

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 54.057+544.723

СИНТЕЗ АЛЮМОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ  
ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЦЕОЛИТОВ  
Na-ФОРМЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

© 2022 г. П. С. Гордиенко<sup>a</sup>, С. Б. Ярусова<sup>a, b, \*</sup>, И. А. Шабалин<sup>a</sup>, А. Б. Слободюк<sup>a</sup>,  
Е. А. Нехлюдова<sup>a, b</sup>, О. О. Шичалин<sup>c</sup>, Е. К. Папынов<sup>c</sup>, В. Г. Курявый<sup>a</sup>,  
Н. В. Полякова<sup>a</sup>, Ю. А. Паротькина<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт химии ДВО РАН, пр-т 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

<sup>b</sup>Владивостокский государственный университет экономики и сервиса, ул. Гоголя, 41, Владивосток, 690014 Россия

<sup>c</sup>Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, 690922 Россия

\*e-mail: yarusova\_10@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2022 г.

После доработки 28.03.2022 г.

Принята к публикации 30.03.2022 г.

Синтезированы и охарактеризованы алюмосиликаты кальция, полученные путем химического модифицирования из синтетических наноструктурированных цеолитов Na-форм. Приведены данные по сорбционным свойствам алюмосиликатов кальция с соотношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1; 4 : 1; 6 : 1; 8 : 1$  и  $10 : 1$ . Показано, что максимальная сорбционная емкость данных соединений в статических условиях из растворов без солевого фона по отношению к ионам  $\text{Cs}^+$  достигает 1.45 ммоль/г (192.7 мг/г). Результаты, полученные в работе, позволяют рассматривать данные соединения как материалы, перспективные для сорбции и иммобилизации долгоживущих радионуклидов.

**Ключевые слова:** алюмосиликаты кальция, химическое модифицирование, сорбция, цезий, максимальная сорбционная емкость

**DOI:** 10.31857/S0044457X22090045

## ВВЕДЕНИЕ

Долгоживущие радионуклиды представляют опасность для живых организмов при аккумуляции выше допустимых норм, и по многим элементам накоплено достаточно данных, доказывающих их негативное влияние на биологические объекты [1, 2]. Для устранения негативного воздействия на биосферные биологические объекты используются различные методы и материалы, позволяющие их концентрировать в форме высокостабильных соединений с последующей переработкой и захоронением. В связи с этим представляет интерес получение эффективных материалов для сорбции и иммобилизации долгоживущих радионуклидов, в частности  $^{137}\text{Cs}$ .

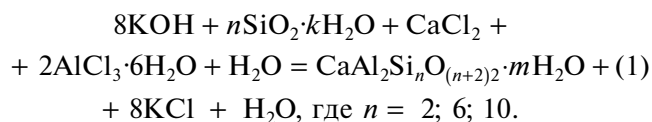
Широкое применение в качестве таких материалов нашли различные природные и синтетические алюмосиликаты (цеолиты) [3–10].

В работах [11–13] представлены данные по сорбции ионов  $\text{Cs}^+$  рентгеноаморфными наноструктурированными алюмосиликатами калия ( $\text{KAlSi}_x\text{O}_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $x = 1–5$ ,  $y = 2(x + 1)$ ) в статических условиях, в том числе из растворов с различным солевым фоном. Изучены кинетические

параметры сорбции и определена энергия активации процесса сорбции. Установлено, что максимальная сорбционная емкость по отношению к ионам  $\text{Cs}^+$  в статических условиях при сорбции из растворов без солевого фона для  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$  достигает 3.7 ммоль/г, а коэффициент межфазного распределения ( $K_d$ ) ионов при соотношении  $t : ж = 1 : 4000$  достигает значения  $1 \times 10^5$  мл/г. При этом алюмосиликаты аналогичного состава могут быть получены из различных кремнийсодержащих отходов, например, из отходов растительного производства [14].

В [15, 16] представлены результаты исследования сорбционных свойств синтетических алюмосиликатов кальция (АСК) по отношению к ионам  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$  из различных по ионному составу водных растворов в статических условиях. Для получения АСК с соотношениями  $\text{Al} : \text{Si} = 2 : 2; 2 : 6; 2 : 10$  первоначально синтезировали соли поликремниевой кислоты с заданным соотношением  $\text{SiO}_2 : \text{M}_2\text{O}$  (M – щелочной металл калий). Полученный раствор жидкого калиевого стекла смешивали с приготовленным раствором хлоридов кальция и алюминия в соотношении со стехио-

метрическими коэффициентами согласно уравнению (1):



Авторами работы было замечено, что при описанном методе получения алюмосиликатов соотношение  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  выполняется в пределах ошибки измерений заданных мольных отношений по оксидам кремния и алюминия, но если суммарный заряд катионов превышает содержание алюминия в синтезируемом алюмосиликате, то из этого следует, что в составе получаемого вещества могут присутствовать другие фазы – гидроксиды или карбонаты. Если алюминий при замещении кремния находится в тетраэдрическом окружении кислорода в виде анионного комплекса, то в спектрах, по данным ЯМР, присутствуют пики, относящиеся к алюминию в октаэдрическом окружении кислорода, это является подтверждением наличия в исследуемом составе гидроксида алюминия. Полученные таким методом алюмосиликаты не являются однофазными, в составе конечных продуктов присутствуют и нерастворимые карбонаты кальция, которые взаимодействуют с сорбатом.

Данные соединения, получаемые из водных растворов низкотемпературным и быстрым способом, представляют перспективу в качестве сорбционного материала для извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из различных водных сред, а также могут использоваться в качестве неорганической основы для получения твердотельных матриц с целью надежной иммобилизации данного радионуклида, например, при кондиционировании отработанной формы сорбента [17–20]. Силикаты как сырье для таких матриц удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям (высокая химическая и радиационная устойчивость и механическая прочность) [21].

Известно, что соли поликремниевых (алюмокремниевых) кислот, к которым относятся алюмосиликаты, легко подвергаются химическому модифицированию, связанному с замещением катионов, компенсирующих избыточный заряд алюмокислородного тетраэдра, катионами солей более сильных кислот.

Авторами настоящей работы синтезированы алюмосиликаты Na-формы с заданным отношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ , равным 2 : 1; 4 : 1; 6 : 1; 8 : 1; 10 : 1 с последующим их химическим модифицированием ионами кальция. Химическое модифицирование алюмосиликатов Na-формы осуществляли путем обработки в растворе соли кальция при температуре не более 100°C. После модифицирования было проведено сравнение степени заме-

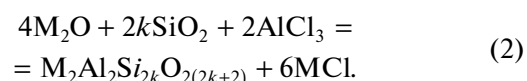
щения ионов  $\text{Na}^+$  кальцием, при одинаковых условиях обработки были получены данные по составу, морфологии, сорбционным свойствам алюмосиликатов кальция с различным отношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  по отношению к ионам  $\text{Cs}^+$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

*Синтез и химическое модифицирование образцов.* В качестве исходных веществ для синтеза алюмосиликатов с заданными соотношениями  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1; 4 : 1; 6 : 1; 8 : 1; 10 : 1$  использовали следующие реагенты:  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч., ГОСТ 2463–80), кислоту кремниевую водную  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (ГОСТ 4214–78),  $\text{NaOH}$  (ч. д. а.),  $\text{CaCl}_2$  (ч.).

Образцы алюмосиликатного состава  $\text{M}_2\text{Al}_2\text{Si}_{2k}\text{O}_{2(2k+2)} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Na}; k = 1, 2, 3, 4, 5$ ) с изменяющимся соотношением компонентов  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  (2 : 1; 4 : 1; 6 : 1; 8 : 1; 10 : 1) были синтезированы путем растворения кремнезема в гидроксиде натрия с получением жидкого стекла с заданным силикатным модулем  $M_{\text{ж}} = \text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Na}$ ) и последующим смешением полученного раствора с раствором хлорида алюминия. Соотношения компонентов рассчитывали таким образом, чтобы получать алюмосиликаты с заданным значением  $k = \text{Si}/\text{Al}$  и конечным значением pH раствора, равным 7. На рис. 1 приведена зависимость состава алюмосиликата (точки пересечения с осью абсцисс) от модуля жидкого стекла при получении из растворов с конечным значением pH раствора, равным 7.

Выбранные условия выполняются, если приготовленный раствор жидкого стекла имеет модуль  $M_{\text{ж}} = 1/2k$ , а компоненты взяты согласно стехиометрическим коэффициентам уравнения (2):



Образовавшийся осадок отделяли от раствора через фильтр “синяя лента”; при промывке в фильтрате проводили контроль на наличие ионов хлора. Осадки высушивали до постоянного веса при температуре 100–105°C.

Для получения цеолитов Ca-формы исходные алюмосиликаты Na-формы выдерживали в насыщенном растворе хлорида кальция в течение 2 ч при слабом кипении. Затем осадок отделяли от раствора через фильтр “синяя лента”, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора и сушили при температуре 105°C.

*Опыты по сорбции.* Опыты по сорбции ионов  $\text{Cs}^+$  проводили в статических условиях при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 100, и температуре 20°C из водных растворов хлорида цезия без солевого фона с различными начальны-

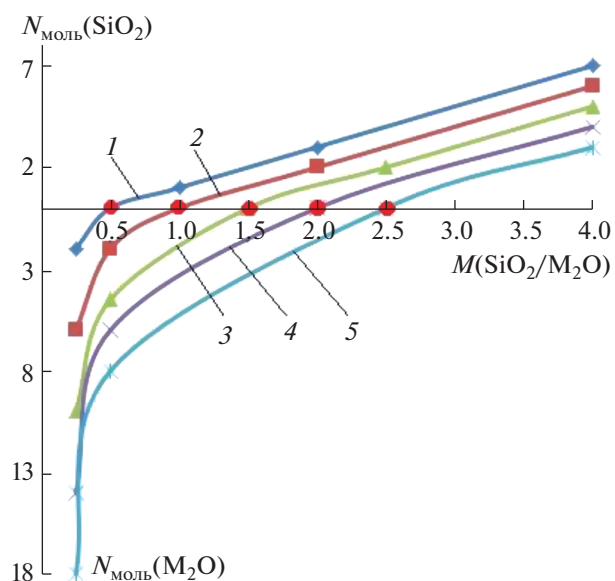
ми концентрациями ионов  $\text{Cs}^+$  до 75 ммоль/л при перемешивании на магнитной мешалке RT 15 power (Ika Werke, Германия) в течение 3 ч.

**Методы анализа.** Количество кристаллизационной воды в полученных цеолитах (табл. 1) определяли по разнице веса образца, высушенного при температуре 100–105°C, и образца, отожженного при 800°C. Расчет кристаллизационной воды проводили и по термограммам, полученным с использованием дериватографа Q-1500 D системы Ф. Паулик, П. Паулик, Л. Эрдей фирмы MOM (Венгрия) (точность определения температуры  $\pm 5^\circ\text{C}$ ) при отжиге образцов до 800°C при скорости 5 град./мин в открытом платиновом тигле на воздухе.

Для количественного определения элементного состава синтезированных алюмосиликатов применяли энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (Япония). Навеску образца растирали в агатовой ступке с борной кислотой (2 : 1 по весу) и помещали в пресс-форму диаметром 20 мм. Таблетку-излучатель прессовали в течение 2 мин при давлении 5000 кг, после чего помещали в спектрометр и проводили измерения. Время экспозиции 100 с в каждом энергетическом канале, источник излучения рентгеновская трубка с Rh-анодом, расчет концентрации элементов производили по методу фундаментальных параметров с помощью программного комплекса спектрометра без учета легких элементов. Относительная погрешность определения элементного состава не превышала  $\pm 10\%$ .

Удельную поверхность образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора Сорбтометр-М (Россия).

Рентгенограммы осадков снимали на автоматическом дифрактометре D8 Advance (Германия) с вращением образца в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.



**Рис. 1.** Зависимость состава алюмосиликатов с заданным  $k$  от  $M_{\text{ж}}$  жидкого стекла для системы  $\text{M}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{AlCl}_3-\text{H}_2\text{O}$ : 1 –  $\text{MAiSiO}_4$ ; 2 –  $\text{MAiSi}_2\text{O}_6$ ; 3 –  $\text{MAiSi}_3\text{O}_8$ ; 4 –  $\text{MAiSi}_4\text{O}_{10}$ ; 5 –  $\text{MAiSi}_5\text{O}_{12}$ .

Изучение морфологических характеристик и подтверждение локального элементного состава выполнены на электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония).

Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^1\text{H}$  записывали на спектрометре Bruker Avance AV-300 ( $B_0 = 7$  Тл) (Германия) с применением методики вращения образца под магическим углом (ВМУ) со скоростью 12 кГц. Регистрацию спектров ЯМР  $^{27}\text{Al}$  проводили методом эха Хана, в качестве внешнего эталона использовали разбавленные водные растворы  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ион  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) и  $\text{NaCl}$ . Для регистрации спектров  $^{29}\text{Si}$  применяли метод кросс-поляризации  $^{29}\text{Si}-\{^1\text{H}\}$  с подавлением взаимодействий  $^{29}\text{Si}-^1\text{H}$ , а химические сдвиги  $^{29}\text{Si}$  и  $^1\text{H}$  отсчитывали от сигнала тетраметилсилана. Точность определения химических сдвигов со-

**Таблица 1.** Элементный состав, содержание кристаллизационной воды и удельная поверхность алюмосиликатов Na-формы

Формула	$\text{H}_2\text{O}_{\text{крист}}$ , моль	Элементный состав, мас. %			Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
		Na	Si	Al	
$\text{NaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	3.0	18.7	42.1	39.0	254.5
$\text{NaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	3.4	13.3	56.8	29.8	143.9
$\text{NaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	4.5	13.7	63.5	22.6	225.6
$\text{NaAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	5.5	9.5	70.9	19.5	154.0
$\text{NaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$	6.0	6.9	77.0	16.1	304.9

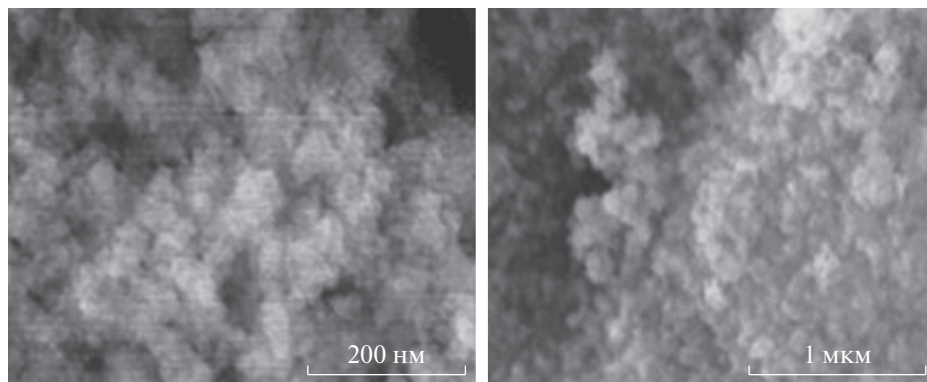


Рис. 2. СЭМ-изображения алюмосиликата натрия.

ставляла 1 м.д., определения интегральных интенсивностей сигналов – 10%.

Содержание ионов Cs<sup>+</sup> в исходных растворах и фильтрах после сорбции определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на двухлучевом спектрометре Solaar M6 (Thermo Scientific, США) по аналитической линии 852.1 нм. Предел обнаружения ионов цезия в водных растворах составляет 0.01 мкг/мл.

Сорбционную емкость ( $A_c$ , ммоль/г) исследуемых образцов рассчитывали по формуле:

$$A_c = \frac{(C_{исх} - C_p)}{m} V, \quad (3)$$

где  $C_{исх}$  – исходная концентрация ионов Cs<sup>+</sup> в растворе, ммоль/л;  $C_p$  – равновесная концентрация ионов Cs<sup>+</sup> в растворе, ммоль/л;  $V$  – объем раствора, л;  $m$  – масса сорбента, г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Характеристика исходных и модифицированных алюмосиликатов

На всех рентгенограммах образцов алюмосиликатов Na-формы с соотношением SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 2 до 10 наблюдаются широкие максимумы в

диапазоне малых углов 2θ. Отсутствие четких брэгговских пиков подтверждает рентгеноаморфность образцов, что определяется их низкой степенью кристаллизации и наноразмерностью кристаллитов. Установлено, что с увеличением соотношения SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ряду отношений 2 : 1, 4 : 1, 6 : 1, 8 : 1, 10 : 1 последовательно увеличиваются межплоскостные расстояния от 3.359 до 3.711 Å.

Данные по составу, удельной поверхности и содержанию кристаллизационной воды в полученных образцах приведены в табл. 1.

Полученные образцы состава M<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>x</sub>O<sub>2(x+4)</sub>·nH<sub>2</sub>O (M = Na) представляют собой нанодисперсные порошки с развитой поверхностью, состоящие из частиц размером 10–20 нм, сросшихся в агломераты. На рис. 2 приведены СЭМ-изображения образца наноструктурированного алюмосиликата натрия с соотношением SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2 : 1. Принципиальных различий в морфологии образцов с различным соотношением SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не обнаружено.

Для исследуемых алюмосиликатов натрия установлено увеличение удельной поверхности с ростом отношения SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которое достигает более 300 м<sup>2</sup>/г (табл. 1).

Таблица 2. Элементный состав цеолитов Ca-формы, полученных в результате модифицирования алюмосиликатов Na-формы

Соотношение SiO <sub>2</sub> : Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в исходном алюмосиликате Na-формы	Предполагаемая формула	Элементный состав, мас. % (моль)			
		Na	Ca	Si	Al
2 : 1	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	–	27.0 (0.67)	28.5 (1.0)	32.6 (1.2)
4 : 1	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	–	24.4 (0.61)	50.9 (1.8)	24.1 (0.89)
6 : 1	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	–	22.0 (0.55)	53.1 (1.9)	21.2 (0.78)
8 : 1	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	–	19.6 (0.49)	63.8 (2.3)	15.9 (0.58)
10 : 1	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>24</sub>	–	14.4 (0.36)	68.5 (2.5)	17.1 (0.63)

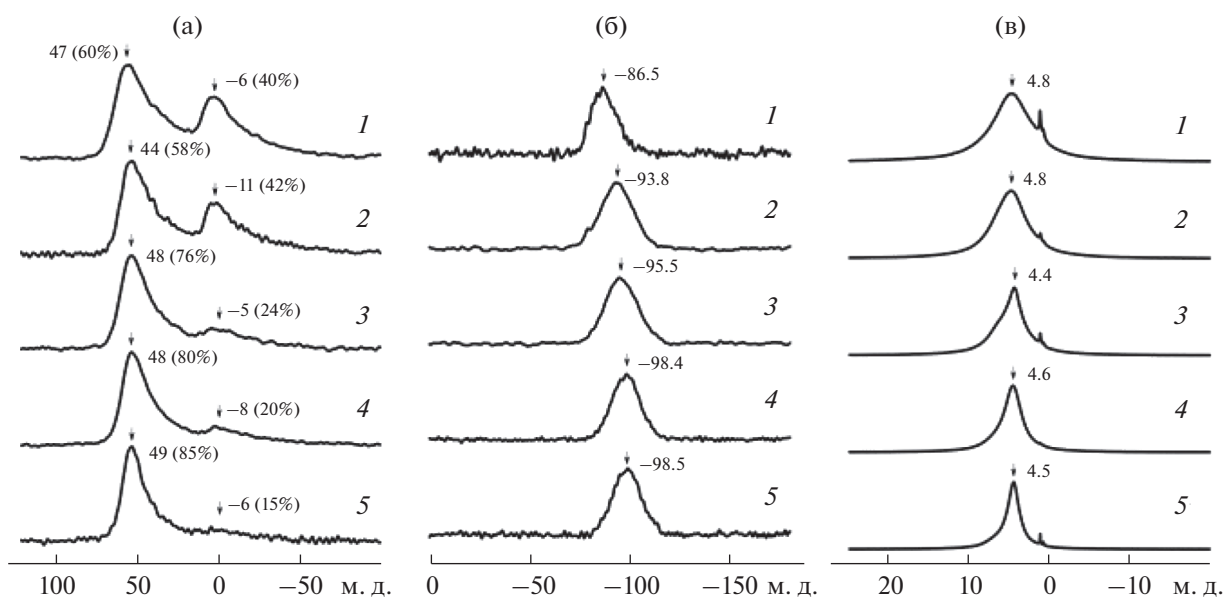


Рис. 3. Спектры ЯМР ВМУ исследованных алюмосиликатов кальция: а –  $^{27}\text{Al}$ , б –  $^{29}\text{Si}$ , в –  $^1\text{H}$  ( $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$  (1); 4 : 1 (2); 6 : 1 (3); 8 : 1 (4); 10 : 1 (5)).

Элементный состав цеолитов Са-формы, полученных в результате модифицирования алюмосиликатов Na-формы, с соответствующим соотношением  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  приведен в табл. 2.

При таком методе химического модифицирования исходного алюмосиликата натрия в полученных образцах алюмосиликатов кальция натрия не обнаружено, удельная поверхность образцов уменьшается в 2–2.5 раза. Полное замещение катионов натрия кальцием в алюмосиликатах Na-формы следует объяснить близостью ионных радиусов ( $\text{Ca} - 0.104$  нм,  $\text{Na} - 0.116$  нм). Морфология алюмосиликатов кальция после модифицирования от исходных алюмосиликатов Na-формы не отличается.

#### ЯМР-исследование алюмосиликатов

Спектры ЯМР  $^{27}\text{Al}$  (рис. 3а, табл. 3) содержат сигналы вблизи  $\sim 0$  и  $\sim 50$  м.д., которые могут быть

отнесены к окта- и тетракоординированным атомам алюминия соответственно [22, 23]. Сигналы тетракоординированных атомов имеют большую интенсивность и более заметны вследствие их меньшей ширины. Интенсивность этих сигналов увеличивается с ростом содержания кремния в образце, и для состава  $\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$  определить наличие сигнала вблизи 0 м.д. становится затруднительным.

Спектры ЯМР ВМУ  $^{29}\text{Si}$  исследованных соединений (рис. 3б) содержат по одному широкому сигналу, положение которого систематически зависит от состава образца и определяется соотношением структурных фрагментов  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  и  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$ . Если для состава  $\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$  сигнал имеет сдвиг  $-98.5$  м.д., то для  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  положение сигнала составляет  $-86.5$  м.д.

Таблица 3. Параметры ЯМР спектров  $^{27}\text{Al}$

№ соединения	Соединение	Компонент 1 (тетраэдр)		Компонент 2 (октаэдр)	
		х. с.*, м. д.	площадь, %	х. с., м. д.	площадь, %
1	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	47	60	-6	40
2	$\text{CaAl}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$	44	58	-11	42
3	$\text{CaAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	48	76	-5	24
4	$\text{CaAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	48	80	-8	20
5	$\text{CaAl}_2\text{Si}_{10}\text{O}_{24}$	49	85	-6	15

\* Химический сдвиг.

**Таблица 4.** Фазовый, элементный состав и удельная поверхность алюмосиликатов кальция (образцы после сушки при температуре 105°C)

Брутто-формула	H <sub>2</sub> O <sub>крист.</sub> моль	Элементный состав, мас. % (моль)			Фазовый состав, %	Удельная поверхность S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г (относительная плотность d, г/см <sup>3</sup> )
		Si	Al	Ca		
Ca <sub>0,67</sub> Al <sub>1,20</sub> Si <sub>1,0</sub> O <sub>3,44</sub> (OH) <sub>1,44</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,31</sub>	4	28.5 (1.0)	32.6 (1.2)	27.0 (0.67)	Аморфная фаза (68.5%), гидроокись Al(OH) <sub>3</sub> (23.8%), кальцит CaCO <sub>3</sub> (7.7%)	81.0 (2.08)
Ca <sub>0,61</sub> Al <sub>0,89</sub> Si <sub>1,8</sub> O <sub>4,63</sub> (OH) <sub>1,12</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,35</sub>	5	50.9 (1.8)	24.1 (0.89)	24.4 (0.61)	Аморфная фаза (77%), гидроокись Al(OH) <sub>3</sub> (15.5%), кальцит CaCO <sub>3</sub> (7.5%)	67.5 (2.2)
Ca <sub>0,55</sub> Al <sub>0,78</sub> Si <sub>1,9</sub> O <sub>4,98</sub> (OH) <sub>0,56</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,25</sub>	6	53.1 (1.9)	21.2 (0.78)	22.0 (0.55)	Аморфная фаза (86.1%), гидроокись Al(OH) <sub>3</sub> (8.3%), кальцит CaCO <sub>3</sub> (5.6%)	71.8 (2.03)
Ca <sub>0,49</sub> Al <sub>0,58</sub> Si <sub>2,3</sub> O <sub>5,53</sub> (OH) <sub>0,35</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,26</sub>	7	63.8 (2.3)	15.9 (0.58)	19.6 (0.49)	Аморфная фаза (89.6%), гидроокись Al(OH) <sub>3</sub> (5%), кальцит CaCO <sub>3</sub> (5.4%)	123.3 (1.99)
Ca <sub>0,36</sub> Al <sub>0,63</sub> Si <sub>2,5</sub> O <sub>6,07</sub> (OH) <sub>0,28</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>0,09</sub>	8	68.5 (2.5)	17.1 (0.63)	14.4 (0.36)	Аморфная фаза (94.4%), гидроокись Al(OH) <sub>3</sub> (3.8%), кальцит CaCO <sub>3</sub> (1.8%)	134.3 (2.0)

Спектры MAS ЯМР <sup>1</sup>H содержат сигналы в области 4.6–4.8 м.д., составные для образцов CaAl<sub>2</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>16</sub> и CaAl<sub>2</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>20</sub>.

Исходя из данных элементного состава и спектров ЯМР, содержание ионов Ca<sup>2+</sup> в образцах находится в избытке. Если учесть, что часть атомов Al находится в тетраэдрической координации (до 60–80%) и относится к цеолиту, то такое же количество зарядов в мольном отношении должно быть компенсировано зарядами катионов, в данном случае кальция, а избыточную часть кальция следует отнести к карбонату кальция, получаемому в процессе синтеза, что подтверждается экспе-

риментами. Остаточную долю Al (20–40%), находящегося в октаэдрической координации с кислородом, следует отнести к гидроксиду Al(OH)<sub>3</sub>.

Таким образом, полученные соединения следует представить в виде фазового и элементного состава, представленного в табл. 4.

#### Сорбция ионов Cs<sup>+</sup>

Зависимости сорбционной емкости образцов алюмосиликатов кальция от исходной концентрации ионов Cs<sup>+</sup> в растворе приведены на рис. 4.

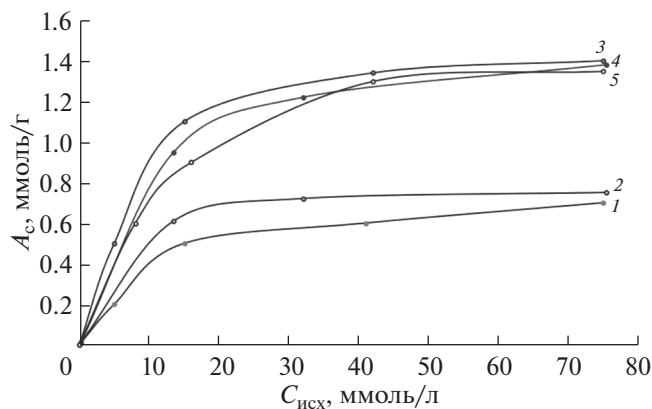
Для определения параметров изотерм экспериментальные данные по сорбции были обработаны в координатах линейного уравнения Ленгмюра:

$$1/A_c = [1/(A_m K_L C_p)] + 1/A_m, \quad (y = ax + b), \quad (4)$$

где A<sub>c</sub> (A<sub>m</sub>) – сорбционная (максимальная) емкость, ммоль/г; K<sub>L</sub> – константа Ленгмюра, л/ммоль; C<sub>p</sub> – равновесная концентрация, ммоль/л.

Найденные графическим способом параметры уравнений Ленгмюра представлены в табл. 5. Видно, что модель Ленгмюра является подходящей для описания сорбции ионов Cs<sup>+</sup> исследуемыми соединениями, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Полученные данные показывают определенные различия в величинах максимальной сорбционной емкости между образцами в зависимости от соотношения SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для алюмосиликатов 3–5 сорбционная емкость по ионам Cs<sup>+</sup> вы-



**Рис. 4.** Изотермы сорбции ионов Cs<sup>+</sup> образцами алюмосиликатов кальция с соотношением SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2 : 1 (1); 4 : 1 (2); 6 : 1 (3); 8 : 1 (4); 10 : 1 (5).



**Таблица 5.** Параметры уравнений Ленгмюра при сорбции ионов Cs<sup>+</sup> алюмосиликатами

Соединение	Параметры уравнения Ленгмюра		
	$A_m$ , ммоль/г	$k$ , л/ммоль	$R^2$
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	0.841	0.11	0.9842
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	0.844	0.21	0.9900
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>6</sub> O <sub>16</sub>	1.45	1.18	0.9924
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub>	1.37	0.55	0.9776
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>10</sub> O <sub>24</sub>	1.34	0.39	0.9772

ше, чем для образцов **1** и **2**. Наибольшее значение сорбционной емкости  $A_{\max}$  установлено для образца **3** и достигает значения 1.45 ммоль/г (192.7 мг/г) (рис. 4).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезирован и изучен ряд наноструктурированных алюмосиликатов кальция, полученных из алюмосиликатов Na-формы с соотношением SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2 : 1, 4 : 1, 6 : 1, 8 : 1, 10 : 1. Установлено, что алюмосиликаты кальция рентгеноаморфны, имеют величину удельной поверхности от 67 до 134 м<sup>2</sup>/г, которая увеличивается с ростом соотношения SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Определен фазовый, элементный состав, изучена морфология полученных соединений.

Процесс сорбции ионов Cs<sup>+</sup> в рассматриваемых условиях описывается уравнением Ленгмюра. Максимальная сорбционная емкость наблюдается у синтезированного алюмосиликата кальция с отношением SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 6 : 1 и составляет 1.45 ммоль/г (192.7 мг/г).

Показано, что сорбенты на основе алюмосиликатов кальция, полученные путем химического модифицирования алюмосиликатов Na-формы при их обработке в растворе хлорида кальция, могут быть рекомендованы в качестве эффективных сорбентов для очистки водных растворов в статических условиях от ионов Cs<sup>+</sup>.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, № FWFN(0205)-2022-0002, тема 2, раздел 3.

Атомно-абсорбционный анализ выполнен на оборудовании ЦКП Дальневосточный центр структурных исследований ИХ ДВО РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### ИНФОРМАЦИЯ О ВКЛАДЕ АВТОРОВ

Авторы П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова придумали и разработали эксперимент, авторы И.А. Шабалин и Е.А. Нехлюдова синтезировали образцы. А.Б. Слободюком проведено ЯМР-исследование образцов. Авторы О.О. Шичалин, Е.К. Папынов участвовали в обработке данных и в написании текста статьи. В.Г. Курявым исследованы морфологические характеристики образцов. Н.В. Поляковой выполнен анализ элементного состава образцом с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода. Ю.А. Паротькина провела исследования методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Impact of Cesium on Plants and the Environment / Eds. Gupta D.K., Walther C. Switzerland: Springer Int. Publ., 2017. 319 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-41525-3>
2. Strontium Contamination in the Environment // The Handbook of Environmental Chemistry / Eds. Pathak P., Gupta D.K. Switzerland: Springer Nature Switzerland AG, 2020. V. 88. 250 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-15314-4>
3. Borai E.H., Harjula R., Malinen L. et al. // J. Hazard. Mater. 2009. V. 172. P. 416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.033>
4. Singh B.K., Tomar Radha, Kumar Sumit et al. // J. Hazard. Mater. 2010. V. 178. P. 771. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.007>
5. Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B. et al. // Sci. Total Environ. 2018. V. 610–611. P. 511. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.122>
6. Lee N.K., Khalid H.R., Lee H.K. // Microporous Mesoporous Mater. 2017. V. 242. P. 238. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.01.030>
7. Милотин В.В., Некрасова Н.А., Кантаков В.О. // Радиоактивные отходы. 2020. № 4. С. 80. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-4-80-89>
8. Леонтьева Т.Г., Москальчук Л.Н., Баклай А.А. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18. № 5. С. 726. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/599>
9. Palchik N.A., Razvorotneva L.I., Moroz T.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 308. [Пальчик Н.А., Разворотнева Л.И., Мороз Т.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 3. С. 251.] <https://doi.org/10.1134/S003602361903015X>
10. Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1579. [Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 12. С. 1326.] <https://doi.org/10.1134/S0036023619120052>
11. Gordienko P.S., Yarusova S.B., Shabalin I.A. et al. // Radiochemistry. 2014. V. 56. № 6. P. 607. [Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А. и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 6. С. 518.] <https://doi.org/10.1134/S1066362214060051>

12. *Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 4. P. 581. [*Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др.* // Хим. технология. 2017. Т. 18. № 1. С. 2.] <https://doi.org/10.1134/S0040579518040127>
13. *Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al.* // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 11. P. 1151. [*Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др.* // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1217.] <https://doi.org/10.1134/S0020168518110079>
14. *Yarusova S.B., Gordienko P.S., Panasenko A.E. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 2. P. 333. [*Ярусова С.Б., Гордиенко П.С., Панасенко А.Е. и др.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 278.] <https://doi.org/10.1134/S003602441902033X>
15. *Gordienko P.S., Shabalin I.A., Suponina A.P. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 8. P. 946. [*Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Супонина А.П. и др.* // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 8. С. 993.] <https://doi.org/10.1134/S003602361608009X>
16. *Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 10. P. 2022. [*Гордиенко П.С., Шабалин И.А., Ярусова С.Б. и др.* // Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1534.] <https://doi.org/10.1134/S0036024416100125>
17. *Shichalin O.O., Papunov E.K., Maiorov V.Yu. et al.* // Radiochemistry. 2019. V. 61. № 2. P. 185. [*Шичалин О.О., Папынов Е.К., Майоров В.Ю. и др.* // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 2. С. 135.] <https://doi.org/10.1134/S1066362219020097>
18. *Yarusova S.B., Shichalin O.O., Belov A.A. et al.* // Ceramics Int. 2022. V. 48. № 3. P. 3808. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.164>
19. *Papunov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Yu. et al.* // J. Hazard. Mater. 2019. V. 369. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.016>
20. *Papunov E.K., Belov A.A., Shichalin O.O. et al.* // Nucl. Eng. Technol. 2021. V. 53. № 7. P. 2289. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.01.024>
21. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* // Materials. 2019. V. 12. P. 2638. <https://doi.org/10.3390/ma12162638>
22. *Fitzgerald J., Piedra G., Dec S. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 1997. V. 119. P. 7832. <https://doi.org/10.1021/ja970788u>
23. *Ejckam R.B., Sheriff B.L.* // Can. Mineral. 2005. V. 43. P. 1131. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.43.4.1131>