

ТЕРМОДИНАМІЧНА СПОРІДНЕНІСТЬ ПРИРОДНИХ КЛІНОПТИЛОЛІТІВ З РІЗНИМ СПІВВІДНОШЕННЯМ Si/Al В РЕАКЦІЯХ ОБМІНУ КАТІОНІВ Na⁺ НА Ca²⁺

Крисенко Д. А., Гарасевич Ю. І.

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В.Думанського НАН України, Київ ditok@ukr.net

Досліджено бінарні іонообмінні рівноваги за участі катіонів Ca²⁺ та Na⁺ на дев'яти різних зразках природних кліноптилолітів з родовищ Північної Азії (Пегаське, Хонгуруу), Центральної та Південно-Східної Європи (Белі Пласт, Дзегві, Морянці, Нижній Грабовець, Сокирниця, Трас), Північної Америки (Гектор). Проведено кількісну фазово-мінеральну ідентифікацію досліджуваних кліноптилолітових туфів, а також встановлено хімічний склад цеолітової фази зразків методом електронно-зондового рентгенівського мікроаналізу.

З одержаних даних визначено молярні співвідношення Si/Al в цеолітному каркасі кожного мінералу та на їх основі проведена класифікація досліджених кліноптилолітів за кремнієвим числом. До висококремнієвого різновиду віднесли кліноптилоліти з модулем Si/Al в межах 5,0-4,5 (родовища Хонгуруу та Морянці), до низькокремнієвих – зі співвідношенням Si/Al=4,5-4,0 (родовища Сокирниця, Нижній Грабовець, Белі Пласт та Гектор). Мінерали, що містили приблизно паритетну кількість високо- та низькокремнієвої фаз, класифікували як змішані кліноптилоліти (родовища Дзегві та Трас). Цеоліт з Пегаського родовища, окрім кліноптилолітової фази (Si/Al=4,2), містив до 40% ізоструктурного гейландиту (Si/Al=3,8).

Іонний обмін вивчався на Na-формах мінералів, в статичних умовах за співвідношення твердої до рідкої фаз 1:100, в суміші водних розчинів хлоридів кальцію та натрію (10 варіантів) при постійній іонній силі ($I = 0.1$). За результатами сорбційного експерименту були побудовані ізотерми іонного обміну, розраховані виправлені молярні коефіцієнти рівноваг, термодинамічні константи та одержані інтегральні зміни вільної енергії іонного обміну (ΔG_m) для всього діапазону заміщень катіонами Ca²⁺ обмінного комплексу досліджених кліноптилолітів (рис.).

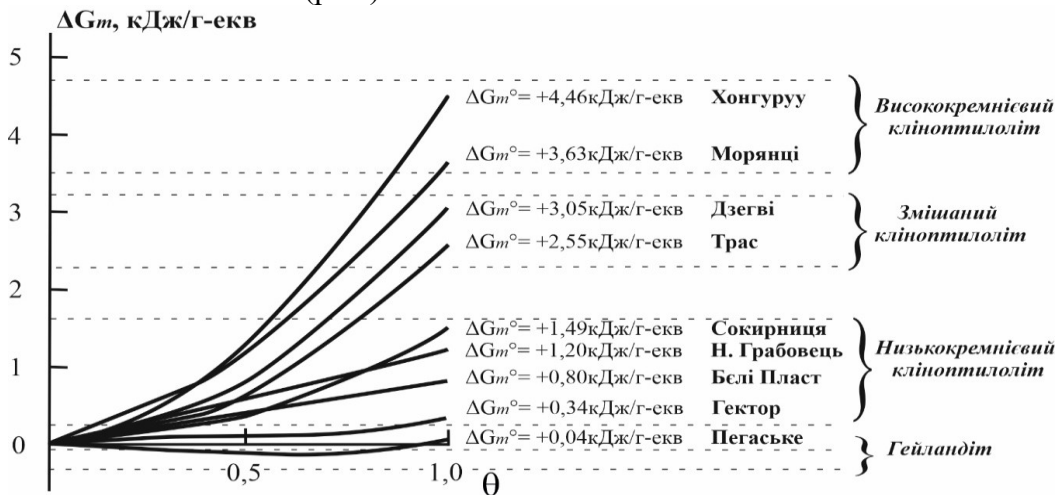


Рис. Зміни інтегральної вільної енергії від ступеня обміну і відповідні стандартні енергії Гіббса іонного обміну катіонів Ca²⁺ на Na-формах кліноптилолітів різних родовищ

Встановлено, що висококремнієві кліноптилоліти з Хонгуруу і Морянців відзначаються більш позитивними значеннями ΔG_m° , в порівнянні з низькокремнієвими кліноптилолітами з Сокирницького, Беліпластського, Нижньограбовецького і Пегаського родовищ (рис.). Зміни стандартної вільної енергії іонного обміну у змішаних кліноптилолітів Дзегві і Трас мають, відповідно, проміжні значення.

Таким чином, термодинамічна спорідненість Na-форм кліноптилолітів до катіонів Ca²⁺ збільшується зі зменшенням співвідношення Si/Al в цеолітному каркасі мінералів. Це пояснюється збільшенням щільності негативного заряду на стінках цеолітних каналів, що сприяє знаходженню в них двозарядних катіонів.