

<https://doi.org/10.33380/2305-2066-2021-10-4-65-71>
УДК 615.326:549.67



Оригинальная статья / Research article

Исследование физико-химических характеристик цеолитов Холинского месторождения

А. В. Бондарев^{1*}, Е. Т. Жилиякова¹, Н. Б. Демина², К. К. Размахнин³

¹ ФГАУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» (НИУ «БелГУ»), кафедра фармацевтической технологии, 308015, Россия, г. Белгород, ул. Победы, д. 85

² ФГАУ ВО Первый МГМУ им. И. М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский университет), кафедра фармацевтической и биомедицинской технологии, 119991, Россия, г. Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2

³ Читинский филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института горного дела им. Н. А. Чинакала Сибирского отделения Российской академии наук (ЧФ ИГД СО РАН), 672039, Россия, г. Чита, ул. Александрово-Заводская, д. 30

*Контактное лицо: Бондарев Александр Васильевич. E-mail: alexbond936@yandex.ru

ORCID: А. В. Бондарев – <https://orcid.org/0000-0003-0077-7031>; Е. Т. Жилиякова – <https://orcid.org/0000-0002-8685-1601>; Н. Б. Демина – <https://orcid.org/0000-0003-4307-8791>; К. К. Размахнин – <https://orcid.org/0000-0003-2944-7642>.

Статья поступила: 13.04.2021 Статья принята в печать: 28.09.2021 Статья опубликована: 25.11.2021

Резюме

Введение. Минеральная сырьевая база России располагает эффективными сорбционными веществами, которые соответствуют фармацевтическим требованиям. Перспективным минеральным сырьем являются цеолиты, сочетающие в себе свойства адсорбента и «молекулярного сита» за счет пористой структуры. Помимо энтеросорбционного направления, природные цеолиты являются источником макро- и микроэлементов, что обуславливает их применение в качестве биологически активных пищевых добавок.

Цель. Исследование физико-химических характеристик цеолитов Холинского месторождения.

Материалы и методы. В качестве объектов исследования использовали цеолитное минеральное сырье Холинского месторождения. Оптическую микроскопию осуществляли на прямом микроскопе Leica DM (Microsystems, Германия). Энергодисперсионный анализ проводили при помощи электронного сканирующего микроскопа JSM-5300 (JEOL, Ltd., Япония). Исследование сорбционных характеристик проводили на приборе ASAP 2400 (Micromeritics, США). Построение виртуальной трехмерной молекулярной модели цеолита проводили при помощи программы Java Applet Jmol.

Результаты и обсуждение. Исследованы физико-химические свойства цеолитов. Установлено, что морфологически частицы цеолитовой фазы имеют размер 5–30 мкм, они равномерно распределены по всей площади участка и представляют первый структурный уровень. Частицы цеолитовой фазы размером 5–6 мкм формируют второй структурный уровень за счет кристаллов клиноптилолита, микротрещин и микрожеод. На основании энергодисперсионного спектрального анализа выявлено повышенное содержание элементов К и Na, что указывает на щелочной состав катионного обменного комплекса. Исследуемые образцы цеолита имеют микропоры (объем 0,0031 см³/г), мезопоры (объем 0,0675 см³/г), удельная поверхность составила 29,1840 м²/г. Разработана виртуальная трехмерная молекулярная модель цеолита Холинского месторождения. Согласно молекулярной модели сорбционные характеристики цеолита Холинского месторождения составили: удельная поверхность – 1096,31 м²/г (1916,34 м²/см³), средний диаметр сферической молекулы для адсорбции в порах равен 5,97 Å.

Заключение. Анализ сорбционных характеристик цеолита позволил выявить следующие его особенности: поры занимают половину объема всего цеолита, которые доступны для сорбции воды и низкомолекулярных веществ. Каждая пора по трем взаимно перпендикулярным направлениям сообщается с соседними через «окна». Образуется система внутрикристаллических пор и полостей, в которых может происходить адсорбция молекул соответствующего размера.

Ключевые слова: лекарственное минеральное сырье, цеолит, клиноптилолит, сорбент, молекулярная модель

Конфликт интересов. Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Вклад авторов. А. В. Бондарев и Е. Т. Жилиякова придумали и разработали алгоритм эксперимента по изучению цеолитов и участвовали в написании текста статьи. А. В. Бондарев и К. К. Размахнин проводили микроскопию образцов и исследование их сорбционных характеристик. А. В. Бондарев и Н. Б. Демина участвовали в обработке данных. А. В. Бондарев проводил теоретические расчеты, разрабатывал виртуальную трехмерную молекулярную модель цеолита Холинского месторождения. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

Благодарность. Авторы выражают благодарность Читинскому филиалу Института горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН за предоставленные образцы цеолитов Холинского месторождения. Данное исследование не имело какой-либо финансовой поддержки от сторонних организаций.

Для цитирования: Бондарев А. В., Жилиякова Е. Т., Демина Н. Б., Размахнин К. К. Исследование физико-химических характеристик цеолитов Холинского месторождения. *Разработка и регистрация лекарственных средств.* 2021;10(4):65–71. <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2021-10-4-65-71>

Investigation of the Physical and Chemical Characteristics of the Zeolites of the Kholinsky Deposit

Alexander V. Bondarev^{1*}, Elena T. Zhilyakova¹, Natalya B. Demina², Konstantin K. Razmakhnin³

© Бондарев А. В., Жилиякова Е. Т., Демина Н. Б., Размахнин К. К., 2021

© Bondarev A. V., Zhilyakova E. T., Demina N. B., Razmakhnin K. K., 2021

¹ Belgorod National Research University, Department of Pharmaceutical Technology, 85, Pobedy str., Belgorod, 308015, Russia

² I. M. Sechenov First MSMU of the Ministry of Health of the Russian Federation (Sechenov University), Department of Pharmaceutical and Biomedical Technology, 8/2, Trubetskaya str., Moscow, 119991, Russia

³ Chita Division of Chinalak Institute of Mining of the Siberian Branch of the RAS, 30, Alexandro-Zavodskaya str., Chita, 672039, Russia

*Corresponding author: Natalia B. Demina. E-mail: alexbond936@yandex.ru

ORCID: Alexander V. Bondarev – <https://orcid.org/0000-0003-0077-7031>; Elena T. Zhilyakova – <https://orcid.org/0000-0002-8685-1601>;

Natalya B. Demina – <https://orcid.org/0000-0003-4307-8791>; Konstantin K. Razmakhnin – <https://orcid.org/0000-0003-2944-7642>.

Received: 13.04.2021

Revised: 28.09.2021

Published: 25.11.2021

Abstract

Introduction. The mineral resource base of Russia has effective sorption substances that meet pharmaceutical requirements. Promising mineral raw materials are Zeolites, which combine the properties of an adsorbent and a "molecular sieve" due to the porous structure. In addition to the enterosorption direction, natural Zeolites are a source of macro- and microelements, which determines their use as biologically active food additives.

Aim. Study of the physical and chemical characteristics of the Zeolites of the Kholinsky deposit.

Materials and methods. The zeolite mineral raw materials of the Kholinsky deposit were used as objects of research. Optical microscopy was performed using a Leica DM direct microscope (Microsystems, Germany). Energy dispersion analysis was performed using an electron scanning microscope JSM-5300 (Jeol Ltd, Japan). The sorption characteristics were studied using the ASAP 2400 device (Micromeritics, USA) according to the method. The construction of a virtual three-dimensional molecular model of the Zeolite was carried out using the program Java Applet Jmol.

Results and discussion. The physicochemical properties of Zeolites are investigated. It is established that morphologically the particles of the zeolite phase have a size of 5–30 microns, they are evenly distributed over the entire area of the site and represent the first structural level. Particles of the zeolite phase with a size of 5–6 microns form the second structural level due to Clinoptilolite crystals, microcracks and microgeodes. Based on the energy-dispersion spectral analysis, an increased content of the elements K, Na was revealed, which indicates the alkaline composition of the cation exchange complex. The studied Zeolite samples have micropores (volume 0.0031 cm³/g), mesopores (volume 0.0675 cm³/g), and a specific surface area of 29.1840 m²/g. A virtual three-dimensional molecular model of the Zeolite of the Kholinsky deposit has been developed. According to the molecular model, the sorption characteristics of the Kholinsky deposit Zeolite were: specific surface area – 1096.31 m²/g (1916.34 m²/cm³), the average diameter of the spherical molecule for adsorption in the pores is 5.97 Å.

Conclusion. The analysis of the sorption characteristics of the Zeolite revealed the following features: the pores occupy half the volume of the entire Zeolite, which are available for the sorption of water and low-molecular substances. Each pore in three mutually perpendicular directions communicates with the neighboring ones through "windows". A system of intracrystalline pores and cavities is formed, in which the occlusion and adsorption of molecules of the appropriate size easily occurs.

Keywords: medicinal mineral raw materials, Zeolite, Clinoptilolite, sorbent, molecular model

Conflict of interest. The authors declare that they have no obvious and potential conflicts of interest related to the publication of this article.

Contribution of the authors. Alexander V. Bondarev and Elena T. Zhilyakova came up with and developed an algorithm for an experiment to study Zeolites and participated in writing the text of the article. Alexander V. Bondarev and Konstantin K. Razmakhnin performed microscopy of samples and study of sorption characteristics. Alexander V. Bondarev and Natalya B. Demina participated in data processing. Alexander V. Bondarev carried out theoretical calculations, developed a virtual three-dimensional molecular model of the Zeolite of the Kholinsky deposit. All the authors participated in the discussion of the results.

Acknowledgment. The authors are grateful to the Chita Division of Chinalak Institute of Mining of the Siberian Branch of the RAS for the provided samples of zeolites from the Kholinsky deposit. This study did not receive any financial support from outside organizations.

For citation: Bondarev A. V., Zhilyakova E. T., Demina N. B., Razmakhnin K. K. Investigation of the physical and chemical characteristics of the zeolites of the kholinsky deposit. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv = Drug development & registration*. 2021;10(4):65–71. (In Russ.) <https://doi.org/10.33380/2305-2066-2021-10-4-65-71>

ВВЕДЕНИЕ

В процессе очистки и обогащения минерально-го сырья получают медицинские глины, которые можно применять в качестве активных фармацевтических субстанций для производства энтеросорбентов, в качестве вспомогательных веществ, а также активного компонента для вальверсорбции [1]. В настоящее время в России зарегистрирована одна фармацевтическая субстанция на основе медицинских глин – смектит диоктаэдрический [2]. Помимо смектитовой группы, минеральная сырьевая база России располагает эффективными сорбционными веществами, которые соответствуют фармацевтическим тре-

бованиям [3–5]. Перспективным минеральным сырьем являются цеолиты, сочетающие в себе свойства адсорбента и «молекулярного сита» за счет пористой структуры. Помимо энтеросорбционного направления, природные цеолиты являются источником макро- и микроэлементов, что обуславливает их применение в качестве биологически активных пищевых добавок [6–7].

Первым этапом изучения нового лекарственного минерального сырья является исследование его физико-химических характеристик, которые позволяют прогнозировать сорбционные характеристики сырья. Основными сорбционными характеристиками явля-

ются пористость и сорбционная активность [8–9]. Пористая структура сорбентов обеспечивает селективное извлечение молекул соответствующего объема. Сорбционная активность возрастает с увеличением удельной площади поверхности и уменьшении размеров пор сорбента. Цеолиты имеют преимущественно микропористую структуру, поэтому при адсорбции относительно небольших молекул объем микропор составляет основную часть адсорбционного объема пор цеолита [10–11]. Наряду с традиционными адсорбционными методами исследования пористой структуры сорбентов успешно развиваются методы, основанные на моделировании пористой структуры и анализа сорбционных характеристик при помощи современных компьютерных программ [12–13].

Цель исследования. Исследование физико-химических характеристик цеолитов Холинского месторождения.

Задачи исследования:

1. Исследовать физико-химические свойства цеолитов Холинского месторождения.
2. Разработать виртуальную трехмерную молекулярную модель цеолита Холинского месторождения.
3. Провести анализ сорбционных характеристик цеолитов Холинского месторождения.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объектов исследования использовали цеолитное минеральное сырье Холинского месторождения. Подготовка образцов включила измельчение в лабораторной мельнице МЛ-1 (ООО «ЛАБТЕХ», Россия) и просеивание для придания однородности через сито с диаметром пор 0,16 мкм.

Оптическую микроскопию осуществляли на прямом микроскопе Leica DM (Microsystems, Германия) с режимом темного поля (DF) согласно ГОСТ Р ИСО 27911-2015 «Государственная система обеспечения единства измерений. Химический анализ поверхности. Сканирующая зондовая микроскопия. Определение и калибровка латерального разрешения ближнепольного оптического микроскопа». Энергодисперсионный анализ проводили при помощи электронного сканирующего микроскопа JSM-5300 (JEOL, Ltd., Япония) согласно ГОСТ Р ИСО 22309-2015 «Государственная система обеспечения единства измерений. Микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектроскопии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше». Исследование сорбционных характеристик проводили методом адсорбции азота при 77 К на приборе ASAP 2400 (Micromeritics, США) согласно методике [14].

Построение виртуальной трехмерной молекулярной модели цеолита Холинского месторождения проводили при помощи программы Java Applet Jmol. Для изучения размера, геометрии и связности пор клиноптилолита применили метод визуализации и

рендеринга виртуальных трехмерных молекулярных моделей цеолита в проекциях X, Y и Z. Уточнение проводилось исходя из предположения состава SiO_2 и межатомными расстояниями: $d_{\text{Si-O}} = 1,61 \text{ \AA}$; вес = 2,0; $d_{\text{O-O}} = 2,629 \text{ \AA}$; вес = 0,41; $d_{\text{Si-Si}} = 3,07 \text{ \AA}$; вес = 0,23. В каждом случае координаты сначала оптимизировались в пределах приближительной элементарной ячейки, а затем уточнялся размер элементарной ячейки. Рассчитывался результирующий индекс надежности, показывающий, насколько хорошо предполагаемые геометрические параметры соответствуют структуре каркаса цеолита [15–16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании классификации лекарственного минерального сырья, разработанного на кафедре фармацевтической технологии НИУ «БелГУ», а также в соответствии с систематикой, утвержденной Международной минералогической ассоциацией, лекарственное минеральное сырье включает четыре группы, получившие свое название благодаря основополагающему минералу. По форме соединения структурных минеральных единиц сырье делится на подкласс филлосиликаты (слоистые или листовые силикаты), к которому относятся группы палыгорскита, смектита, каолинита и подкласс тектосиликаты (каркасные силикаты) из семейства цеолитов. Семейство состоит из 237 минералов, известных к настоящему времени. Цеолиты имеют открытую каркасную непрерывную структуру из кислородных тетраэдров с центральным атомом кремния или алюминия. Атомы кислорода связаны с двумя соседними тетраэдрами и образуют непрерывную кристаллическую структуру в виде пространственного каркаса. Цеолиты можно рассматривать как пространственный неорганический полимер, состоящий из алюмосиликатных тетраэдров. При замене четырехвалентного кремния в тетраэдре на трехвалентный алюминий происходит появление одной лишней валентности. Для компенсации отрицательного заряда тетраэдр образует связи с катионами щелочных металлов: калием, натрием, кальцием, магнием и другими. На следующем уровне строения тетраэдры цеолитов объединяются между собой в кольца по четыре, шесть, восемь и более тетраэдров. Объем пор в цеолитах превышает половину объема кристалла. Эффективный диаметр пор цеолитов составляет диапазон 0,26–0,8 нм [17]. Поры заполнены молекулами цеолитной воды. Максимальным поглотительным эффектом обладают высококремнистые цеолиты с большой величиной отношения кремния к алюминию. При увеличении этого соотношения возрастает пористость и увеличивается диаметр входных окон. Из трех видов пор цеолиты располагают только микропорами [18–19].

К цеолитам, имеющим в настоящее время наибольшую практическую сырьевую значимость, отно-

сится клиноптилолит [20]. В России наиболее крупным месторождением цеолитов является Холинское с преобладанием в сырье клиноптилолита. В пределах Холинского месторождения выявлены четыре пластообразные залежи цеолитизированных пород с пологим залеганием и крайне невыдержанными содержаниями цеолитов (10–60 %) и мощностями залежей (1–150 м). Прогнозные ресурсы месторождения с содержанием клиноптилолита более 50 % оценены в 650 млн т [21]. Формула цеолита Холинского месторождения имеет вид $\text{Na}_6(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30} \times 24\text{H}_2\text{O}$.

В таблице 1 представлен оксидный состав цеолитного минерального сырья Холинского месторождения (P = 0,95).

Согласно данным энергодисперсионной спектроскопии, установлено распределение Al, Si, O, Na, K, Ca, Fe по площади участка основной массы породы, выявлено повышенное содержание элементов алюмокремне-кислородного тетраэдра цеолитов: O, Al, Si. Высокое содержание K и Na указывает на щелочной состав катионного обменного комплекса. Исследуемые образцы содержат макроэлементы и микроэлементы: железо, магний, марганец, медь, молибден, никель, титан, ванадий, цинк. Содержание токсичных элементов свинца, кадмия, мышьяка и ртути не превышает максимально допустимый уровень, лимитируемый техническими условиями. Благодаря наличию катионного обмена комплекса клиноптилолит обладает сорбционными ионообменными свойствами. Катионы щелочных металлов могут легко замещаться катионами других металлов [22].

Состав и структура цеолитов определяет их сорбционные характеристики. Сорбционные характеристики цеолитного минерального сырья Холинского месторождения представлены в таблице 2 (P = 0,95).

Согласно представленным данным, исследуемые образцы клиноптилолита имеют микропоры (объем 0,0031 $\text{см}^3/\text{г}$), мезопоры (объем 0,0675 $\text{см}^3/\text{г}$), удельная поверхность составила 29,1840 $\text{м}^2/\text{г}$. Сорбционные характеристики свидетельствуют о высокой удельной поверхности сорбента и его полифункциональной сорбционной активности.

На рисунке 1 представлена микрофотография цеолитового минерального сырья Холинского месторождения, полученная на сканирующем электронном микроскопе в отраженных электронах.

Согласно анализу микрофотографии, сделан вывод о преобладании цеолитовой фазы. Частицы цеолитовой фазы имеют размер 5–30 мкм, они равномерно распределены по всей площади участка и представляют первый структурный уровень.

На рисунке 2 представлена микрофотография цеолитовой фазы, полученная на сканирующем электронном микроскопе в отраженных электронах.

На рисунке 2 различимы частицы цеолитовой фазы размером 5–6 мкм. Они формируют второй структурный уровень за счет кристаллов клиноптилолита,

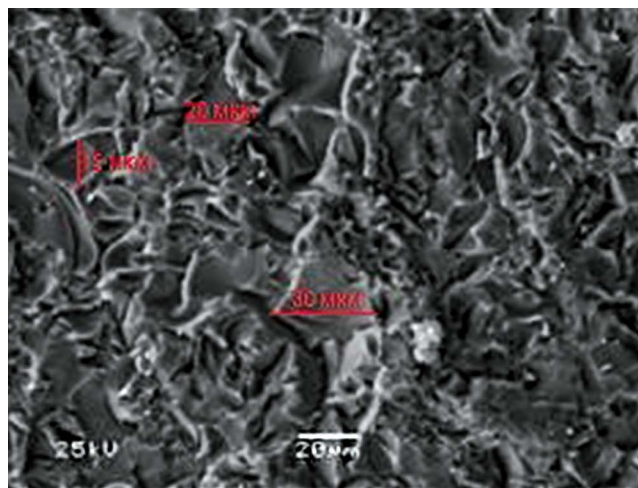


Рисунок 1. Микрофотография цеолитового минерального сырья Холинского месторождения

Figure 1. Micrograph of zeolite mineral raw materials of the Kholinsky deposit

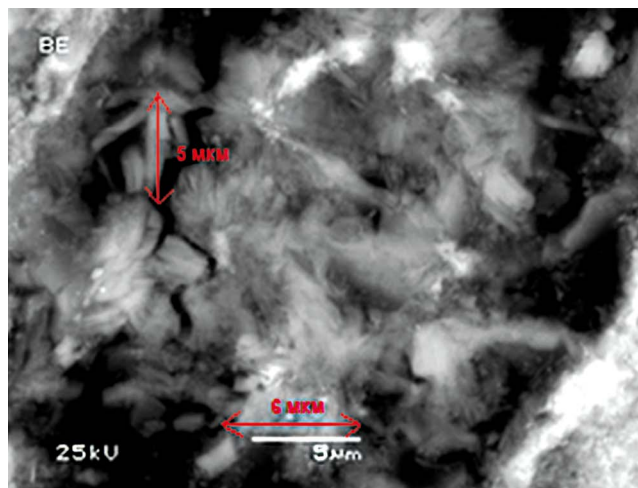


Рисунок 2. Микрофотография цеолитовой фазы

Figure 2. Micrograph of the zeolite phase

микротрещин и микрожеод. Микрожеод представляет собой образование в виде замкнутой полости в цеолитовой фазе.

Для изучения сорбционных характеристик возможно применение теоретических методов, основанных на компьютерном моделировании цеолитных систем с учетом квантово-химического взаимодействия частиц. Для изучения размера, геометрии и связности пор применили метод визуализации и рендеринга моделей цеолита в проекциях X, Y и Z, который позволил сформировать виртуальную трехмерную молекулярную модель цеолита Холинского месторождения, представленную на рисунке 3.

Согласно молекулярной модели сорбционные характеристики цеолита Холинского месторождения составили: удельная поверхность – 1096,31 ± 0,02 $\text{м}^2/\text{г}$

Таблица 1. Оксидный состав цеолитного минерального сырья Холинского месторождения
Table 1. Oxide composition of zeolite mineral raw materials of the Kholinsky deposit

Оксид Oxide	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	H ₂ O	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	MgO	MnO	TiO ₂	FeO	S	P ₂ O ₅	Примеси Impurities	Итого Total
Содержание, % Content, %	65,60 ± 0,16	12,23 ± 0,05	4,14 ± 0,01	3,82 ± 0,01	2,07 ± 0,13	1,90 ± 0,01	1,25 ± 0,05	0,64 ± 0,02	0,14 ± 0,01	0,07 ± 0,01	0,06 ± 0,01	0,01 ± 0,01	0,04 ± 0,01	8,03 ± 0,05	100

Таблица 2. Сорбционные характеристики цеолитного минерального сырья Холинского месторождения
Table 2. Sorption characteristics of zeolite mineral raw materials of the Kholinsky deposit

Показатель Indicator	Характеристика Characteristic
0,0677 ± 0,0040	Суммарный объем пор по предельному насыщению N ₂ , см ³ /г Total pore volume by maximum saturation N ₂ , cm ³ /g
0,0031 ± 0,0030	Объем микропор, см ³ /г Volume of micropores, cm ³ /g
29,1840 ± 0,8000	Удельная поверхность, м ² /г Specific surface area, m ² /g
6,2139 ± 0,6000	Поверхность микропор, м ² /г Micropore surface, m ² /g
0,3617 ± 0,0005	Средний радиус пор (по объему), мкм Average pore radius (by volume), microns
0,0026 ± 0,0005	Средний радиус пор (по поверхности), мкм Average pore radius (on the surface), microns
91,5158 ± 0,0004	Эквивалентный радиус пор, Å Equivalent pore radius, Å
40,8704 ± 0,8000	Пористость, % Porosity, %
0,0675 ± 0,0040	Объем мезопор по N ₂ , см ³ /г The volume of mesopores according to N ₂ , cm ³ /g

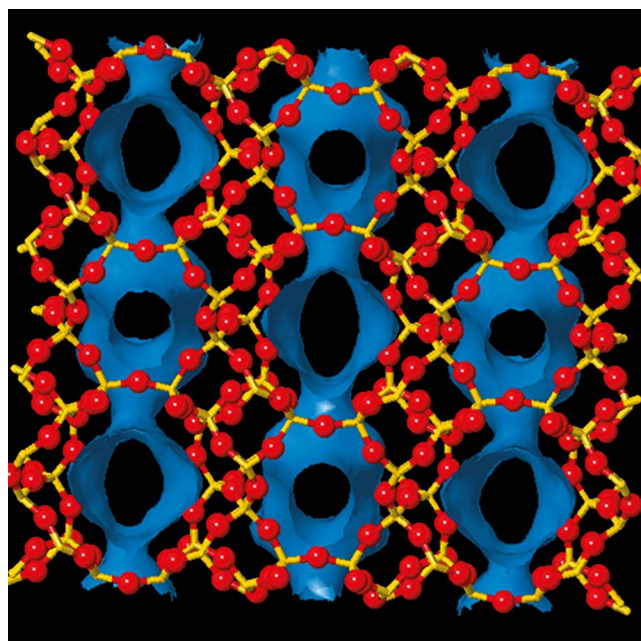


Рисунок 3. Виртуальная трехмерная молекулярная модель цеолита Холинского месторождения

Figure 3. Virtual three-dimensional molecular model of the zeolite of the Kholinsky deposit

(1916,34 ± 0,04 м²/см³), средний диаметр сферической молекулы для адсорбции в порах равен 5,97 Å.

Анализ сорбционных характеристик цеолита позволил выявить следующие его особенности: поры занимают половину объема всего цеолита, которые доступны для сорбции воды и низкомолекулярных веществ. Каждая пора по трем взаимно перпендикулярным направлениям сообщается с соседними через «окна». Образуется система внутрикристаллических пор и полостей, в которых легко происходит окклюзия и адсорбция молекул соответствующего размера. В данном случае методом моделирования удалось рассчитать полную удельную поверхность так называемого «идеального сорбента» без адсорбированных молекул. Поэтому полная удельная поверхность модели превысила показатель, полученный методом низкотемпературной сорбции азота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Исследованы физико-химические свойства цеолитов. Установлено, что морфологически частицы цеолитовой фазы имеют размер 5–30 мкм, они равномерно распределены по всей площади участка и представляют первый структурный уровень. Частицы цеолитовой фазы размером 5–6 мкм формируют второй структурный уровень за счет кристаллов клиноптилолита, микротрещин и микрожеод. На основании энергодисперсионного спектрального анализа выявлено повышенное содержание элементов алюмо-кремне-кислородного тетраэдра цеолитов: O, Al, Si. Высокое

- содержание К и Na указывает на щелочной состав катионного обменного комплекса. Исследуемые образцы цеолита имеют микропоры (объем 0,0031 см³/г), мезопоры (объем 0,0675 см³/г), удельная поверхность составила 29,1840 м²/г. Сорбционные характеристики, полученные методом низкотемпературной сорбции азота, свидетельствуют о высокой удельной поверхности сорбента и его полифункциональной сорбционной активности.
2. Разработана виртуальная трехмерная молекулярная модель цеолита Холинского месторождения с помощью программного приложения Java Applet Jmol для построения кристаллических структур. Согласно молекулярной модели сорбционные характеристики цеолита Холинского месторождения составили: удельная поверхность – 1096,31 м²/г (1916,34 м²/см³), средний диаметр сферической молекулы для адсорбции в порах равен 5,97 Å.
 3. Анализ сорбционных характеристик цеолита позволил выявить следующие его особенности: поры занимают половину объема всего цеолита, которые доступны для сорбции воды и низкомолекулярных веществ. Каждая пора по трем взаимно перпендикулярным направлениям сообщается с соседними через «окна». Образуется система внутрикристаллических пор и полостей, в которых легко происходит адсорбция молекул соответствующего размера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бондарев А. В., Жилиякова Е. Т., Демина Н. Б., Тимошенко Е. Ю. Перспективы использования медицинских глин. *Разработка и регистрация лекарственных средств*. 2019;8(4):27–31. DOI: 10.33380/2305-2066-2019-8-4-27-31.
2. Жилиякова Е. Т., Бондарев А. В. Обзор российских энтеросорбционных лекарственных средств. *Remedium*. 2014;10:40–47. DOI: 10.21518/1561-5936-2014-10-40-47.
3. Bondarev A., Zhilyakova E., Bondareva N., Fadeeva D. Classification and Systematics of Medical Clay. *Advances in Biological Sciences Research*. 2019;7:44–46. DOI: 10.2991/isils-19.2019.10.
4. Шапиев Б. И., Алиев А. А., Шапиева К. Б., Канбулатова З. Ш., Халиков А. С. Использование природных цеолитов Дагестана в медицине и ветеринарии. *Экологическая медицина*. 2018;1(1):87–92.
5. Голохваст К. С., Паничев А. М., Гульков А. Н. Использование цеолитов в медицине и ветеринарии. *Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*. 2008;3:71–75.
6. Белкин Б. Л., Кубасов В. А. Использование хотынецких природных цеолитов в ветеринарии и птицеводстве. *Вестник Орловского государственного аграрного университета*. 2011;6(33):35–38.
7. Rimoli M. G., Rabaioli M. R., Melisi D., Curcio A., Mondello S., Mirabelli R., Abignente E. Synthetic zeolites as a new tool for drug delivery. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2008;87A(1):156–164. DOI: 10.1002/jbm.a.31763.
8. McCusker L. B., Liebau F., Engelhardt G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. *Pure and Applied Chemistry*. 2001;73(2):381–394.
9. Sing K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemi-*

- cal and Engineering Aspects*. 2001;187–188:3–9. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00612-4.
10. Bacakova L., Vandrovцова M., Kopova I., Jirka I. Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review. *Biomater Sci*. 2018;6(5):974–989. DOI: 10.1039/c8bm00028j.
 11. Паничев А. М., Кулаков Ю. В., Гульков А. Н. Применение цеолитов в медицине. *Тихоокеанский медицинский журнал*. 2003;4(14):21–24.
 12. Rhodes C. J. Properties and applications of Zeolites. *Science Progress*. 2010;93(3):223–284. DOI: 10.3184/003685010X12800828155007.
 13. Millini R. Application of modeling in zeolite science. *Catalysis Today*. 1998;41(1–3):41–51. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00037-6.
 14. Вячеславов А. С., Померанцева Е. А., Гудилин Е. А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота. М.: МГУ; 2006. 60 с.
 15. Бушуев Ю. Г. Цеолиты. Компьютерное моделирование цеолитных материалов. Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет; 2011. 104 с.
 16. Database of Zeolite Structures. Available at: <http://www.iza-structure.org/databases>. Accessed: 05.03.2021.
 17. Milina M., Mitchell S., Cooke D., Crivelli P., Pérez-Ramírez J. Impact of pore connectivity on the design of long-lived zeolite catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015;54(5):1591–1594. DOI: 10.1002/anie.201410016.
 18. Эпова Е. С., Еремин О. В., Русаль О. С., Филенко Р. А. Процессы активации сорбционных свойств цеолитовых пород Шивиртуйского месторождения (Восточное Забайкалье). *Минералогия техногенеза*. 2015;16:148–154.
 19. Perez-Ramírez J., Christensen C. H., Egeblad K., Christensen C. H., Groen J. C. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chem. Soc. Rev*. 2008;37(11):2530–2542.
 20. Cutovic M., Lazovic M., Vukovic-Dejanovic V., Nikolic D., Petronic-Markovic I., Cirovic D. Clinoptilolite for treatment of dyslipidemia: preliminary efficacy study. *The Journal of Alternative and Complementary Medicine*. 2017;23(9):738–744. DOI: 10.1089/acm.2016.0414.
 21. Размахнин К. К. Характеристика вещественного состава и технологического-минералогического характеристики цеолитсодержащих туфов Восточного Забайкалья. *Горный информационно-аналитический бюллетень*. 2007;12:315–328.
 22. Шерматов Б. Э., Мансурова М. С., Ялгашев Э. Я., Курбанов Э. Н., Исмаев Д. Н. Исследование физико-химических свойств и регенерации отработанных цеолитов. *Инновации в науке: научный журнал*. 2017;15(76):43–45.

REFERENCES

1. Bondarev A. V., Zhilyakova E. T., Demina N. B., Timoshenko E. Yu. Prospects for the use of medical clays. *Razrabotka i registratsiya lekarstvennykh sredstv = Drug development & registration*. 2019;8(4):27–31. (In Russ.) DOI: 10.33380/2305-2066-2019-8-4-27-31.
2. Zhilyakova E. T., Bondarev A. V. Overview of russian enterosorbents. *Remedium*. 2014;10:40–47. (In Russ.) DOI: 10.21518/1561-5936-2014-10-40-47.
3. Bondarev A., Zhilyakova E., Bondareva N., Fadeeva D. Classification and Systematics of Medical Clay. *Advances in Biological Sciences Research*. 2019;7:44–46. DOI: 10.2991/isils-19.2019.10.
4. Shapiev B. I., Aliiev A. A., Shapieva K. B., Kanbulatova Z. Sh., Khalikov A. S. Use of natural zeolites of Dagestan in medicine and veterinary medicine. *Ekologicheskaya meditsina*. 2018;1(1):87–92. (In Russ.)
5. Golokhvast K. S., Panichev A. M., Gulkov A. N. Application of natural zeolites in medicine and veterinary. *Vestnik Dal'nevostochnogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk = Vestnik of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences*. 2008;3:71–75. (In Russ.)
6. Belkin B. L., Kubasov V. A. *Ispolzovanie khotynetskiikh prirodnykh tseolitov v veterinarii i ptitsevodstve* [The use of Kholin natural zeolites in veterinary medicine and poultry farming]. *Vestnik Orlovskogo*

- go gosudarstvennogo agrarnogo universiteta. 2011;6(33):35–38. (In Russ.)
7. Rimoli M. G., Rabaioli M. R., Melisi D., Curcio A., Mondello S., Mirabelli R., Abignente E. Synthetic zeolites as a new tool for drug delivery. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 2008;87A(1):156–164. DOI: 10.1002/jbm.a.31763.
 8. McCusker L. B., Liebau F., Engelhardt G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. *Pure and Applied Chemistry*. 2001;73(2):381–394.
 9. Sing K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2001;187–188:3–9. DOI: 10.1016/S0927-7757(01)00612-4.
 10. Bacakova L., Vandrovцова M., Kopova I., Jirka I. Applications of zeolites in biotechnology and medicine – a review. *Biomater Sci*. 2018;6(5):974–989. DOI: 10.1039/c8bm00028j.
 11. Panichev A. M., Kulakov Yu. V., Gulkov A. N. Use of zeolites in medicine. *Pacific Medical Journal*. 2003;4(14):21–24. (In Russ.)
 12. Rhodes C. J. Properties and applications of Zeolites. *Science Progress*. 2010;93(3):223–284. DOI: 10.3184/003685010X12800828155007.
 13. Millini R. Application of modeling in zeolite science. *Catalysis Today*. 1998;41(1–3):41–51. DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00037-6.
 14. Vyacheslavov A. S., Pomerantseva E. A., Gudilin E. A. *Izmerenie ploshchadi poverkhnosti i poristosti metodom kapillyarnoy kondensatsii azota* [Measurement of surface area and porosity by capillary nitrogen condensation]. Moscow: MGU; 2006. 60 p. (In Russ.)
 15. Bushuev Yu. G. *Tseolity. Komp'yuternoe modelirovanie tseolitnykh materialov*. [Zeolites. Computer modeling of zeolite materials]. Ivanovo: Ivanovskiy gosudarstvennyy khimiko-tekhnologicheskyy universitet; 2011. 104 p. (In Russ.)
 16. Database of Zeolite Structures. Available at: <http://www.iza-structure.org/databases>. Accessed: 05.03.2021.
 17. Milina M., Mitchell S., Cooke D., Crivelli P., Pérez-Ramírez J. Impact of pore connectivity on the design of long-lived zeolite catalysts. *Angewandte Chemie International Edition*. 2015;54(5):1591–1594. DOI: 10.1002/anie.201410016.
 18. Epova E. S., Eremin O. V., Rusal' O. S., Filenko R. A. *Protsessy aktivatsii sorbtionnykh svoystv tseolitovykh porod Shivyrtuyskogo mestorozhdeniya (Vostochnoe zabaykal'e)* [Processes of activation of the sorption properties of zeolite rocks of the Shivyrtuisky field (Eastern Transbaikalia)]. *Mineralogiya tekhnogineza*. 2015;16:148–154. (In Russ.)
 19. Perez-Ramírez J., Christensen C. H., Egeblad K., Christensen C. H., Groen J. C. Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design. *Chem. Soc. Rev*. 2008;37(11):2530–2542.
 20. Cutovic M., Lazovic M., Vukovic-Dejanovic V., Nikolic D., Petronic-Markovic I., Cirovic D. Clinoptilolite for treatment of dyslipidemia: preliminary efficacy study. *The Journal of Alternative and Complementary Medicine*. 2017;23(9):738–744. DOI: 10.1089/acm.2016.0414.
 21. Razmakhnin K. K. *Kharakteristika veshchestvennogo sostava i tekhnologo-mineralogicheskije kharakteristiki tseolitsoderzhashchikh tufov Vostochnogo Zabaykal'ya* [Characteristics of the material composition and technological and mineralogical characteristics of zeolite-containing tufts of Eastern Transbaikalia]. *Gornyy informat-sionno-analiticheskij byulleten' = Mining informational and analytical bulletin*. 2007;12:315–328. (In Russ.)
 22. SHERMATOV B. E., MANSUROVA M. S., YALGASHEV E. YA., KURBANOV E. N., ISMATOV D. N. Investigation of physico-chemical properties and regeneration of waste zeolite. *Innovatsii v nauke: nauchnyy zhurnal*. 2017;15(76):43–45. (In Russ.)