\text{Mg}_3[\text{Al}_{19}\text{Si}_{117}\text{O}_{272}] \cdot 93(\text{H}_2\text{O})$ (Or) *Cmca*
- Boggsite $\text{Ca}_8\text{Na}_3[\text{Al}_{19}\text{Si}_{77}\text{O}_{192}] \cdot 70(\text{H}_2\text{O})$ (Or) *Imma*
- Terranovaite $(\text{Na}, \text{Ca})_{8.3}[(\text{Si}, \text{Al})_{80}\text{O}_{160}] \cdot >29(\text{H}_2\text{O})$ (Or) *Cmca*



Группа морденита, группа готтардита

Структура

- цепочки из 5-членных колец Al, Si тетраэдров
- каналы // [001] из 8- 12-членных колец (для морденита): Na, Ca, K, H₂O
- каналы // [100] из 4- 5- 8- 10- членных колец (для эпистильбита): Ca, Na, H₂O
- каналы // [010] из 5- 6- 8- 10- членных колец (для ферриерита): Mg, Na, K, Ca, H₂O
- каналы // [010] из 6- 8- членных колец (для бикитаита): Li, H₂O
- каналы // [100] из 10- членных колец // [010] из 12- членных колец (для готтардиита): Ca, Na, Mg, H₂O



Морденит

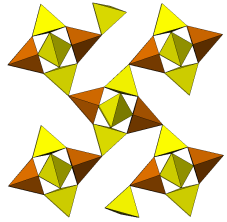
Zeolite Family

Heulandite-Stilbite-Brewsterite group

- Clinoptilolite-Na $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_6[(\text{Al}, \text{Si})_{36}\text{O}_{72}] \cdot 20.4(\text{H}_2\text{O})$ (M) $C2/m$
- Clinoptilolite-K $(\text{K}, \text{Na})_6[(\text{Al}, \text{Si})_{36}\text{O}_{72}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (M) $C2/m$
- Clinoptilolite-Ca $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_6[(\text{Al}, \text{Si})_{36}\text{O}_{72}] \cdot 23.7(\text{H}_2\text{O})$ (M) $C2/m$
- Heulandite-Ca $(\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_9[(\text{Al}, \text{Si})_{36}\text{O}_{72}] \cdot 26(\text{H}_2\text{O})$ (M) $C2/m, Cm, C2$
- Heulandite-K $(\text{K}, \text{Ca}, \text{Na}, \text{Sr})_9[(\text{Al}, \text{Si})_{36}\text{O}_{72}] \cdot 26(\text{H}_2\text{O})$ (M) $C2/m, Cm, C2$
- Heulandite-Na $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_9[(\text{Al}, \text{Si})_{36}\text{O}_{72}] \cdot 22(\text{H}_2\text{O})$ (M) $C2/m, Cm, C2$
- Heulandite-Sr $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Na})_9[(\text{Al}, \text{Si})_{36}\text{O}_{72}] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (M) $C2/m, Cm, C2$
- Stilbite-Ca $(\text{Ca}, \text{Na})_9[(\text{Al}, \text{Si})_{36}\text{O}_{72}] \cdot 28(\text{H}_2\text{O})$ (M) $C2/m$
- Stilbite-Na $(\text{Na}, \text{Ca})_9[(\text{Al}, \text{Si})_{36}\text{O}_{72}] \cdot 27(\text{H}_2\text{O})$ (M) $C2/m$
- Barrerite $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (Or) $Amma$
- Stellerite $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}] \cdot 7(\text{H}_2\text{O})$ (Or) $Fmmm$
- Brewsterite-Ba $(\text{Ba}, \text{Sr})_2[\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}] \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ (M) $P2_1/m$
- Brewsterite-Sr $(\text{Sr}, \text{Ba})_2[\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}] \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$ (M) $P2_1/m$
- Goosecreekite $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}] \cdot 5(\text{H}_2\text{O})$ (M) $P2_1$
- Partheite $\text{Ca}[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2] \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ (M) $C2/c$



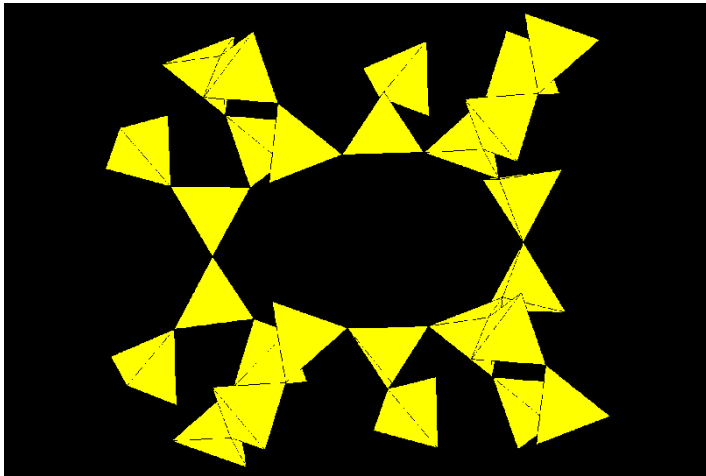
Гейландит



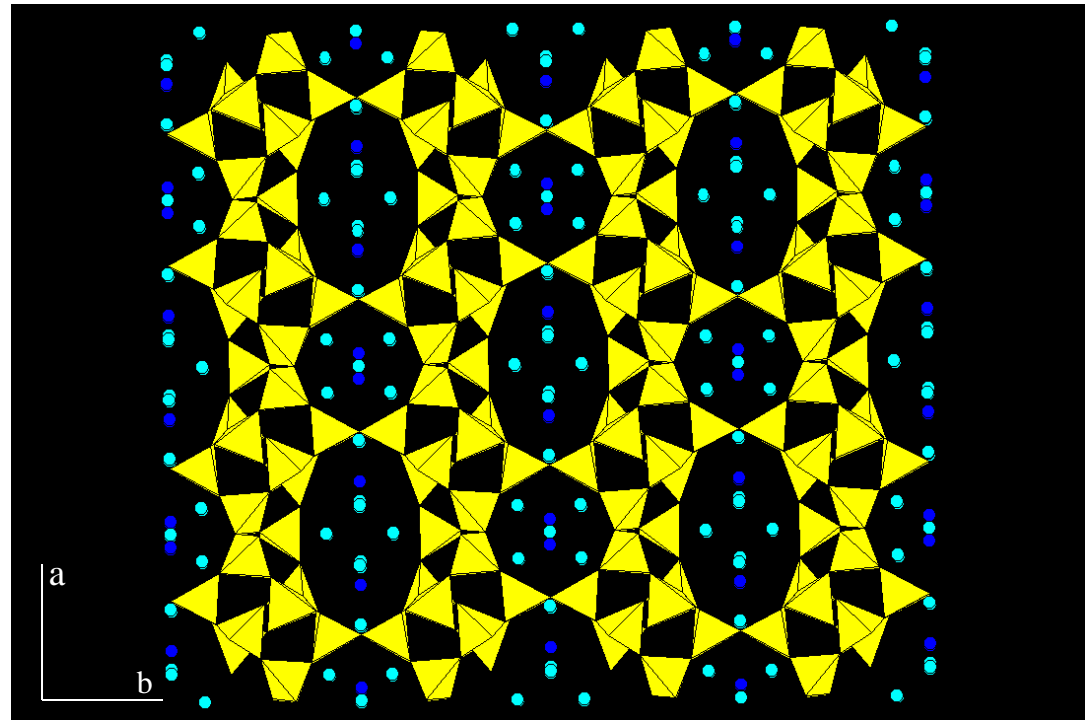
Группа гейландита

Структура

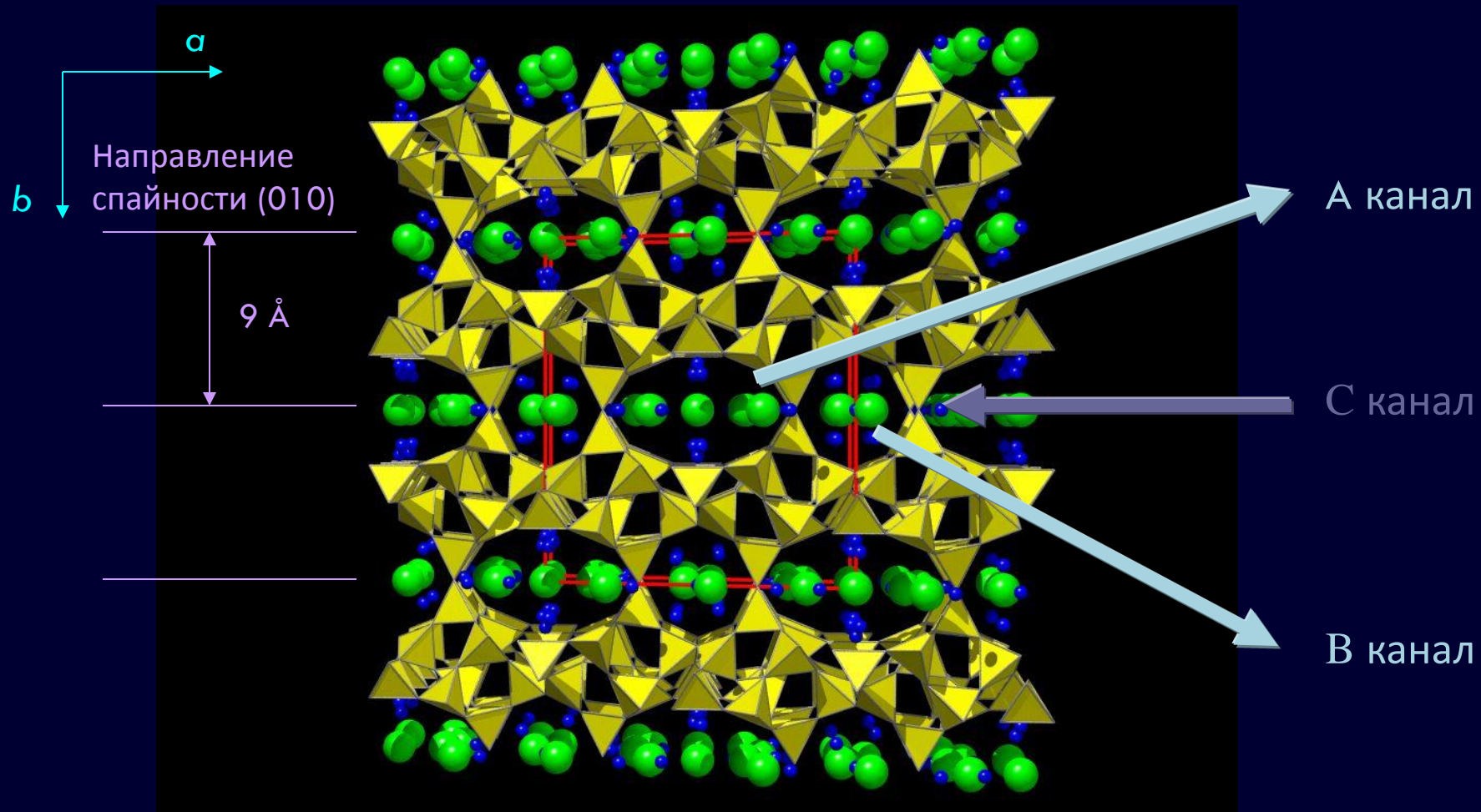
- слои из 4-4-1-1 структурных единиц: два 4-ч членных кольца тетраэдров, соединенных двумя дополнительными тетраэдрами
- 4-4-1-1 единицы образуют слои // (010), каналы из 10- 12-членных колец (для гейландита и клиноптилолита), каналы из 10-членных колец // [100] и из 8-членных колец // [001] (для стильбита)

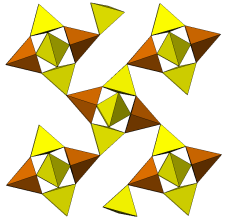


Гейландит



Кристаллическая структура гейландита

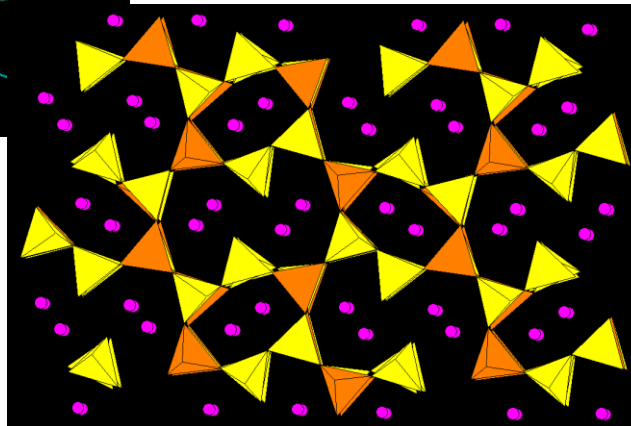
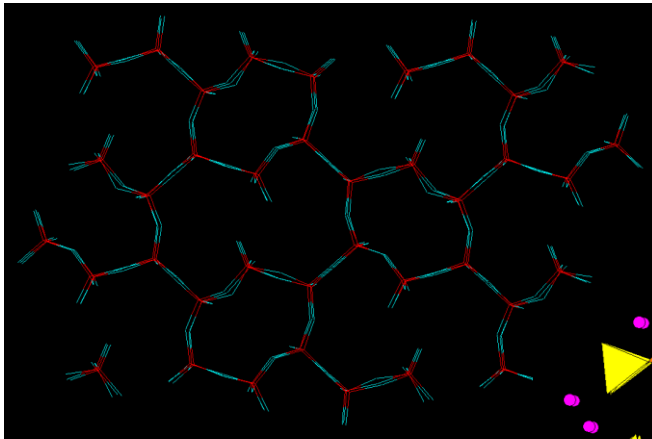




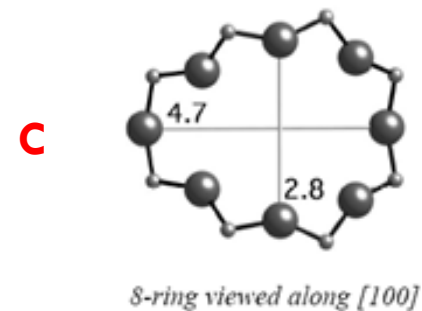
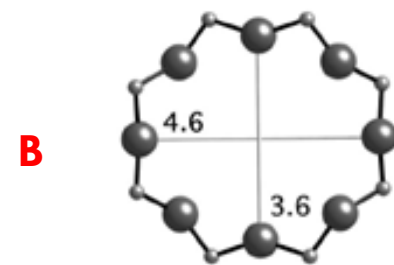
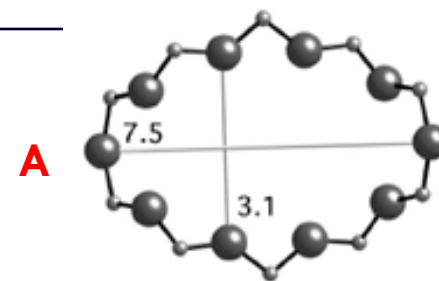
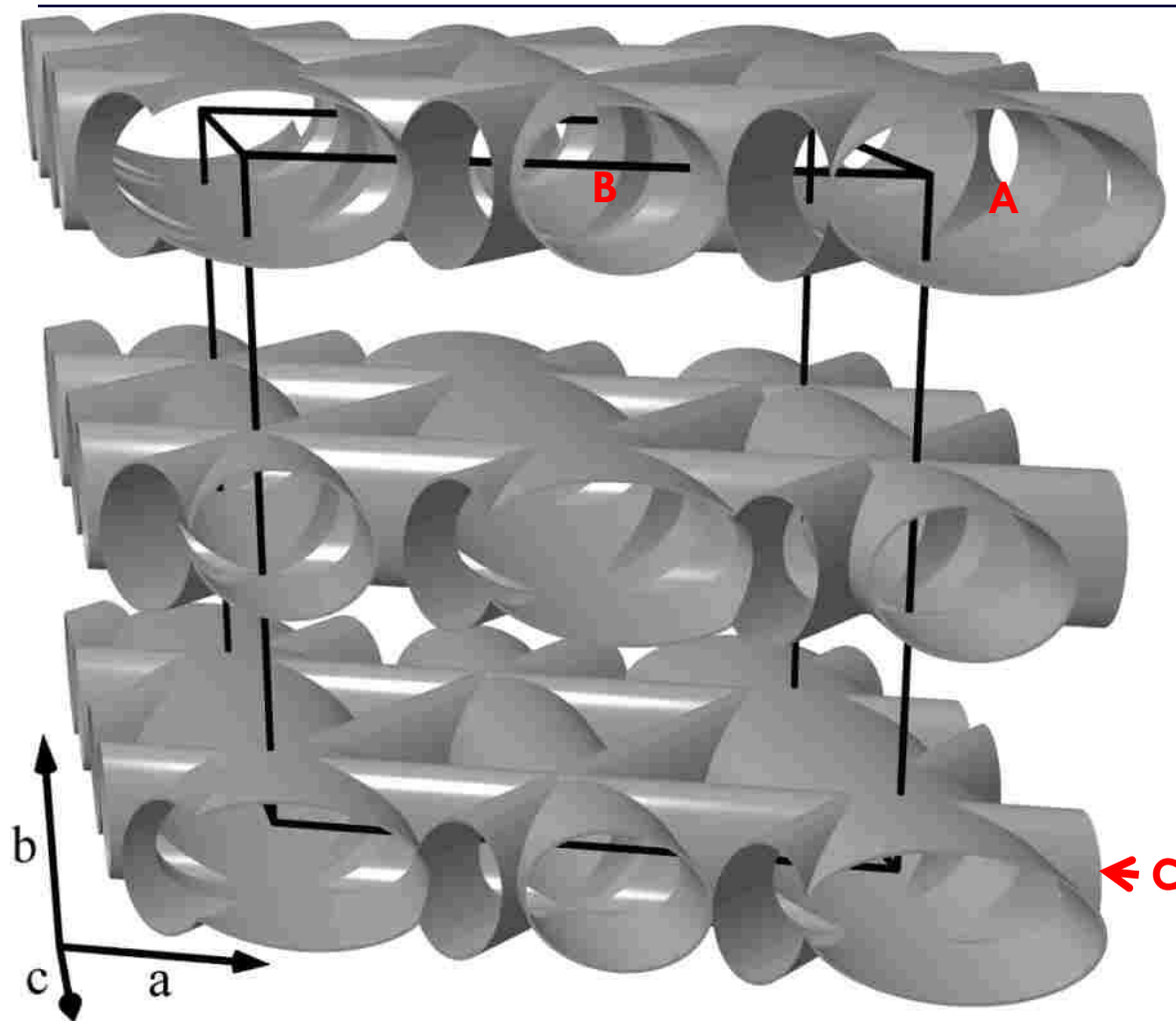
Zeolite Family

Lithosite, Литосит

- структура основана на каркасе лейцитового типа
- каналы из 10- 6-членных колец: К



Сеть каналов в структуре гейландита

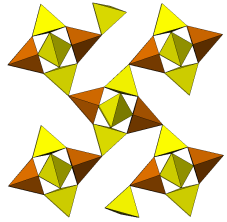


Zeolite Family

Gmelinite-Offretite Group

- Gmelinite-Ca $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 23.2(\text{H}_2\text{O})$ (Hex) $P6_3/mmc$
- Gmelinite-Na $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 21.5(\text{H}_2\text{O})$ (Hex) $P6_3/mmc$
 - Gmelinite-K $\text{K}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 23.5(\text{H}_2\text{O})$ (Hex) $P6_3/mmc$
- Bellbergite $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{K}, \text{Na})_{10}[(\text{Al}, \text{Si})_{36}\text{O}_{72}] \cdot 30(\text{H}_2\text{O})$ (Hex) $P6_3/m$
- Erionite-Ca $\text{Ca}_5[\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}] \cdot 31(\text{H}_2\text{O})$ (Hex) $P6_3/mmc$
- Erionite-K $\text{K}_{10}[\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}] \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$ (Hex) $P6_3/mmc$
- Erionite-Na $\text{Na}_{10}[\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}] \cdot 24(\text{H}_2\text{O})$ (Hex) $P6_3/mmc$
- Wenkite $\text{Ba}(\text{Ba}_{2.5}\text{K}_{0.5})(\text{Ca}_{5.5}\text{Na}_{0.5})[\text{Al}_9\text{Si}_{11}\text{O}_{41}(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})$ (Hex) $P-62m$
- Offretite $\text{K}, \text{Ca}, \text{Mg}[\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$ (Hex) $P-6m2$
- Mazzite $(\text{Mg}, \text{K}, \text{Ca})_6[(\text{Si}, \text{Al})_{36}\text{O}_{72}] \cdot 30(\text{H}_2\text{O})$ (Hex) $P6_3/mmc$
- Perlialite $\text{K}_9\text{Na}(\text{Ca}, \text{Sr})[\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}] \cdot 15(\text{H}_2\text{O})$ (Hex) $P6_3/mmm$
- Afghanite $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_6\text{Ca}_2[(\text{Al}, \text{SiO}_4)_6(\text{SO}_4, \text{CO}_3)_2(\text{Cl}, \text{OH})_2] \cdot n(\text{H}_2\text{O})$ (Trig) $P-31c$

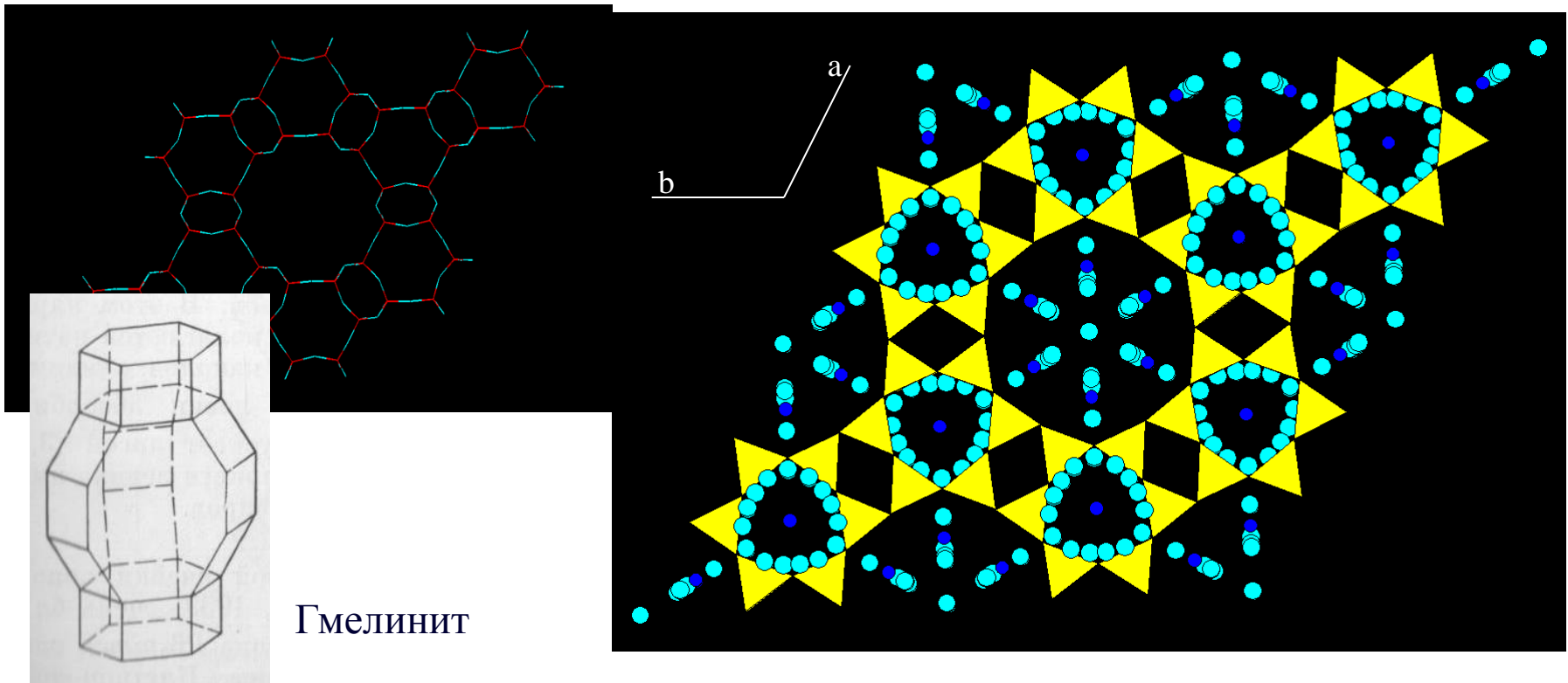


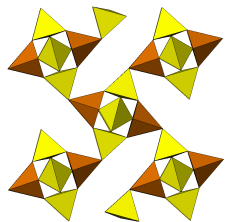


Группа гмелинита-оффретита

Структура

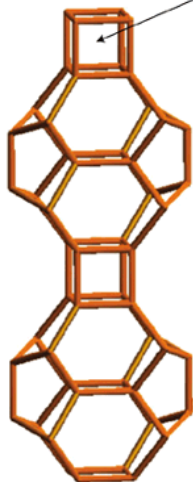
- цеолиты с клеточно-подобными структурными единицами (клетки, двойные клетки), образованных 4- 6- 8-членными кольцами
- гмелинит: клетка с 14 сторонами, образованна двумя 6-, тремя 8-, двенадцатью 4-членными кольцами: Ca, Na, H₂O



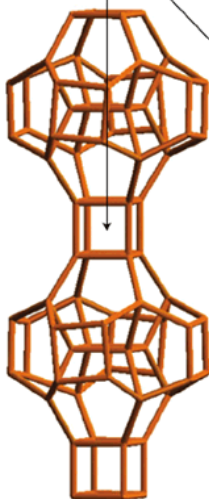


Структурные единицы цеолитов

Double four-ring unit



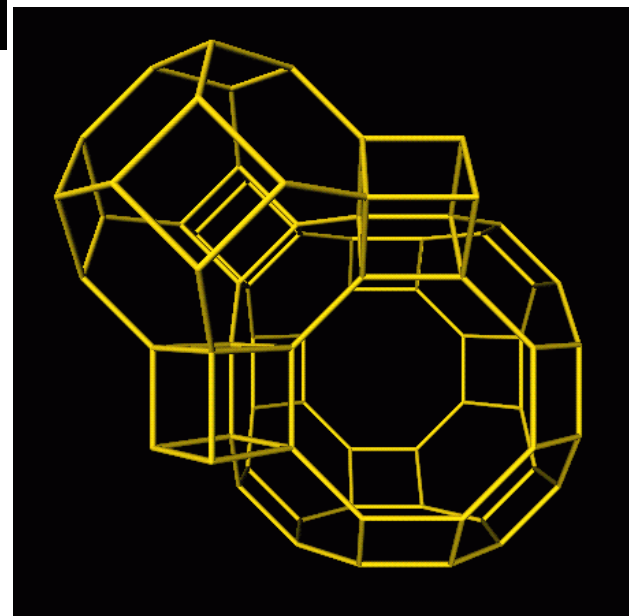
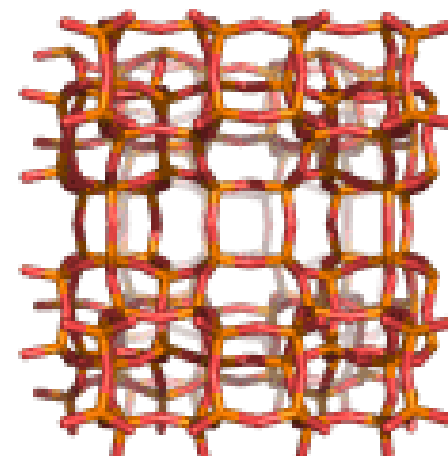
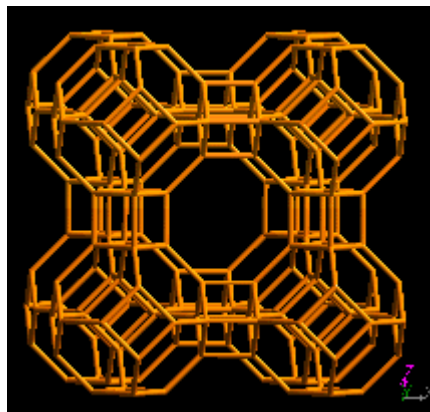
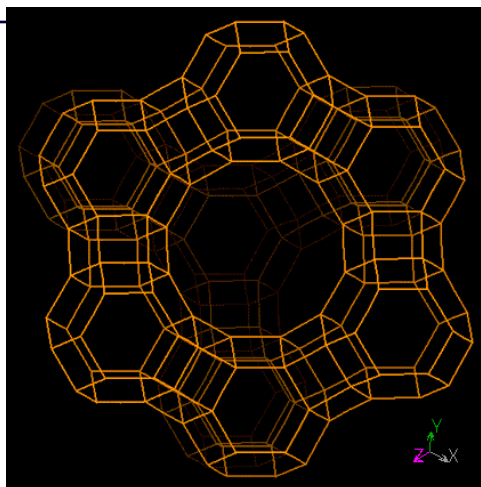
ITQ-17



ITQ-21



ITQ-22



Zeolite Family

Chabazite-Levyne Group, Tschernichite-Faujasite group

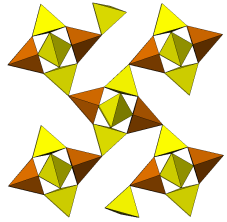
- Chabazite-K $(K, Na, Ca)_2[Al_2Si_4O_{12}] \cdot 6(H_2O)$ (Tric., pseudo-trig.) $R-3m$
- Chabazite-Ca $(Ca, K)_4[(Si, Al)_{12}O_{24}] \cdot 13(H_2O)$ (Tric., pseudo-trig.) $R-3m$
- Chabazite-Na $(Na, K, Ca)_4[(Si, Al)_{12}O_{24}] \cdot 11.5(H_2O)$ (Tric, pseudo-trig.) $R-3m$
- Willhendersonite $KCa[Al_3Si_3O_{12}] \cdot 6(H_2O)$ (Tric., $P-1$, pseudo-trig.)
- Levyne-Ca $(Ca, Na)_6[(Si, Al)_{18}O_{36}] \cdot 17(H_2O)$ (Trig) $R-3m$
- Levyne-Na $(Na, Ca)_6[(Si, Al)_{18}O_{36}] \cdot 17(H_2O)$ (Trig) $R-3m$
- Faujasite-Ca $(Ca, Na, Mg)_2[(Si, Al)_{12}O_{24}] \cdot n(H_2O)$ (Cub) $Fd3m$
- Faujasite-Mg $(Mg, Na, K, Ca)_2[(Si, Al)_{12}O_{24}] \cdot n(H_2O)$
- Faujasite-Na $(Na, Ca, Mg)_2[(Si, Al)_{12}O_{24}] \cdot 16(H_2O)$ (Cub) $Fd3m$
- Tschernichite $Ca[Al_2Si_6O_{16}] \cdot 4-8(H_2O)$ (Tetr) $P4/mmm$

Шабазит



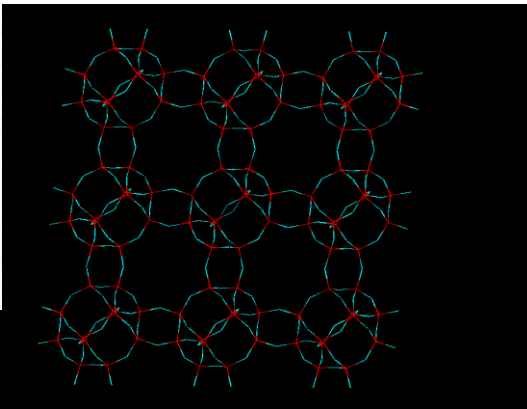
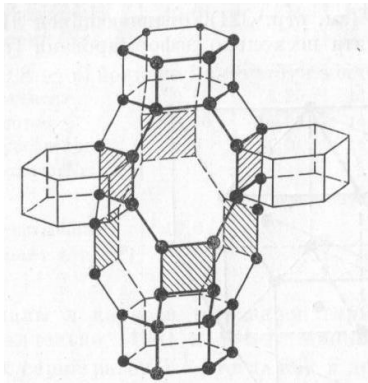
4.2 x 3.7 x 1.6 cm.

© Fabre Minerals

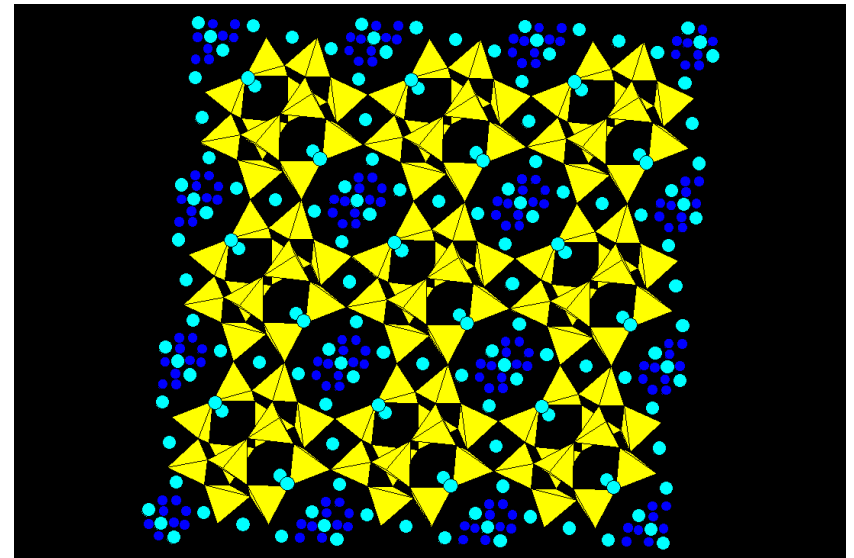


Группа шабазита, группа фюзита Структура

- цеолиты с клетоко-подобными структурными единицами (клетки, двойные клетки), образованных 4- 6- 8-членными кольцами
- шабазит: клетка, образованна двумя 6-, шестью 8-, двенадцатью 4-членными кольцами
- каналы с минимальной шириной 3.9\AA : аргон и метан быстро абсорбируются (диаметр 3.84\AA и 4.25\AA), пропан (4.9\AA) и n-бутан медленно, изобутан(5.6\AA) не абсорбируется - молекулярное сито пропускающее нормальные парафины, но задерживающее парафины с разветвленной цепью
- абсорбируют метиловый и этиловый спирт, но не абсорбируют ацетон и бензин



Шабазит

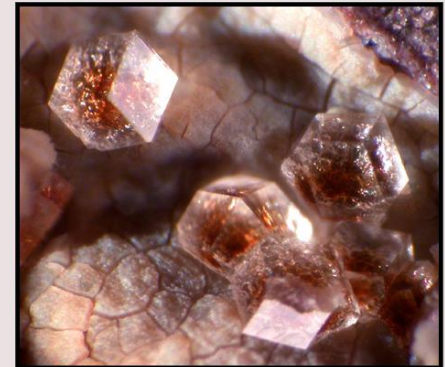


Zeolite Family

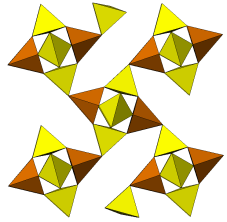
Paulingite Group, Lovdarite group

- Paulingite-K $(K, Na, Ca, Ba)_{10}[(Si, Al)_{42}O_{84}] \cdot 34(H_2O)$ (Cub) *Im-3m*
- Paulingite-Ca $(Ca, K, Na, Ba)_{10}[(Si, Al)_{42}O_{84}] \cdot 34(H_2O)$ (Cub) *Im-3m*
- Lovdarite $KNa_3[Be_2Si_7O_{18}] \cdot 4.5(H_2O)$ (Or) *Pma2*
- Gaultite $Na_4[Zn_2Si_7O_{18}] \cdot 5(H_2O)$ (Or) *F2dd*
- Tschortnerite $Ca_4(Ca, Sr, Ba, K)_3Cu_3[Al_{12}Si_{12}O_{48}(OH)_8] \cdot >20(H_2O)$ (Cub) *Fm3m*
- Mutinaite $(Ca, Na)_7[(Si, Al)_{96}O_{192}] \cdot 60(H_2O)$ (Or) *Pnma*
- Cowlesite $Ca[Al_2Si_2O_{10}] \cdot 6(H_2O)$ (Or)

Паулингит



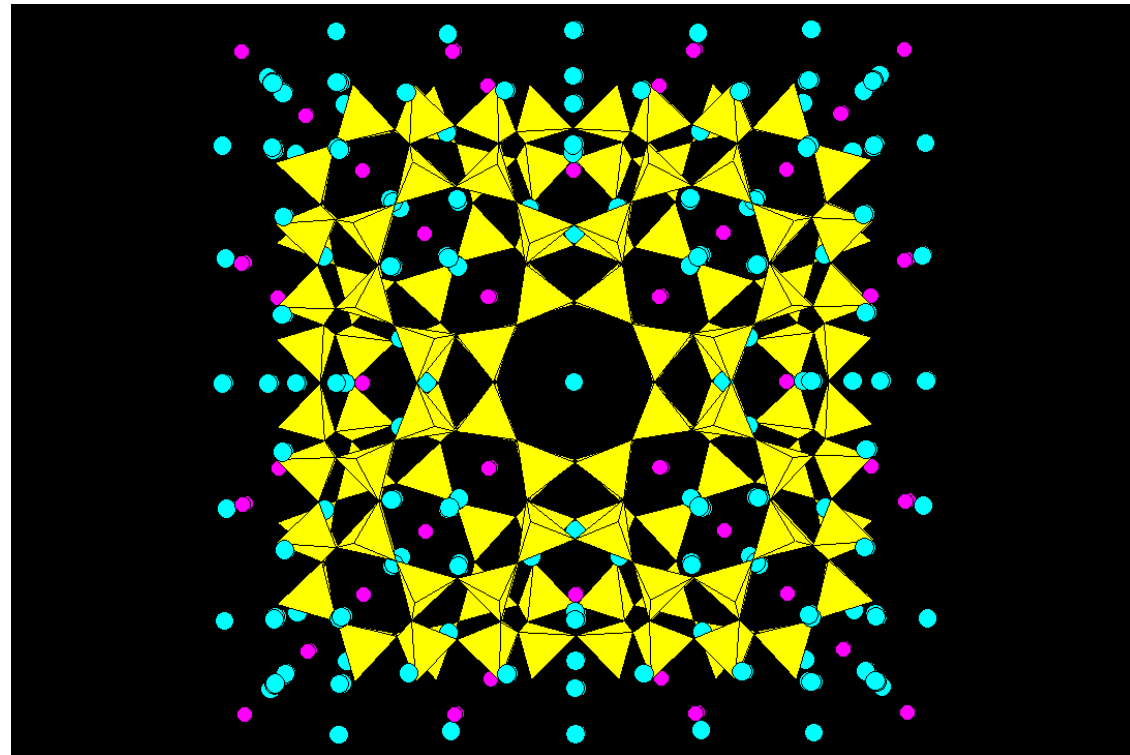
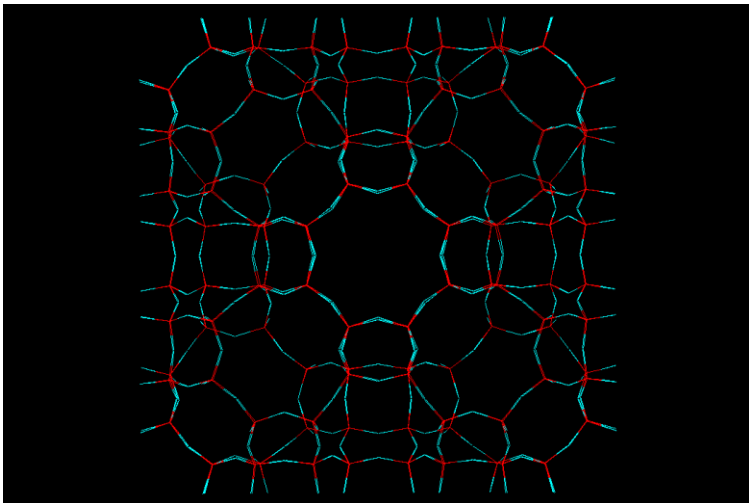
Field of view 3.0 mm



Группа паулингита, группа ловдарита

Структура

- цеолиты с клеточно-подобными структурными единицами (клетки, двойные клетки), образованных 4- 6- 8-членными кольцами
- комплексные структуры
- паулингит: структура содержит 7 разных типов пустот (клеток)



Природные цеолиты

Важнейшие минералы: гейландит (клиноптилолит) и шабазит

Месторождения: молодые вулканогенно-осадочные комплексы

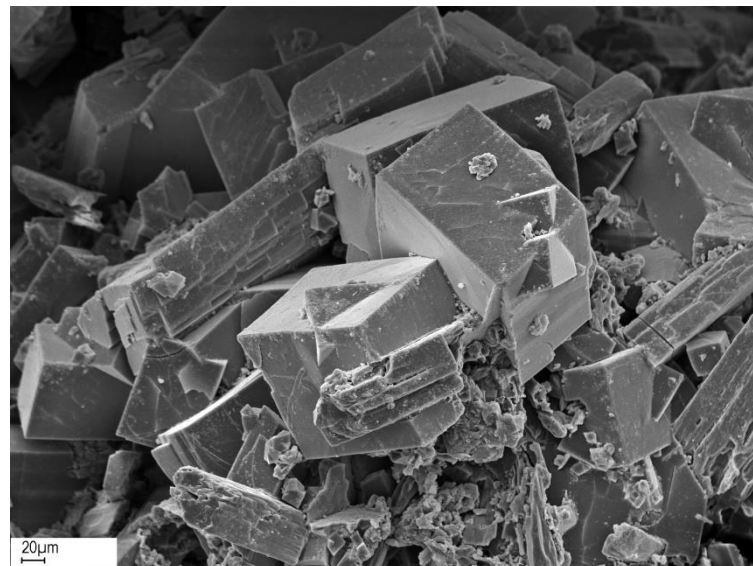
Способ добычи: открытая разработка

Мировая добыча (1997): 3.6 млн. тонн

Цена 1 тонны: 50 - 300 US\$ (в зависимости от спецификации)



Гейландит (Айфель, Германия)



Шабазит (Ловозёрский массив)

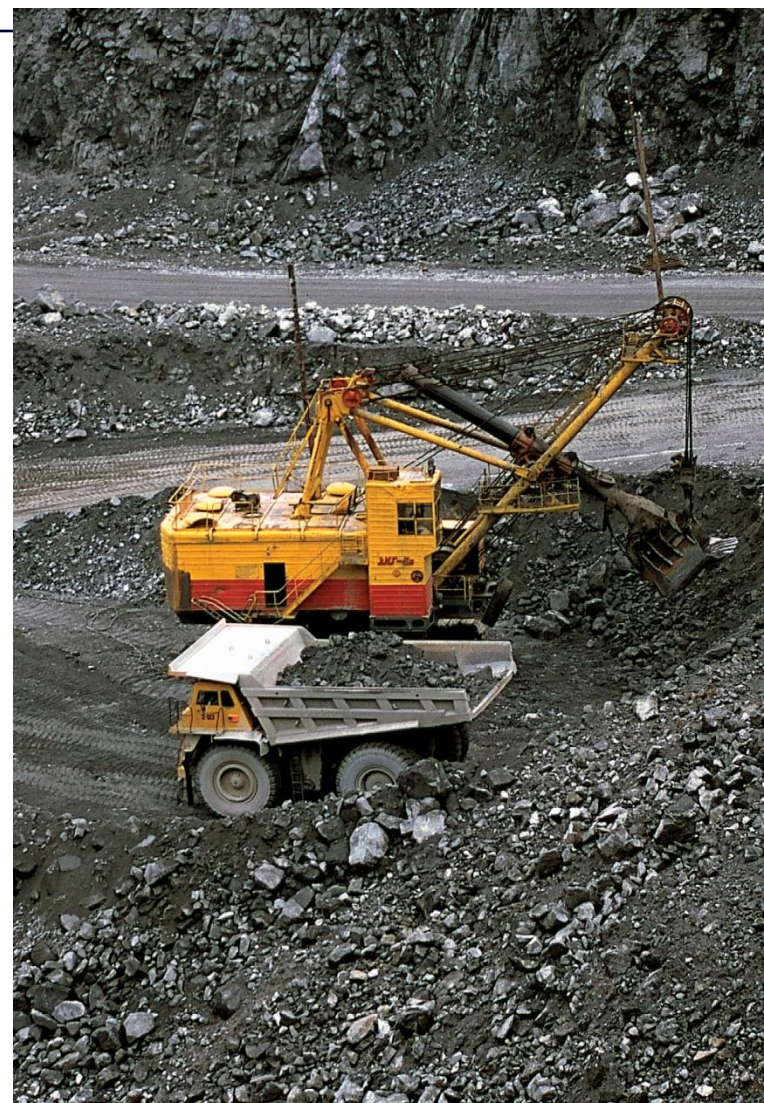
Природные цеолиты: плюсы и минусы

Преимущества

- Большие запасы
- Низкая стоимость добычи
- Экологичность разработки
- Натуральные продукты

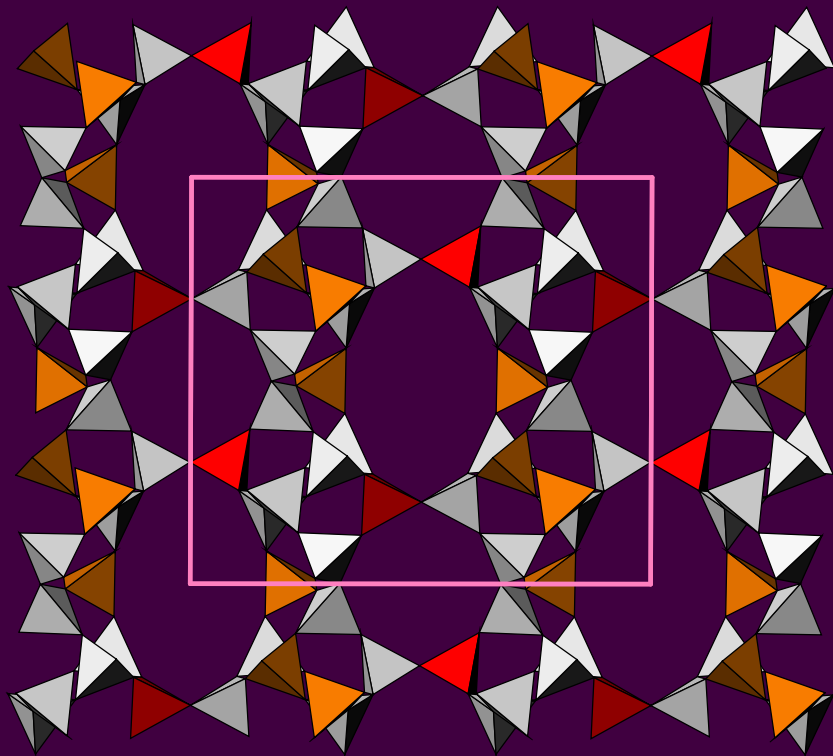
Недостатки

- Большое количество включений
- Сложный химический состав
- Небольшое число структурных типов
- Эффект памяти об изначальном составе



Эффект памяти в природных гейландитах

Yang & Armbruster (1996)

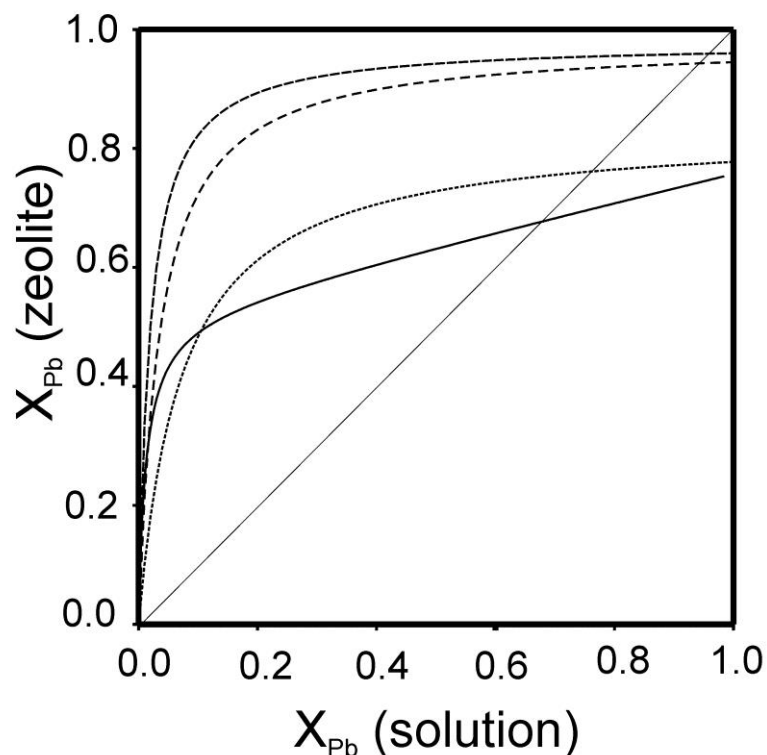


Красные тетраэдры: Al
Белые тетраэдры: Si
Оранжевые тетраэдры: Si, Al

В зависимости от изначальной специализации гейландита в отношении внекаркасных катионов, атомы алюминия и кремния в каркасе его кристаллической структуры имеют различную упорядоченность (Tarasevich et al., 1997).

Эта упорядоченность различна не только на каждом отдельном месторождении, но даже в каждом отдельном зерне, что предопределяет, по сути, случайную специализацию ионообменных материалов из природного сырья.

Эффект памяти в природных гейландитах



Экспериментальные изотермы обменной реакции $\text{Pb}^{2+} \rightleftharpoons 2 \text{Na}^+$ в различных природных при 20 - 25°C и 0.1 общей нормальности растворов.

- Са-доминантные гейландиты из различных месторождений имеют различные катионообменные свойства (Gunter et al., 1994);
- Na-обмененные гейландиты, полученные из (1) Са- и (2) Na-доминантного природного материала, имеют различную селективность по отношению к Pb^{2+} и K^+ : изначально Na-доминантный гейландит охотнее обменивает Na на K^+ , а изначально кальциевый – на Pb^{2+} (Tarasevich et al., 1997).
- Все эти эффекты обусловлены памятью Si-Al-O каркаса об изначальном наборе внекаркасных катионов.

Синтетические цеолиты

Важнейшее соединение (84%): LTA (type A), $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$

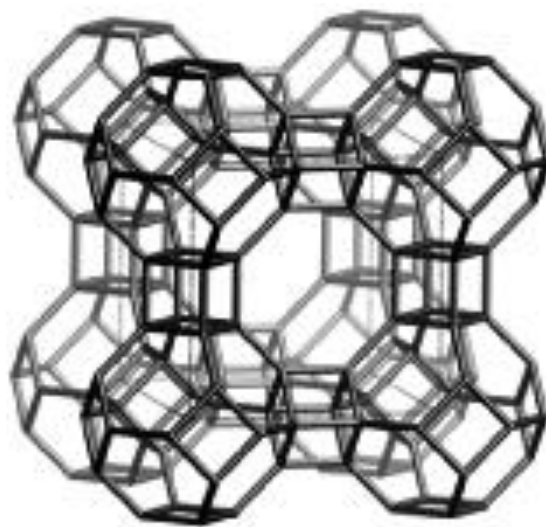
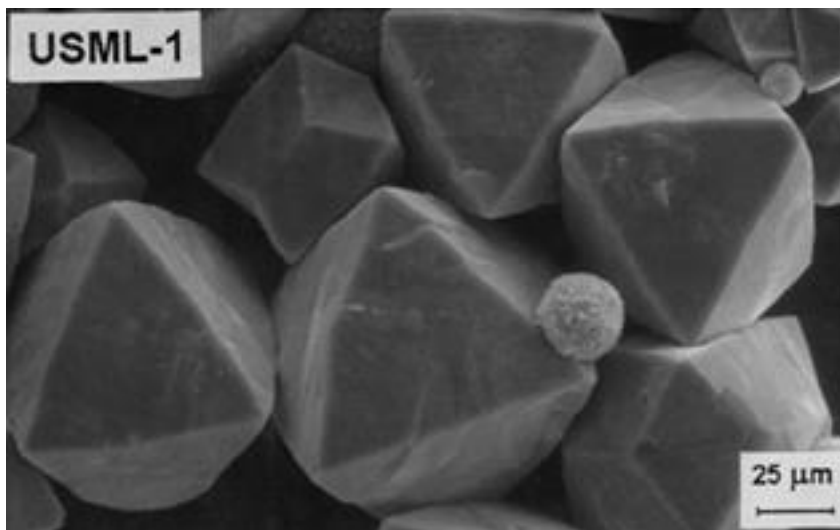
Мировое производство (1998): 1.3 млн. тонн

Использование:

Моющие средства (80%)

Катализ (12%)

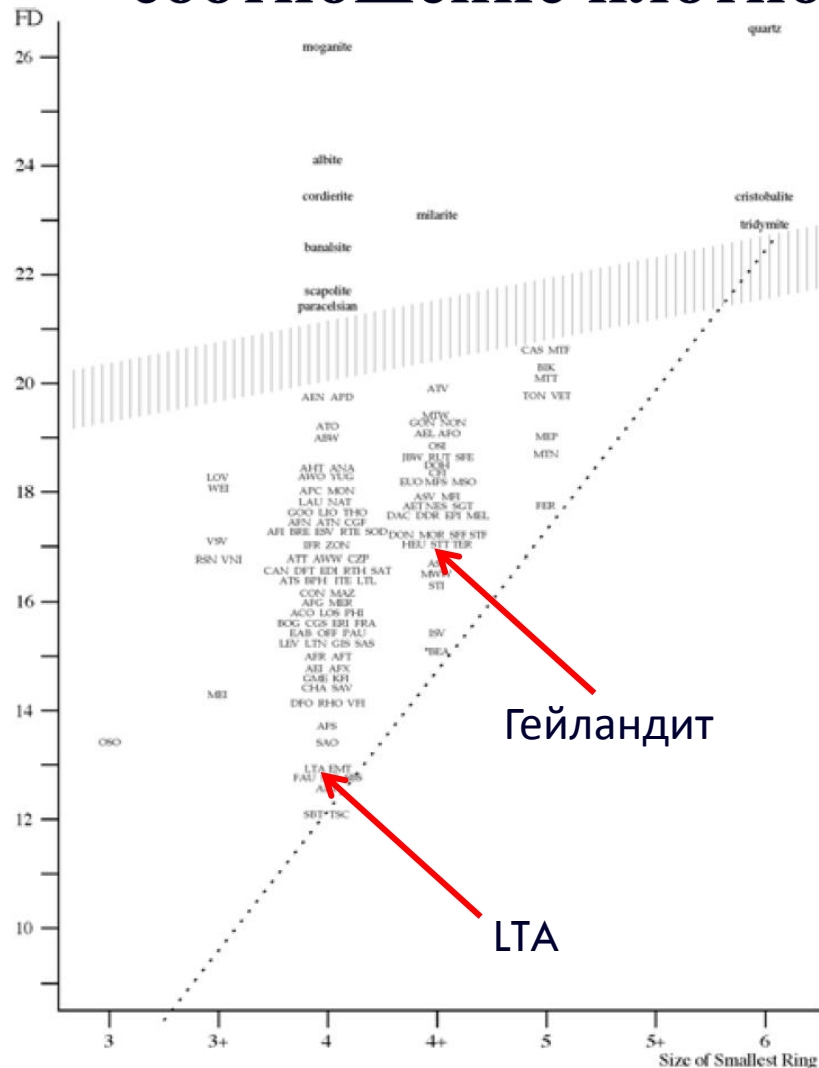
Сорбция и обезвоживание (8%)



Кристаллы и каркас
кристаллической
структуры LTA

Структура цеолитов:

соотношение плотности каркаса и размера пор



Размер пор в каркасе

Микropopистые структуры: $< 20 \text{ \AA}$

Мезопopистые структуры: $20\text{-}500 \text{ \AA}$

Макropopистые структуры: $> 500 \text{ \AA}$

- Чем ниже плотность каркаса, тем больше размер пор.
- Чем меньше минимальный размер колец в цеолитном каркасе, тем пористее структура.

G. O. Brunner & W. M. Meier (1989).
Framework density distribution of zeolite-type tetrahedral nets. Nature 337, 146 - 147

Плотность каркаса FD – число атомов T на 1000 \AA^3 (обычно цеолиты имеют плотность от 12 до 20)

Использование цеолитов

Борьба с загрязнением окружающей среды



Уничтожение загрязнений при помощи
поверхностно-активных модифицированных
цеолитов (SMZ)

Удаление радионуклидов Cs и Sr

Удаление Pb и Cd из промышленных вод

Удаление NH_4 из сточных вод и рыборазводных садков

Производство питьевой воды

Гигиена животноводства

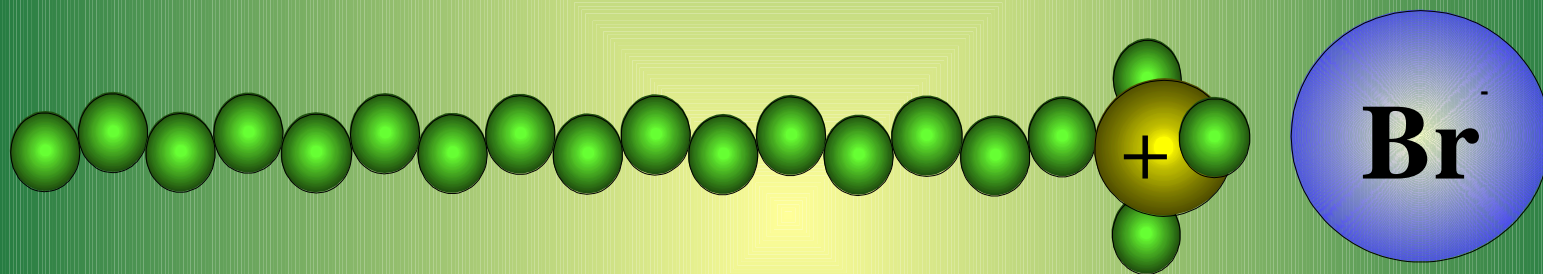
Агрономия и садоводство

Пищевая и медицинская промышленность

Разделение газов

Поверхностно-активные модифицированные цеолиты (SMZ)

НДТМА – поверхностно-активный катионит



Hexadecyltrimethylammonium Bromide

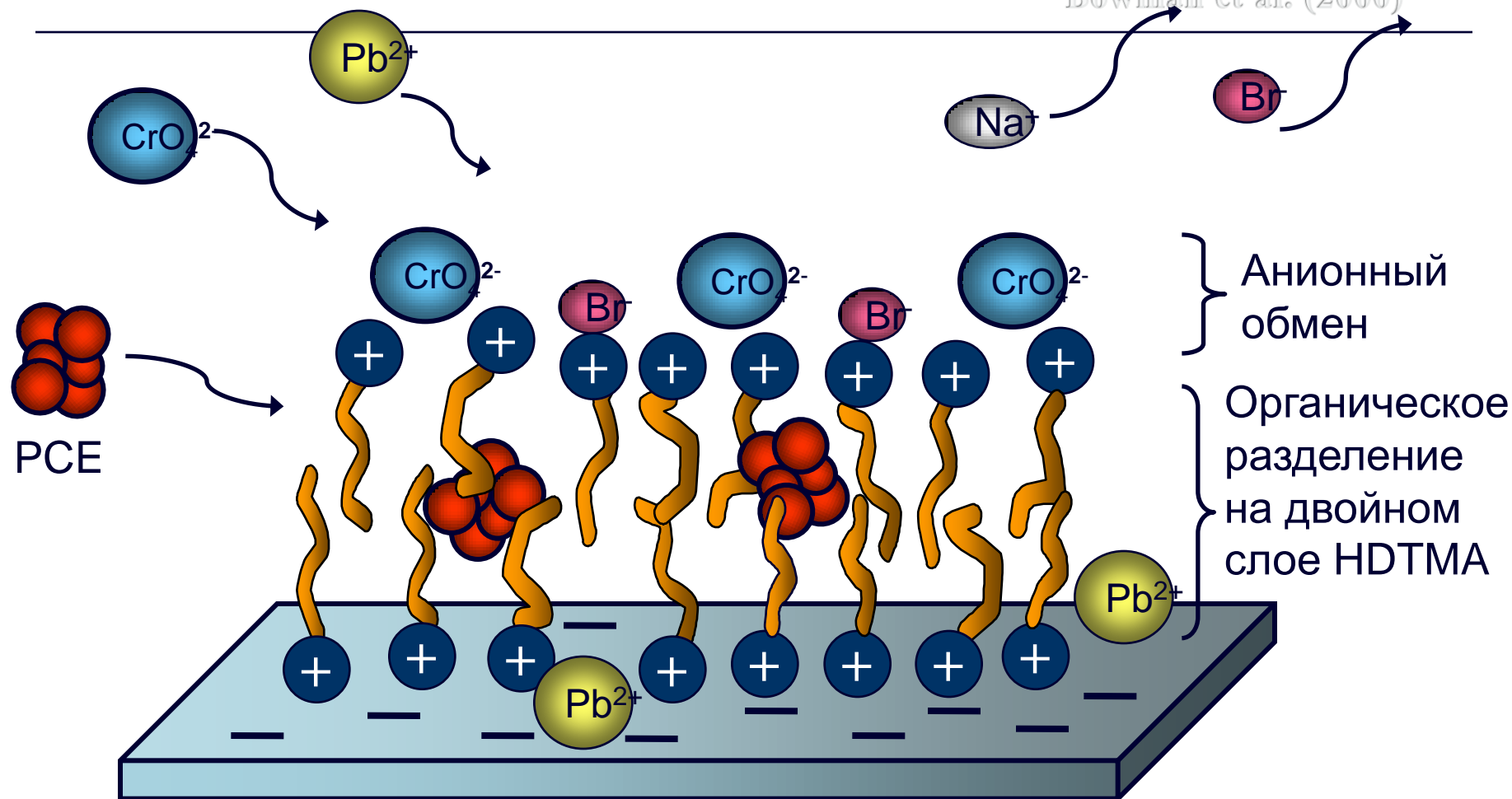
+

Bowman et al. (2000)

гейландит

Поверхностно-активные модифицированные цеолиты (SMZ)

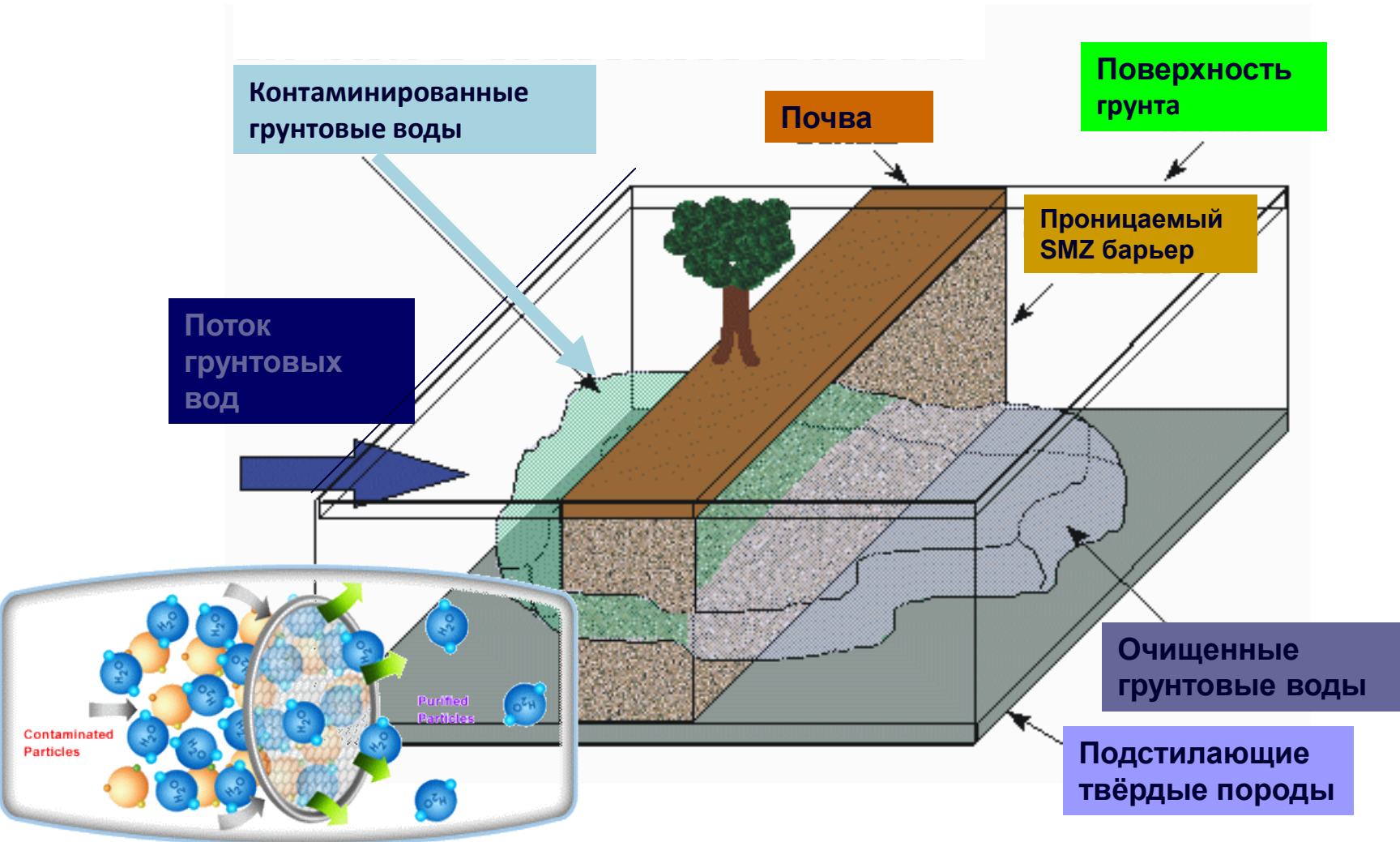
Bowman et al. (2000)



PCE = perchloroethylene

Поверхностно-активные модифицированные цеолиты (SMZ)

Bowman et al. (2000)



Использование цеолитов

Борьба с загрязнением окружающей среды

Уничтожение загрязнений при помощи
поверхностно-активных модифицированных
цеолитов (SMZ)

Удаление радионуклидов Cs и Sr

Удаление Pb и Cd из промышленных вод

Удаление NH_4 из сточных вод и рыборазводных садков

Производство питьевой воды

Гигиена животноводства



Агрономия и садоводство

Пищевая и медицинская промышленность

Разделение газов

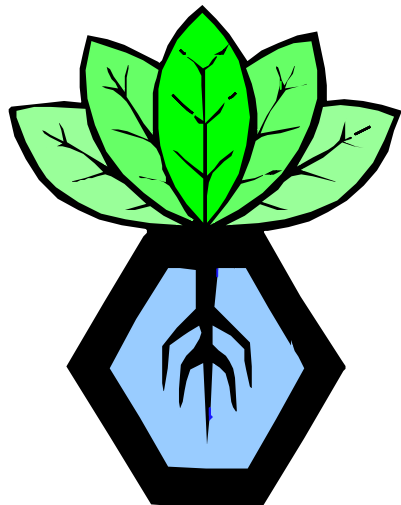
Цеопоника

Термин **цеопоника** означает выращивание растений на любой искусственной почве, в значительную часть которой составляют природные или искусственные цеолиты.

***ZeoponiX, Inc., 686 S. Taylor Avenue, Suite 102,
Louisville, CO 80027***

Voice: 303-673-0098 - Fax: 303-673-9583

Email: zeoponix@zeoponix.com



Почва ZeoPro компании Zeoponix:

- патентованная «активная синтетическая почва»
- сочетает NH_4 - и K-обмененный гейландит
- содержит синтетический апатит как источник фосфора, а также другие добавки

Цеопоника: New Guinea Impatiens



**300 ppm
NPK-
удобрения**



**150 ppm NPK-
удобрения**



10%

5%

2.5%

1%

0%

**Только
вода**

Доля ZeoPro

Цеопоника: выращивание риса

30 дней после посадки



Использование цеолитов

Борьба с загрязнением окружающей среды

Уничтожение загрязнений при помощи
поверхностно-активных модифицированных
цеолитов (SMZ)

Удаление радионуклидов Cs и Sr

Удаление Pb и Cd из промышленных вод

Удаление NH_4 из сточных вод и рыборазводных садков

Производство питьевой воды

Гигиена животноводства

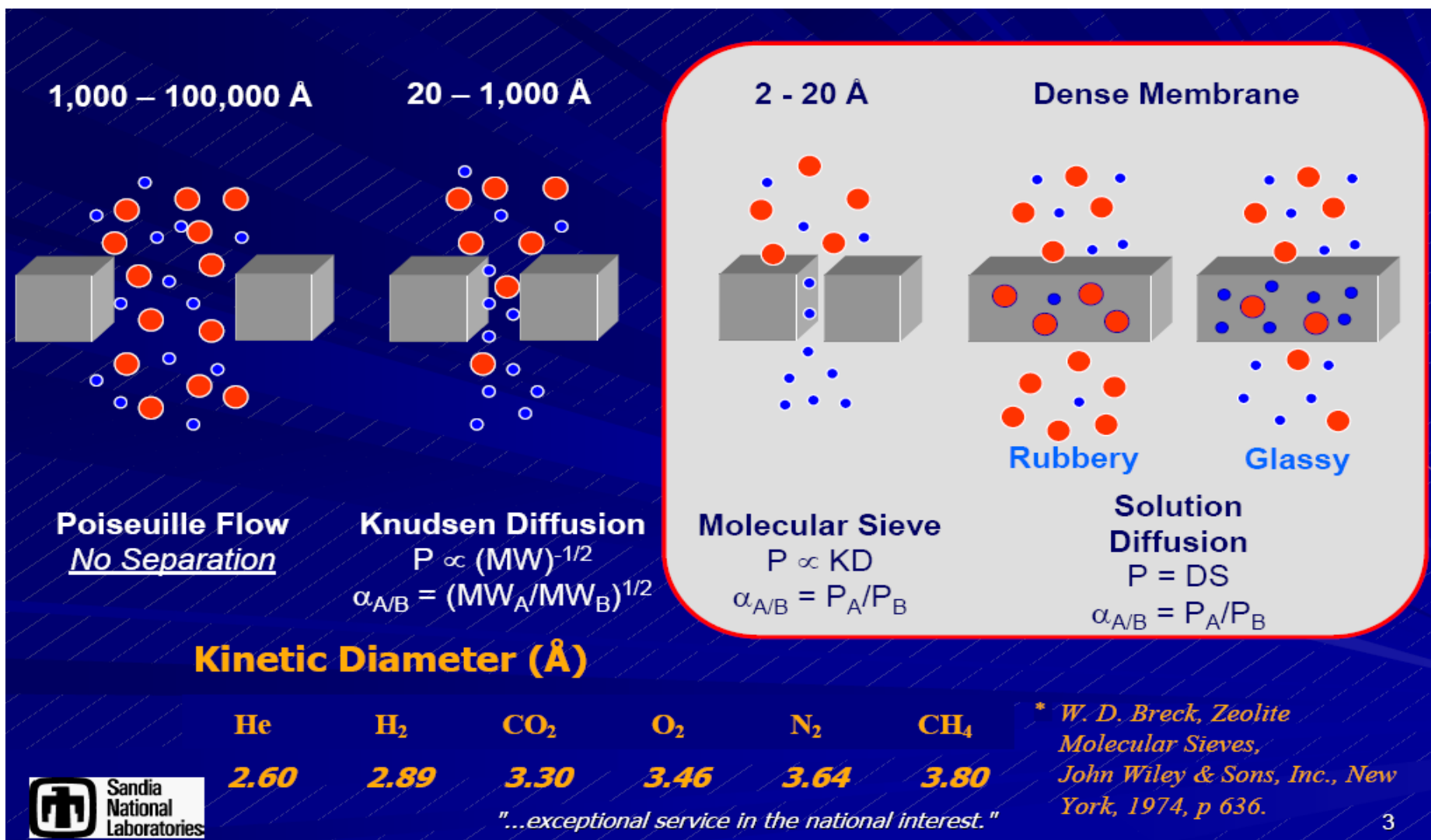
Агрономия и садоводство

Пищевая и медицинская промышленность



Разделение газов

Цеолитные молекулярные сита



Основные недостатки цеолитов

- Слабая устойчивость в агрессивных средах;
- Слабая устойчивость к воздействию радиации;
- Узкий температурный интервал стабильности;
- Сравнительно небольшое число структурных типов