

Державний вищий навчальний заклад
«Ужгородський національний університет»
Міністерство освіти і науки України

Державний вищий навчальний заклад
«Ужгородський національний університет»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МІЛЬОВИЧ СТЕПАН СТЕПАНОВИЧ

УДК: 546.01:549.67:546.02: 544.726:546.[48+817+562+72]

ДИСЕРТАЦІЯ

КЛИНОПТИЛОЛІТ СОКИРНИЦЬКОГО РОДОВИЩА: МОДИФІКАЦІЯ, ВЛАСТИВОСТІ, ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ, ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ

02.00.01 – неорганічна хімія

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук. Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



С.С. Мільович

Науковий керівник: Гомонай Василь Іванович, доктор хімічних наук, професор

Ужгород – 2020

АНОТАЦІЯ

Мільович С.С. Клиноптилоліт Сокирницького родовища: модифікація, властивості, оптимізація параметрів, практичне використання. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет». – Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет», м. Ужгород, 2020.

Дисертаційну роботу присвячено дослідженню властивостей неорганічного сорбенту – Сокирницького клиноптилоліту та його модифікованих форм, а саме: встановленню елементного складу сучасними фізико-хімічними методами, розрахунку деяких кристалохімічних параметрів сорбенту, дослідженню кінетики сорбції іонів Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} та термодинамічним розрахункам процесів іонообмінної сорбції для практичного застосування при очистці вод та ремедіації ґрунтів.

У *вступі* обґрунтовано актуальність теми, поставлено мету та визначено завдання досліджень, відображено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У *першому розділі* проведено огляд літературних даних щодо загальних відомостей про цеоліти, структуру та склад природних клиноптилолітів, їх термохімічні, іонообмінні та сорбційні властивості, способи та механізми модифікації, області промислового використання. Вказано на негативний вплив на навколишнє середовище важких металів (ВМ), їх токсикологічні характеристики.

У *другому розділі* описано методики експериментальних досліджень.

У *третьому розділі* приведено дані щодо підготовки природного клиноптилоліту та його модифікованих форм, встановленню їх складу та кристалічної будови.

У *четвертому розділі* представлені результати дослідження сорбції іонів Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} з водних розчинів на природному клиноптилоліті

Сокирницького родовища і його модифікованих формах та проведених термодинамічних розрахунків, що описують дані процеси.

У *п'ятому розділі* представлені результати дослідження процесів, що відбуваються при внесенні клиноптилоліту у ґрунт, а саме зміна концентрації важких металів у ґрунті та рослинах, зміна водневого показника ґрунтового розчину.

Наукова новизна одержаних результатів.

Проведено комплексне дослідження складу і властивостей Сокирницького клиноптилоліту та його модифікованих форм. Досліджено кінетику іонного обміну іонів важких металів на природному клиноптилоліті та його модифікованих формах, проведено квантово-хімічні розрахунки даних процесів, що дозволило обґрунтувати можливості використання клиноптилоліту у процесах очистки вод від іонів важких металів та ремедіації ґрунтів. На основі цих досліджень:

- вперше сучасними методами (SEM, XRD, XPS, XRF, IRS, RS) проведено дослідження хімічного складу та кристалічної будови Сокирницького клиноптилоліту і його модифікованих форм до та після сорбції іонів важких металів Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , показано способи координації обмінних іонів ВМ з каркасом клиноптилоліту;

- вперше проведено квантово-хімічні розрахунки можливості самовільного протікання процесу вилучення іонів ВМ з водних розчинів та експериментально показано можливість зниження концентрації іонів Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} до рівня гранично-допустимих концентрацій при достатньо високих вихідних концентраціях;

- вперше показано енергетичну можливість іонного обміну іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} на клиноптилоліті Сокирницького родовища, якщо обмінним катіоном клиноптилоліту є іон Na^+ , та відсутності можливості обміну Fe^{2+} , якщо обмінним катіоном клиноптилоліту є іон Ca^{2+} ;

- вперше квантово-хімічними розрахунками підтверджено можливість самовільного перебігу реакції іонного обміну іонів важких металів із

фульвокислотами (як модель використано саліцилову та галову кислоти) ґрунту та обмінними іонами Сокирницького клиноптилоліту, запропоновано можливі механізми ремедіації ґрунтів.

Практичне значення одержаних результатів.

За результати проведених досліджень розроблено та апробовано органо-мінеральне добриво на основі клиноптилоліту, що позитивно впливає на якість ґрунту та агрохімічні показники готової продукції (на прикладі картоплі й пшениці). Добриво (70% - Сокирницький клиноптилоліт, 20% - нітроамофоска, 10% - курячий послід) значно перевищувало по ефективності як окремо внесені компоненти (що входять у його склад), так і їх сумісне внесення з клиноптилолітом. Природний клиноптилоліт, згідно досліджень, може виступати неорганічною складовою штучних ґрунтів.

Проведені дослідження вказують на можливість використання клиноптилоліту Сокирницького родовища для ремедіації ґрунтів та зниження транслокації важких металів з ґрунту у рослини, а також для зниження кислотності кислих ґрунтів.

Використання клиноптилоліту Сокирницького родовища для вилучення ВМ із забруднених вод та зниження рівня концентрації ВМ до рівня гранично-допустимих слід проводити із врахуванням, що природний клиноптилоліт є обмінником Са-форми, тому в процесах, де збільшення твердості води є небажаним (вода для парогенераторів, для харчової промисловості, тощо) краще застосовувати модифіковані форми клиноптилоліту, наприклад натрієву.

В ході роботи були отримані такі результати:

1. Сучасними фізико-хімічними методами досліджень встановлено елементний склад Сокирницького клиноптилоліту, хімічний склад якого відповідає формулі $1.4(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \times (\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 28\text{SiO}_2 \times 22\text{H}_2\text{O}$, співвідношення Si / Al – 4.7. Показано, що при модифікації (HCl, NaCl, NH₄Cl) не відбувається повної заміни обмінних іонів клиноптилоліту на катіони модифікатора. Найбільші зміни структури відбуваються при обробці клиноптилоліту хлоридною кислотою. Методом порошку розраховано

кристалохімічні параметри ґратки природного клиноптилоліту Сокирницького родовища: моноклінна сингонія, просторова група $C 1 2/m 1$, $a=17.595$, $b=17.593$, $c=7.415 \text{ \AA}$, $\beta=117.01^\circ$, $V=2044.95 \text{ \AA}^3$). Модифікація клиноптилоліту призводить до зростання об'єму елементарної комірки.

2. Досліджено сорбцію іонів ВМ на клиноптилоліті та його модифікованих формах. Визначено, що домінантним обмінним іоном клиноптилоліту є Ca^{2+} , на який обмінюється ~80% іонів ВМ. Досліджені іони ВМ по сорбційній здатності можна розташувати у ряд $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Встановлено, що найкращими сорбційними властивостями володіє натрієва форма клиноптилоліту. Показано вплив кислотної обробки на властивості клиноптилоліту. Знайдено пряmolінійну залежність між кількістю вилученого Алюмінію та сорбційними властивостями водневих форм клиноптилоліту.

3. Досліджено можливість зниження концентрацій іонів ВМ у водних розчинах до рівня ГДК (для Pb^{2+} за 200 хв контакту при вихідній концентрації 50 мг/л, для Cu^{2+} за 300 хв контакту при вихідній концентрації 10 мг/л, для Cd^{2+} за 250 хв при вихідній концентрації 25 мг/л). Термодинамічними розрахунками підтверджена можливість самовільного протікання іонного обміну іонів ВМ на клиноптилоліті ($\Delta G < 0$).

4. Проведено термодинамічні розрахунки процесу сорбції іонів Феруму на клиноптилоліті та показано, що у випадку однозарядних обмінних іонів, іонний обмін можливий для Fe^{2+} і Fe^{3+} , а у випадку двозарядних – тільки Fe^{3+} .

5. Доведено термодинамічну та експериментальну можливість іонообмінної сорбції іонів важких металів з ґрунту (при моделюванні гумінових та фульвокислот за допомогою саліцилової та галової кислот), на основі чого запропоновано механізми зниження концентрації іонів ВМ у ґрунтах.

6. Показано можливість зниження концентрації іонів ВМ при внесенні клиноптилоліту у ґрунт та підвищення рН ґрунту. Доведено зниження транслокації іонів ВМ з ґрунту у рослини при внесенні клиноптилоліту Сокирницького родовища. Запропоновано органо-мінеральне добриво на основі клиноптилоліту, що позитивно впливає на врожайність та якість овочевих

(картопля) та злакових (пшениця) культур. Проведені дослідження вказують на можливість використання Сокирницького клиноптилоліту у процесах очистки вод і ремедіації ґрунтів.

Результати дисертаційної роботи впроваджені у навчальний процес, зокрема на хімічному факультеті ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (Додаток В).

Ключові слова: клиноптилоліт, модифіковані форми, кристалічна структура, хімічний склад, іонний обмін, важкі метали, термодинамічні розрахунки.

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Голуб Н.П., Секереш К.Ю., Тегза М.І. Адсорбція іонів Pb^{2+} на модифікованих формах клиноптилоліту. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2001. №6. С. 187–189.
2. Гомонай В.І., **Мільович С.С.** Сорбція йонів Cu^{2+} на деяких цеолітах. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2002. №8. С. 24–26.
3. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Гораєвський Л.Ю., Гомонай П.В. Застосування сокирницького клиноптилоліту для очистки води від іонів міді (II). *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2003. №3. С. 55–57.
4. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Сорбція іонів Zn^{2+} на Сокирницькому клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2003. № 10. С. 64–66.
5. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Порівняльна характеристика іонобмінних та сорбційних властивостей природних цеолітів деяких європейських країн. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2004. № 11-12. С. 92–94.
6. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Гораєвський Л.Ю., Пластуняк І.М. Вплив клиноптилоліту та добрив на його основі на агрохімічні властивості ґрунтів та продуктивність картоплі. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2005. № 13-14. С. 57–61.

7. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Макаренко К.М. Сорбція іонів феруму на Сокирницькому клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2007. №17. С. 99–104.
8. **Milyovich S.S.**, Gomonay V.I., Gorajevskiy L.Yu., Plastunyak I.M., Leboda R. Artificial Soils and Fertilizers on the Basis of Clinoptilolite and Their Properties. *Polish J. Chem.* 2008. Vol. 82. P. 353–359.
9. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Дзьоба О.М. Дослідження властивостей природного та модифікованого клиноптилоліту. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2010. № 23. С. 69–72.
10. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Маркович О.В. Вплив клиноптилоліту на деякі властивості ґрунтів. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2011. №25. С.88–93.
11. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Стадник М.В. Дослідження енергетичних ефектів при сорбції на клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2012. №28. С.94–98.
12. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Кондрич О.І. Вплив клиноптилоліту на вміст Cd^{2+} у ґрунтах та якість сільськогосподарської продукції. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2013. №1, Вип. 29. С. 67–70.
13. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Адсорбція іонів Плюмбуму на природному та деалюмінованому клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2015. № 1, Вип. 31. С. 68–72.
14. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Югас Г.А. Теплові ефекти при іонообмінній сорбції іонів деяких металів на клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2018. №2, Вип. 40. С. 75–78.
15. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Фізер М.М., Сідей В.І. Іонообмінна сорбція іонів деяких металів на клиноптилоліті з водних розчинів та ґрунтів. Теоретичні розрахунки та експериментальні дослідження. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019. №1, Вип. 41. С. 94–99.
16. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Ковальчікова А., Шепя І., Молчанова Ж., Барчій І.Є., Павлюк В.В., Стерчо І.П. Хімічний склад і кристалічна структура природного

клиноптилоліту Сокирницького родовища та його модифікованих форм. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019. №2. Вип. 42. С. 73–80.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

17. Gomonay V.I., Golub N.P., **Milyovich S.**, Szekeresh K.Yu., Gomonay P.V., Leboda R. Adsorption of ions Cu^{2+} ions on modified forms of Transcarpathian clinoptilolite. *VI Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications»*: Collection of abstracts. 9-13 september. Odessa. 2001. P.71–72.
18. Szekeres K., Homonai L., Holúb N., Homonai P., **Milyovics Sz.** A Pb^{2+} -ionok természetes zeolitokon való adszorpciójának kutatása. *Tudományos A Magyar Tudományos Akadémia Szabolcs-Szatmár-Bereg Megyei: Tudományos Előadásai - Összefoglalói*. 29 szeptember. Nyíregyháza, 2001. O. 40.
19. Szekeresh K.J., Homonnai V.I., Homonnai P.V., Holúb N.P., **Milyovics Sz.Sz.** A réz(II)-ionoknak a szokirnicai klinoptiloliton való szorpciója és deszorpciójának lehetősége. *10 éves jubileumi közgyűléssel egybekötött: Tudományos Előadásai* 28-29 szeptember Nyíregyháza, 2002. O.128– 134.
20. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Способи модифікації Сокирницького клиноптилоліту. *XX наукова конференція країн СНД «Дисперсные системы»*: тези доповідей. 23-27 вересня. Одеса, 2002. С. 76–77.
21. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Застосування клиноптилоліту в охороні довкілля. *Прикладная физическая химия: тезисы докладов научно практической конференции*. 27-30 октября. Алушта, Крым, Украина: КНЦ, 2002. С.5–6.
22. **S.S. Milyovich**, V.I. Gomonay, B. Charmas, R. Leboda. Sorption of Ca^{2+} ions on natural and modified forms of Transcarpathian clinoptilolite. *VII Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications (Simultaneously with the XLVI Congress of the Polish Chemical Society)*. 15-18 September. Lublin, Poland, 2003, P. 152.

23. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Застосування природних цеолітів для захисту об'єктів навколишнього середовища. *XVII Українська конференція з неорганічної хімії*: тези доповідей. 20-24 вересня. Ужгород, Київ: ВПЦ, 2004, С. 242–243.
24. **Milyovich S.S.**, Gomonay V.I., Leboda R.. Sorption ions of iron on clinoptilolite from natural and mineral waters. *IX Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application. In-t Curie-Sklodowskiej*. 5-9 September. Lublin, Poland, 2005. P.188–189.
25. **Milyovich S.S.**, Gomonay V.I., Gorajevskiy L.Yu., Plastunyak I.M., Leboda R.. Influence of clinoptilolite and fertilizers prepared on its basis on soil properties and wheat productivity. *X Ukrainian-Polish Symposium. Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application: Proceedings*. 26-30 September. Lviv - Uzliissia, Ukraine. Lviv 2006. Proceeding, P.248–249.
26. **Мільович.С.С.**, Гомонай В.І. Вплив природи іону металу на його сорбцію клиноптилолітом. Міжнародна науково-практична конференція «*Карпатська конвенція з проблем охорони довкілля*»: тези доповідей. 15-18 травня Мукачєво-Ужгород, 2011. С. 309.
27. **Milyovich S.**, Gomonay V. Influence of clinoptilolite to improve quality soil and agricultural products. *3rd International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies*. 21 - 22 November. Budapest, 2012. P. 44.
28. **Milyovich S.**, Mariychuk R., Gomonay V. Water purification from ammonium ions. *5th International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies*. 19-20 November. Budapest, 2015. P. 67.
29. **Milyovich S.**, Gomonay V., Fizer M., Mariychuk R. Influence of clinoptilolite on the content of Cd^{2+} in soil and quality of agricultural products. *7th International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies*. 17-19 November. Budapest, 2016. P. 30.
30. **Milyovich S.S.**, Gomonaj V.I., Fizer M.M. Ion-exchange sorption of some metals on clinoptilolite. Theoretical calculations and experimental research. *XV Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application*. 12-15 September. Lviv, 2016. P.102.

31. Фізер М.М., **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Квантово-хімічні розрахунки сорбції Феруму на клиноптилоліті. *XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: матеріали конференції*. 20-23 травня. Дніпро, 2019. С. 115–117.
32. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Барчій І.Є., Стерчо І.П., Павлюк В.В. Ідентифікація клиноптилоліту Сокирницького родовища. *XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019»*. 2-5 червня. Львів, 2019. С. Н
33. **Milyovich S.S.**, Gomonaj V.I., Pavlyuk V.V., Stercho I.P., Barchiy I.E. Crystal structure of clinoptilolite $1.4(\text{Na},\text{K})_2\text{O}_x(\text{Ca},\text{Mg})\text{O}_x3\text{Al}_2\text{O}_3x28\text{SiO}_2x22\text{H}_2\text{O}$. *XVI International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds*. 22-26 September. Lviv, 2019. P.117.

SUMMARY

Milyovich S.S. Clinoptilolite of Sokyrnytsya deposit: modification, properties, optimization of parameters, practical use. – Qualification scientific work as manuscript.

Thesis for obtaining an Academic Degree of a Candidate of Chemical Sciences. Specialty 02.00.01 – inorganic chemistry. – State University «Uzhhorod National University». – State University «Uzhhorod National University», Uzhhorod, 2020.

The dissertation is devoted to the research of properties of inorganic sorbent – Sokyrnytsya clinoptilolite and its modified forms, namely: establishment of elemental composition by modern physical-chemical methods, calculation of some crystal-chemical parameters of sorbent, investigation of kinetics sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ions, ion exchange sorption for practical use in water treatment and soil remediation.

In the introduction the relevance of the topic is substantiated, the goal is set and the research tasks are defined, the scientific novelty and practical significance of the results are reflected.

The first chapter reviews the literature on general information about zeolites, the structure and composition of natural clinoptilolite, their thermochemical, ion-exchange and sorption properties, methods and mechanisms of modification and areas of

industrial use. Indicated on the negative impact on the environment of heavy metals (HM), their toxicological characteristics.

The second chapter describes the methods of experimental research.

The third chapter presents data on the preparation of natural clinoptilolite and its modified forms, the establishment of their composition and crystal structure.

The fourth chapter presents the results of a study of the sorption of Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} ions from aqueous solutions on the natural Sokyrnytsya clinoptilolite and its modified forms and carried out thermodynamic calculations describing these processes.

The fifth chapter presents the results of the study of the processes that occur during the introduction of clinoptilolite into the soil, namely the change in the concentration of heavy metals in the soil and plants, the change in the hydrogen index of the soil solution.

The scientific novelty of the results.

A comprehensive study of the composition and properties of Sokyrnytsya clinoptilolite and its modified forms was carried out. The kinetics of ion exchange of heavy metal ions on natural clinoptilolite and its modified forms was investigated, quantum-chemical calculations of these processes were carried out, which made it possible to substantiate the possibility of using clinoptilolite in water purification from heavy metal ions and soil remediation. Based on these studies:

- for the first time using modern methods (SEM, XRD, XPS, XRF, IRS, RS) the chemical composition and crystal structure of Sokyrnytsya clinoptilolite and its modified forms were studied before and after sorption of heavy metal ions Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , methods of coordination of exchange HM ions with clinoptilolite frame were presented.

- quantum chemical calculations of the possibility of spontaneous occurrence of the process of extracting HM ions from aqueous solutions were carried out, the possibility of reducing the concentration of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} ions to the level of limit permissible concentrations at sufficiently high output concentrations was experimentally shown;

- the energy possibility of ion exchange of Fe^{2+} and Fe^{3+} ions for Sokyrnytsya clinoptilolite if the exchange cation of clinoptilolite is Na^+ ion and the absence of the possibility of exchange of Fe^{2+} if the exchange cation of clinoptilolite is Ca^{2+} for the first time are shown;

- for the first time quantum-chemical calculations confirmed the possibility of spontaneous reaction of the ion exchange of heavy metal ions with Fulvic acid (salicylic and gallic acids were used as a model) of the soil and exchange ions of the Sokyrnytsya clinoptilolite, possible mechanisms of soil remediation were proposed.

The practical value of the obtained results.

Based on the results of the studies, an organic-mineral fertilizer based on clinoptilolite was developed and tested, which positively affects the soil quality and agrochemical parameters of the finished product (for example, potatoes and wheat). Fertilizers (70% – Sokyrnytsya clinoptilolite, 20% –NPK ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4+\text{KCl}$), 10% – chicken droppings) significantly exceeded the effectiveness of both separately introduced components (included in its composition) and their combined application with clinoptilolite. According to studies, natural clinoptilolite can act as an inorganic component of artificial soils.

Studies indicate the possibility of using Sokyrnytsya clinoptilolite to remediate soils and reduce the translocation of heavy metals from the soil to plants, as well as to reduce the acidity of acidic soils.

The use of clinoptilolite to remove HM from dirty waters and reduce the level of HM concentration to the level of limit permissible concentrations should be carried out taking into account that natural clinoptilolite is a Ca-form exchanger, so in processes where increasing hardness water is undesirable (water for steam generators, food industry, etc.) it is better to use modified forms of clinoptilolite, such as Sodium.

The following results were obtained during the work:

1 The elemental composition of Sokyrnytsya clinoptilolite were established by modern physical-chemical research methods, the chemical composition of which corresponds to the formula $1.4(\text{Na},\text{K})_2\text{O}\times(\text{Ca},\text{Mg})\text{O}\times 3\text{Al}_2\text{O}_3\times 28\text{SiO}_2\times 22\text{H}_2\text{O}$, the Si / Al ratio is 4.7. It is shown that the modification (HCl, NaCl, NH_4Cl) doesn't

completely replace the exchange ions of clinoptilolite with modification cations. The largest changes in the structure occur during the treatment of clinoptilolite with by HCl acid. The crystal-chemical parameters of natural Sokyrnytsya clinoptilolite were calculated by the powder method: monoclinic syngony, spatial group $C12/m1$, $a=17.595$, $b=17.593$, $c=7.415$ Å, $\beta=117.01^\circ$, $V=2044.95$ Å³). Modification of clinoptilolite leads to an increase in the volume of the unit cell.

2. Sorption of HM ions on natural clinoptilolite and its modified forms has been studied. It is determined that the dominant exchange ion of clinoptilolite is Ca^{2+} , to which ~ 80% of HM ions are exchanged. The investigated HM ions by sorption capacity can be arranged in the series $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. It is established that the Na-form of clinoptilolite has the best sorption properties. The influence of acid treatment on the properties of clinoptilolite is shown. A liner relationship was found between the amount of Al extracted and the sorption properties of hydrogen forms (H-forms) of clinoptilolite.

3. The possibility of reducing the concentrations of HM ions in aqueous solutions to the level of limit permissible concentrations (for Pb^{2+} for 200 minutes of contact at the initial concentration 50 mg/l, for Cu^{2+} for 300 minutes contact at an initial concentration of 10 mg/l, for Cd^{2+} for 250 minutes at an initial concentration of 25 mg/l). Thermodynamic calculations confirmed the possibility of spontaneous ion exchange of HM ions on clinoptilolite ($\Delta G < 0$).

4. Thermodynamic calculations of the sorption process of Iron ions on clinoptilolite are performed and it is shown that in the case of single-charge exchange ions, ion exchange is possible for Fe^{2+} and Fe^{3+} , and in the case of double-charge – only Fe^{3+} .

5. The thermodynamic and experimental possibility of ion exchange sorption of HM ions from the soil (in the modeling of Humic and Fulvic acids using salicylic and gallic acids) is proved, on the basis of which the mechanisms of reducing the concentration of HM ions in soils are proposed.

6. The possibility of reducing the concentration of HM ions during the introduction of clinoptilolite into the soil and increasing soil pH is shown. The decrease

in the translocation of HM ions from the soil into plants during the introduction of Sokyrnytsya clinoptilolite has been proved. An organic-mineral fertilizer based on clinoptilolite is proposed, which has a positive effect on the yield and quality of vegetable (potatoes) and cereals (wheat) crops. The conducted research indicates the possibility of using Sokyrnytsya clinoptilolite in the processes of water purification and soil remediation.

The results of the dissertation are implemented in the educational process at the Faculty of Chemistry of Uzhhorod National University (Appendix B).

Keywords: clinoptilolite, modified forms, crystal structure, chemical composition, ion exchange, heavy metals, thermodynamic calculations.

List of publications

Publications in which the major scientific results of the thesis were published:

1. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Голуб Н.П., Секереш К.Ю., Тегза М.І. Адсорбція іонів Pb^{2+} на модифікованих формах клиноптилоліту. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2001. №6. С. 187–189.
2. Гомонай В.І., **Мільович С.С.** Сорбція йонів Cu^{2+} на деяких цеолітах. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2002. №8. С. 24–26.
3. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Гораєвський Л.Ю., Гомонай П.В. Застосування сокирницького клиноптилоліту для очистки води від іонів міді (II). *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2003. №3. С. 55–57.
4. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Сорбція іонів Zn^{2+} на Сокирницькому клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2003. № 10. С. 64–66.
5. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Порівняльна характеристика іонобмінних та сорбційних властивостей природних цеолітів деяких європейських країн. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2004. № 11-12. С. 92–94.
6. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Гораєвський Л.Ю., Пластуняк І.М. Вплив клиноптилоліту та добрив на його основі на агрохімічні властивості ґрунтів та

продуктивність картоплі. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2005. № 13-14. С. 57–61.

7. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Макаренко К.М. Сорбція іонів феруму на Сокирницькому клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2007. №17. С. 99–104.

8. **Milyovich S.S.**, Gomonay V.I., Gorajevskiy L.Yu., Plastunyak I.M., Leboda R. Artificial Soils and Fertilizers on the Basis of Clinoptilolite and Their Properties. *Polish J. Chem.* 2008. Vol. 82. P. 353–359.

9. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Дзьоба О.М. Дослідження властивостей природного та модифікованого клиноптилоліту. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2010. № 23. С. 69–72.

10. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Маркович О.В. Вплив клиноптилоліту на деякі властивості ґрунтів. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2011. №25. С.88–93.

11. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Стадник М.В. Дослідження енергетичних ефектів при сорбції на клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2012. №28. С.94–98.

12. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Кондрич О.І. Вплив клиноптилоліту на вміст Cd^{2+} у ґрунтах та якість сільськогосподарської продукції. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2013. №1, Вип. 29. С. 67–70.

13. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Адсорбція іонів Плюмбуму на природному та деалюмінованому клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2015. № 1, Вип. 31. С. 68–72.

14. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Югас Г.А. Теплові ефекти при іонообмінній сорбції іонів деяких металів на клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2018. №2, Вип. 40. С. 75–78.

15. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Фізер М.М., Сідей В.І. Іонообмінна сорбція іонів деяких металів на клиноптилоліті з водних розчинів та ґрунтів. Теоретичні розрахунки та експериментальні дослідження. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019. №1, Вип. 41. С. 94–99.

16. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Ковальчікова А., Шепя І., Молчанова Ж., Барчій І.Є., Павлюк В.В., Стерчо І.П. Хімічний склад і кристалічна структура природного клиноптилоліту Сокирницького родовища та його модифікованих форм. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019. №2. Вип. 42. С. 73–80.

Publications which certify the approbation of the scientific results of the thesis:

17. Gomonay V.I., Golub N.P., **Milyovich S.**, Szekeres K.Yu., Gomonay P.V., Leboda R. Adsorption of ions Cu^{2+} ions on modified forms of Transcarpathian clinoptilolite. *VI Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications»*: Collection of abstracts. 9-13 september. Odessa. 2001. P.71–72.

18. Szekeres K., Homonai L., Holúb N., Homonai P., **Milyovics Sz.** A Pb^{2+} -ionok természetes zeolitokon való adszorpciójának kutatása. *Tudományos A Magyar Tudományos Akadémia Szabolcs-Szatmár-Bereg Megyei: Tudományos Előadásai - Összefoglalói*. 29 szeptember. Nyíregyháza, 2001. O. 40.

19. Szekeres K.J., Homonnai V.I., Homonnai P.V., Holúb N.P., **Milyovics Sz.Sz.** A réz(II)-ionoknak a szokirnicai klinoptiloliton való szorpciója és deszorpciójának lehetősége. *10 éves jubileumi közgyűléssel egybekötött: Tudományos Előadásai* 28-29 szeptember Nyíregyháza, 2002. O.128– 134.

20. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Способи модифікації Сокирницького клиноптилоліту. *XX наукова конференція країн СНД «Дисперсные системы»*: тези доповідей. 23-27 вересня. Одеса, 2002. С. 76–77.

21. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Застосування клиноптилоліту в охороні довкілля. *Прикладная физическая химия: тезисы докладов научно практической конференции*. 27-30 октября. Алушта, Крым, Украина: КНЦ, 2002. С.5–6.

22. **S.S. Milyovich**, V.I. Gomonay, B. Charmas, R. Leboda. Sorption of Ca^{2+} ions on natural and modified forms of Transcarpathian clinoptilolite. *VII Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and*

their Technological Applications (Simultaneously with the XLVI Congress of the Polish Chemical Society). 15-18 September. Lublin, Poland, 2003, P. 152.

23. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Застосування природних цеолітів для захисту об'єктів навколишнього середовища. *XVII Українська конференція з неорганічної хімії*: тези доповідей. 20-24 вересня. Ужгород, Київ: ВПЦ, 2004, С. 242–243.

24. **Milyovich S.S.**, Gomonay V.I., Leboda R.. Sorption ions of iron on clinoptilolite from natural and mineral waters. *IX Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application. In-t Curie-Sklodowskiej*. 5-9 September. Lublin, Poland, 2005. P.188–189.

25. **Milyovich S.S.**, Gomonay V.I., Gorajevskiy L.Yu., Plastunyak I.M., Leboda R.. Influence of clinoptilolite and fertilizers prepared on its basis on soil properties and wheat productivity. *X Ukrainian-Polish Symposium. Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application: Proceedings*. 26-30 September. Lviv - Uzliissia, Ukraine. Lviv 2006. Proceeding, P.248–249.

26. **Мільович.С.С.**, Гомонай В.І. Вплив природи іону металу на його сорбцію клиноптилолітом. Міжнародна науково-практична конференція «*Карпатська конвенція з проблем охорони довкілля*»: тези доповідей. 15-18 травня Мукачєво-Ужгород, 2011. С. 309.

27. **Milyovich S.**, Gomonay V. Influence of clinoptilolite to improve quality soil and agricultural products. *3rd International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies*. 21 - 22 November. Budapest, 2012. P. 44. 28. **Milyovich S.**, Mariychuk R., Gomonay V. Water purification from ammonium ions. *5th International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies*. 19-20 November. Budapest, 2015. P. 67.

29. **Milyovich S.**, Gomonay V., Fizer M., Mariychuk R. Influence of clinoptilolite on the content of Cd^{2+} in soil and quality of agricultural products. *7th International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies*. 17-19 November. Budapest, 2016. P. 30.

30. **Milyovich S.S.**, Gomonaj V.I., Fizer M.M. Ion-exchange sorption of some metals on clinoptilolite. Theoretical calculations and experimental research. *XV Symposium on*

Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application. 12-15 September. Lviv, 2016. P.102.

31. Фізер М.М., **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Квантово-хімічні розрахунки сорбції Феруму на клиноптилоліті. *XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: матеріали конференції*. 20-23 травня. Дніпро, 2019. С. 115–117.

32. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Барчій І.Є., Стерчо І.П., Павлюк В.В. Ідентифікація клиноптилоліту Сокирницького родовища. *XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019»*. 2-5 червня. Львів, 2019. С. Н

33. **Milyovich S.S.**, Gomonaj V.I., Pavlyuk V.V., Stercho I.P., Barchiy I.E. Crystal structure of clinoptilolite $1.4(\text{Na,K})_2\text{O} \cdot (\text{Ca,Mg})\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 28\text{SiO}_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. *XVI International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds*. 22-26 September. Lviv, 2019. P.117.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	12
1.1. Властивості та використання клиноптилоліту	12
1.1.1 Загальні відомості про цеоліти	12
1.1.2 Структура та склад природного клиноптилоліту	13
1.1.3 Фазовий склад клиноптилоліту	16
1.1.4 Морфологія клиноптилоліту	18
1.1.5 Термохімічні властивості	20
1.1.6 Характеристики поверхні	22
1.1.7 ІЧ-спектроскопія клиноптилолітів	23
1.1.8 Способи та механізми модифікації цеолітів	24
1.1.9 Застосування клиноптилоліту	28
1.2. Важкі метали	29
1.2.1 Характеристика важких металів як забруднювачів об'єктів довкілля	29
1.2.2 Токсикологічна характеристика важких металів	31
1.2.3 Адсорбція важких металів клиноптилолітом та його модифікованими формами	33
1.2.4. Зв'язок та локалізація металів у клиноптилоліті	34
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ	37
2.1. Методика дослідження адсорбції іонів важких металів	37
2.2. Рентгенівські методи дослідження	38
2.3. ІЧ-спектроскопія	39
2.4. Скануюча електронна мікроскопія	40
2.5. Рентгенофлуоресцентний аналіз	41
2.6. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія	41

2.7.	Спектроскопія комбінаційного розсіювання	42
2.8.	Методи термічного аналізу	42
2.9.	Аналітичні методи визначення концентрації металів у розчинах	43
2.9.1.	Методика визначення Алюмінію	43
2.9.2.	Комплексометричні методи визначення іонів металів	44
2.9.3.	Фотометричні методи визначення іонів металів	46
2.9.4.	Визначення вмісту металів методом атомно-абсорбційної спектроскопії	47
2.9.5.	Потенціометричне визначення вмісту металів та рН.	48
2.10.	Методика дослідження теплових ефектів	48
2.11.	Квантово-хімічні розрахунки	51
РОЗДІЛ 3. ХІМІЧНИЙ СКЛАД ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА КЛИНОПТИЛОЛІТУ		54
3.1.	Приготування зразків клиноптилоліту та його модифікованих форм	54
3.2.	Морфологія та хімічний склад Сокирницького клиноптилоліту	55
3.3.	Рентгенівські дослідження природного клиноптилоліту та його модифікованих форм	62
3.4.	ІЧ- та Раман-спектроскопія клиноптилоліту та його модифікованих форм	79
3.5.	Термічні дослідження клиноптилоліту та його модифікованих форм	82
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЇ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ		85
4.1.	Сорбція іонів Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}	85
4.2.	Термодинамічні розрахунки іонообмінних процесів Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} на клиноптилоліті	104
4.3.	Термодинамічні розрахунки та дослідження сорбції іонів	105

Феруму на клиноптилоліті	
4.4. Переваги та рекомендації використання клиноптилоліту при очистці вод	111
РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ КЛИНОПТИЛОЛІТУ НА ВЛАСТИВОСТІ ҐРУНТІВ	112
5.1. Пробопідготовка ґрунту та рослин	112
5.1.1. Методика відбору проб ґрунту	112
5.1.2. Методика мінералізації	112
5.1.3. Одержання водної витяжки	113
5.1.4. Одержання ацетатно-амонійної витяжки	113
5.2. Вплив клиноптилоліту на вміст важких металів у ґрунті та рН	114
5.3. Дослідження та термодинамічні розрахунки модельних систем Ме-ґрунт-клиноптилоліт	134
5.4. Ґрунтові суміші та добрива на основі клиноптилоліту	145
5.5. Польові дослідження органо-мінерального добрива на основі клиноптилоліту	149
ВИСНОВКИ	153
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	155
ДОДАТОК А	179
ДОДАТОК Б	186
ДОДАТОК В	215

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ ТА УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

Z-0	- природний клиноптилоліт
BM (HM)	- важкі метали (heavy metals)
Z-H	- воднева форма клиноптилоліту
Z-Na	- натрієва форма клиноптилоліту
Z-NH ₄	- амонійна форма клиноптилоліту
Z-pr	- прожарений природний клиноптилоліт
Z-NH ₄ -pr	- прожарена амонійна форма клиноптилоліту
H-форма	- воднева форма
ГДК	- гранично-допустима концентрація
S _{пит}	- питома площа поверхні
БЕТ	- Брунауер, Еммет, Теллер
ААС	- атомно-абсорбційна спектрометрія
ІЧ	- інфра-червона спектроскопія
РФА (X-ray)	- рентгенівський фазовий аналіз
РСА (X-ray)	- рентгенівський структурний аналіз
SEM (CEM)	- скануюча електронна мікроскопія
EDX	- енергодисперсна спектроскопія
РФС (XPS)	- рентгенівська фотоелектронна спектроскопія
XRF	- рентгено-флуоресцентна спектроскопія
DTG	- термогравіметричний аналіз
DSC	- диференціальна скануюча калориметрія

ВСТУП

Актуальність теми. Цеоліти – природні мінерали групи алюмосилікатів лужних та лужноземельних металів з характерною кристалічною будовою. Структура мінералів групи цеолітів характеризується наявністю трьохвимірного алюмосилікатного тетраедричного аніонного каркасу, в якому утворюються системи порожнин та каналів заповнених катіонами лужних та лужноземельних металів, молекулами води. Цеоліти відносяться до екологічно чистих, нетоксичних та інертних матеріалів придатних до промислового використання. Широко варійований хімічний склад цеолітів дозволяє модифікувати їх фізико-хімічні властивості для одержання матеріалів з необхідними характеристиками. З поміж відомих цеолітових мінералів великими запасами покладів та необхідними для промислового використання властивостями володіють лише клиноптилоліт, морденіт, еріоніт, шабазит, фар'єрит та філіпсит. Клиноптилоліт відноситься до одного з найбільш поширених природних цеолітних мінералів, входить до складу осадових порід вулканогенного походження. Одне з найбільш відомих родовищ клиноптилоліту в Європі розташоване в с. Сокирниця Закарпатської області. Використання клиноптилоліту зумовлене хорошою механічною міцністю природного мінералу, стійкістю до температури, іонізуючого випромінювання та агресивних середовищ, високою селективністю по відношенню до важких металів, іоноситовим ефектом. Можливості застосування матеріалів на основі природного клиноптилоліту в аграрній, харчовій, хімічній, нафтопереробній, фармацевтичній, будівельній промисловостях, у природоохоронній сфері в якості адсорбентів, іонообмінників, молекулярних сит та каталізаторів базуються на його специфічних фізико-хімічних властивостях: інтенсивний обмін за рахунок рухомих катіонів та селективність, висока здатність до поглинання газів, зворотна гідратація та дегідратація, розвинута пориста поверхня.

Дослідженню можливостей використання природних цеолітів (клиноптилоліту) для очистки вод та ремедіації ґрунтів (від іонів важких металів, які посідають чільне місце серед забруднювальних речовин неорганічної природи) приділяється багато уваги. Проте, на даний час, відсутня єдина думка

(теорія) щодо механізмів вилучення важких металів з об'єктів довкілля. У роботах різних авторів величини максимальної сорбції, ряди селективності для однотипних цеолітів різняться. У наукових працях, які присвячені використанню цеолітів для дезактивації ґрунтів, забруднених іонами радіоактивних та важких металів, розглядаються прикладні аспекти використання цеолітів. Змінність складу та вмісту цеолітової породи у туфі також обмежує можливості технологічного використання цеоліту. У зв'язку з цим, вивчення властивостей природних цеолітів (клинотилоліту), покращення фізико-хімічних властивостей шляхом одержання їх модифікованих форм, вивчення структурних, кінетичних та термодинамічних властивостей, що в подальшому можуть бути використані для процесів очистки вод, ремедіації ґрунтів, є актуальним питанням неорганічного матеріалознавства як з теоретичної так і практичної точок зору.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» в рамках загальної наукової тематики кафедри та держбюджетними темами ДБ-451 «Розробка методів дезактивації ґрунтів, заражених іонами важких металів» (номер державної реєстрації 0101U004546; 2001-2003 рр.); ДБ-550 «Розробка синтетичних ґрунтів» (номер державної реєстрації 0103U007911; 2004-2006 рр.); ДБ-661П «Розробка фільтрів для очищення питної води» (номер державної реєстрації 0107U001175; 2007-2009 рр.); ДБ-733П «Дослідження вмісту характерних компонентів забруднення повітря та ґрунту» (номер державної реєстрації 0109U000898; 2009-2010 рр.), 17А–2016 «Дослідження процесів окиснення н-алканів на кислотно-основних каталізаторах» (номер державної реєстрації 0116U003931; 2016-2021 рр.).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є встановлення хімічного складу, кристалічної структури природного клинотилоліту Сокирницького родовища та його модифікованих форм, їх здатності до іонного обміну з катіонами Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} для практичного застосування при очистці вод та ремедіації ґрунтів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити наступні задачі:

1. Методами рентгено-флуоресцентної спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії, рентгенофазовим та рентгеноструктурним аналізами встановити хімічний склад природного Сокирницького клиноптилоліту та його модифікованих форм і дослідити їх кристалічну структуру.

2. Вивчити кінетику реакцій іонного обміну іонів Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} та розрахувати термодинамічні характеристики цих процесів у водних розчинах.

3. На основі моделювання процесів міграції сполук важких металів у ґрунті виявити ймовірний механізм конкурентного іонного обміну у системі «клиноптилоліт – ґрунт – важкий метал».

4. Визначити можливість використання природного клиноптилоліту Сокирницького родовища та його модифікованих форм для очистки вод від іонів важких металів і ремедіації ґрунтів.

Об'єкт дослідження: іонний обмін катіонів важких металів (ВМ) на природному Сокирницькому клиноптилоліті та його модифікованих формах, кінетика та термодинаміка цих процесів.

Предмет дослідження: хімічний склад, кристалічна структура, властивості природного клиноптилоліту Сокирницького родовища та його модифікованих форм.

Методи дослідження: рентгенівський фазовий аналіз (РФА), рентгеноструктурний аналіз (РСА), термогравіметрія (ТГА), ІЧ-спектроскопія (IRS), Раман-спектроскопія (RS), скануюча електронна мікроскопія (SEM), енергодисперсна спектроскопія (EDX) рентгено-флуоресцентний аналіз (XRF), рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (XPS), фотометрія, ваговий метод аналізу, комплексонометрія, потенціометрія, напівемпіричні квантово-механічні методи PM7, PBE/3, GFN2-xTV, розрахункові програмні комплекси MOPAC-2012, xTB, ПРИРОДА, PowderCell 2.3, UnitCell.

Наукова новизна одержаних результатів. Проведено комплексне дослідження складу і властивостей Сокирницького клиноптилоліту та його

модифікованих форм. Досліджено кінетику іонного обміну іонів важких металів на природному клиноптилоліті та його модифікованих формах, проведено квантово-хімічні розрахунки даних процесів, що дозволило обґрунтувати можливості використання клиноптилоліту у процесах очистки вод від іонів важких металів та ремедіації ґрунтів. На основі цих досліджень:

- вперше проведено дослідження сучасними методами (SEM, XRD, XPS, XRF, IRS, RS) хімічного складу та кристалічної будови клиноптилоліту, модифікованих форм до та після адсорбції іонів важких металів Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} ;
- вперше проведено квантово-хімічні розрахунки можливості самовільного протікання процесу вилучення іонів важких металів з водних розчинів та експериментально показано можливість зниження концентрації іонів Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} до рівня ГДК;
- вперше показано енергетичну можливість обміну іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} при обмінному іоні Na^+ та відсутності можливості обміну Fe^{2+} при обмінному іоні Ca^{2+} .
- вперше квантово-хімічними розрахунками підтверджено можливість самовільного перебігу реакції іонного обміну іонів ВМ із фульвокислотами ґрунту та обмінними іонами Сокирницького клиноптилоліту, запропоновано можливі механізми ремедіації ґрунтів.

Практичне значення одержаних результатів. За результатами проведених досліджень розроблено та апробовано добрива на основі клиноптилоліту, які позитивно впливають на якість ґрунту та агрохімічні показники готової продукції (на прикладі картоплі й пшениці). Проведені дослідження вказують на можливість використання клиноптилоліту для ремедіації ґрунтів та зниження транслокації важких металів з ґрунту у рослину. Запропоновано використання клиноптилоліту Сокирницького родовища для вилучення важких металів із забруднених вод та зниження рівня концентрації важких металів до рівня ГДК. Результати проведених досліджень впроваджені в учбовий процес на хімічному факультеті ДВНЗ «Ужгородський національний університет», зокрема, при

викладанні навчальних дисциплін «Природні сорбенти» та «Адсорбція та адсорбенти».

Особистий внесок здобувача. Вибір об'єктів дослідження та методів експерименту, постановка завдання, проводилось при безпосередній участі здобувача. Аналіз даних літературних джерел, експериментальна робота щодо вивчення кінетики процесів іонного обміну, встановлення термодинамічних характеристик здійснено автором самостійно. Вивчення хімічного складу природного клиноптилоліту та його модифікованих форм методом скануючої електронної мікроскопії проведено спільно з професором П'ясецькі М. (факультет математики та природничих наук Університету Яна Длугоша, м. Ченстохова, Польща), рентгено-флуоресцентною та Раман спектроскопією спільно з PhD Молчановою Ж. (Інститут дослідження матеріалів Академії Наук Словаччини, м.Кошице, Словаччина). Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія проведена д.ф.-м.н., с.н.с. Хижуні О.Ю. (Інституті проблем матеріалознавства ім. Францевича НАН України, м. Київ), спільно з яким здійснено обговорення отриманих даних. Рентгенівські масиви даних для вивчення фазового складу та кристалічної структури природного клиноптилоліту та його модифікованих форм отримано автором, а розрахунок кристалічної структури проведено спільно з д.х.н., проф. Павлюком В.В. (Львівський національний університет ім. Івана Франка, м. Львів). Термогравіметричні дослідження взірців проведено в Інституті дослідження матеріалів Академії Наук Словаччини (м.Кошице, Словаччина) разом з PhD Ковальчіковою А., магістром Шепієм І. Квантово-хімічні розрахунки проведено спільно з к.х.н. Фізером М.М. Аналіз та обговорення механізмів іонообмінних процесів проведено спільно з к.х.н., доц. Голуб Н.П. та к.х.н., доц. Секереш К.Ю. (ДВНЗ «Ужгородський національний університет»). Обговорення та узагальнення результатів досліджень проведено спільно з науковим керівником д.х.н., проф. Гомонаєм В.І.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційного дослідження представлялись на наукових конференціях «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications»

(Одеса, 2001), «Прикладная физическая химия» (Алушта, 2002), «Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications» (Lublin, Poland, 2003, 2005, Lviv - Uzlissia 2006), «International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies» (Budapest, 2012, 2015, 2016), «Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application» (Lviv, 2016), «Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії» (Дніпро, 2019), «Львівські хімічні читання» (Львів, 2019), «International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds» (Lviv, 2019).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 33 наукові праці, з яких 16 наукових статей (1 стаття у журналі, який індексується міжнародною науково-метричною базою Scopus), 17 тез доповідей на міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях.

Структура й обсяг дисертації. Дисертація складається із анотації, вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел (245 найменувань) та додатків. Загальний обсяг дисертаційної роботи викладений на 232 сторінках, з яких основний текст складає 154 сторінки, містить 52 таблиці і 89 рисунків.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Властивості та використання клиноптилоліту

1.1.1. Загальні відомості про цеоліти

Цеоліти – мікропористі матеріали з постійно зростаючою кількістю структур та областей використання. Вони являють собою гідратовані алюмосилікати, каркаси яких створені при об'єднанні через загальні вершини тетраедрів $[\text{SiO}_4]$ та $[\text{AlO}_4]$. Різні способи об'єднання тетраедрів призводять до утворення різних за формою та розмірами «вікон» порожнин і каналів, що і впливає на властивості цеолітів [1-2]. Первинною структурною одиницею цеолітів є тетраедр $[\text{TO}_4]$, де Т – це багатозарядні іони, зазвичай Al^{3+} і Si^{4+} . Як і в інших алюмосилікатах, у цеолітах Al, так само як і Si, знаходиться в тетраедричній координації по Оксигену та ізоморфно заміщує Si в загальному алюмосиліцієкисневому каркасі. Тетраедри з'єднуються між собою через спільні іони кисню в різні багатоядерні комплекси. Різні типи алюмосилікатів утворюються як в результаті різного способу з'єднання тетраедрів в одномірні, двовимірні або тривимірні структури (вторинна структура), так і в результаті заміщення додаткових катіонів. У кристалохімії цеолітів розглядають 35 основних типів каркасів, а число можливих структур є нескінченно великим [3].

Характеристика цеоліту складається із трьох компонентів: топології каркасу, катіонів, що компенсують негативний заряд ґратки через наявність алюмінію та цеолітної води.

Завдяки наявності каналів і порожнин, в яких знаходяться молекули води та компенсуючі заряд каркасу катіони, у кристалічній ґратці цеолітів є можливість зустрічної дифузії іонів і гетеровалентного іонного обміну. Здатність цеолітів до обміну катіонів є однією з їх характерних властивостей. Катіони лужних і лужноземельних металів досить рухливі і можуть в тій чи іншій мірі обмінюватися на інші катіони. Характерною особливістю всіх цеолітів є також присутність води у внутрішньо-кристалічних каналах як у вигляді відокремлених

молекул (займають фіксоване положення в кристалічній ґратці), так і у вигляді асоціатів. В деяких цеолітах молекули води можуть бути поступово і зворотно видалені при нагріванні без руйнування структури каркасу, а в інших, обмін катіонами чи дегідратація цеоліту супроводжується структурними змінами ґратки. Рухливість як катіонів, так і молекул води забезпечує можливість іонного обміну і зворотної дегідратації [4]. Іонами, що компенсують заряд каркасу виступають, зазвичай, катіони Калію, Натрію, Кальцію, Магнію. Компенсувати заряд можуть і інші катіони, але це зустрічається набагато рідше.

Ще однією специфічною особливістю цеолітів є калібровані розміри вікон каналів (від 0,3 до 1 нм), які визначаються будовою елементарної комірки кожного типу кристалу. Розрізняють три-, дво- або одновимірну систему каналів, які паралельні певному кристалографічному напрямку [2].

Відомі класифікації цеолітів базуються на морфологічних ознаках або хімічному складі [5-7].

Найбільш вдалою є класифікація цеолітів запропонована Бреком, згідно якої цеоліти поділяють на 7 груп [1]. В кожній групі присвоєно номер від 1 до 7, так як не можна виділити окремий цеоліт, що є типовішим за інший. Часто ці групи називають за одним із представників цеолітів: содаліту, натроліту, анальциму, філіпситу, шабазиту, морденту і гайлендиту (HEU) [8-12].

Н.Ф.Челіщев зі співавторами провів систематизацію природних цеолітів за такими параметрами: розмір вхідних «вікон» та величина вільного внутрішнього об'єму; співвідношення Si / Al ; область застосування як іонообмінників та адсорбентів [7].

1.1.2. Структура та склад природного клиноптилоліту

Клиноптилоліт відносять до групи гайлендиту (HEU). Він є одним з найбільш поширених та найбільш вивчених природних цеолітів [7]. Але його склад та структура, ще і сьогодні, є предметом наукових досліджень. Клиноптилоліт відносять до 7 групи за Бреком ($\text{T}_{10}\text{--O}_{20}$). Мольне співвідношення

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [13] може сягати 10. Типовий склад елементарної комірки клиноптилоліту – $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ [2,14]. Кількість води в структурі клиноптилоліту в різних джерелах є різною і часто загальну формулу представляють $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ або вказують наявні обмінні іони $(\text{K},\text{Na})_4\text{Ca}[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] 24\text{H}_2\text{O}$ [11,15-17].

Дані щодо вмісту води та хімічного складу Сокирницького клиноптилоліту є суперечливими. Так, у роботах [18,19] та інших формула Сокирницького клиноптилоліту в оксидному варіанті має такий вигляд:

$\text{SiO}_2 = 67.29\%$; $\text{TiO}_2 = 0.26\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 12.32\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.26\%$; $\text{FeO} = 0.25\%$;

$\text{MgO} = 0.99\%$; $\text{CaO} = 3.01\%$; $\text{Na}_2\text{O} = 0.66\%$; $\text{K}_2\text{O} = 2.76\%$; $\text{H}_2\text{O} = 10.90\%$

При цьому, автори посилаються на джерела [20-21].

У той же час у роботі [22] наведений інший склад клиноптилоліту:

$\text{SiO}_2 = 68.64\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 11.50\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.57\%$; $\text{MgO} = 0.89\%$; $\text{CaO} = 2.83\%$;

$\text{Na}_2\text{O} = 0.79\%$; $\text{K}_2\text{O} = 2.89\%$; $\text{H}_2\text{O} = 4.12\%$

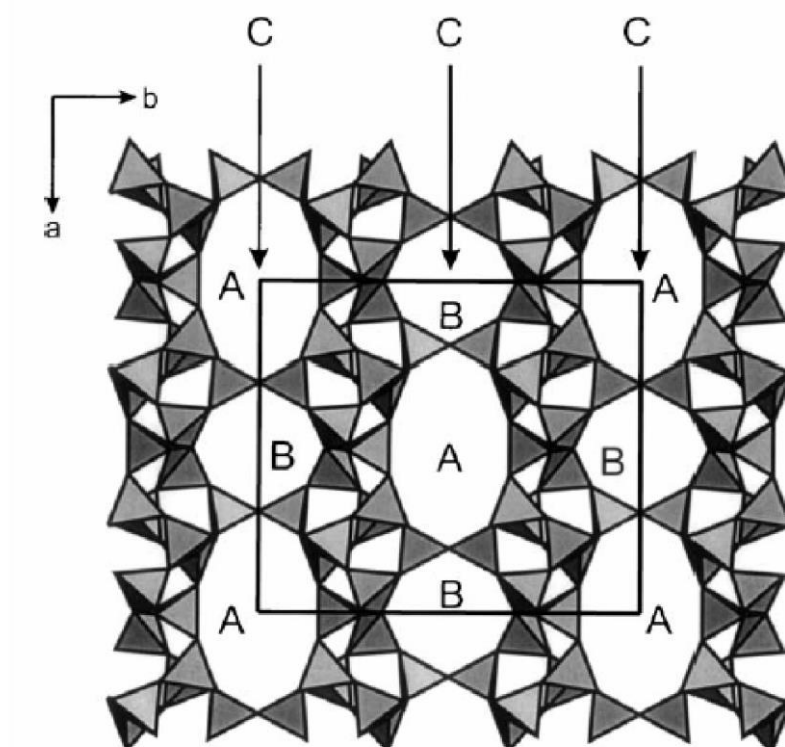


Рис. 1.1. Тетраедрична модель клиноптилоліту вздовж осі c
(десятичленні канали А та восьмичленні канали В)

Кристалічна ґратка клиноптилоліту утворена з пластин, що з'єднані атомами Оксигену, які розташовані в дзеркальних площинах та відмежовують пластини одну від одної [23,24]. Товщина пластин 0.9 нм, а ґратка має три відкриті канали. Канал А є десятичленним та має еліпсоїдну форму розміром 0.44×0.72 нм. Канал В є восьмичленним розміром 0.41×0.47 нм. Канали А і В є паралельними, їх під кутом 50° перетинає восьмичленний канал С розміром 0.40×0.55 нм (рис. 1.1-1.4). Даний опис вважається класичним і наводиться у багатьох публікаціях, в яких приведено опис структури клиноптилоліту [8,9,11,16,25-3

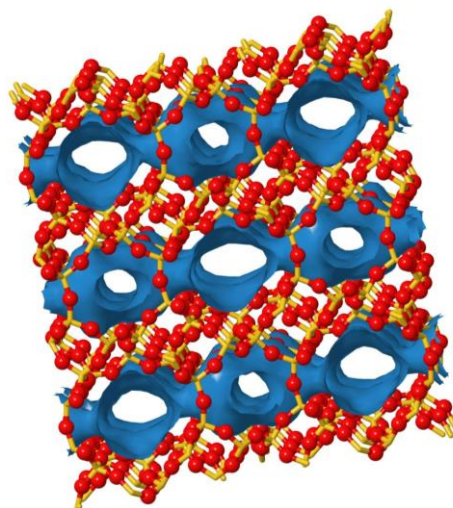


Рис. 1.2. Структура клиноптилоліту вздовж напрямку *ab* (001)

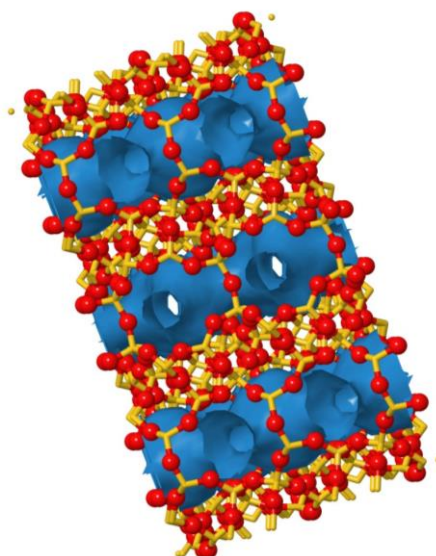


Рис. 1.3. Структура клиноптилоліту вздовж напрямку *bc* (100)

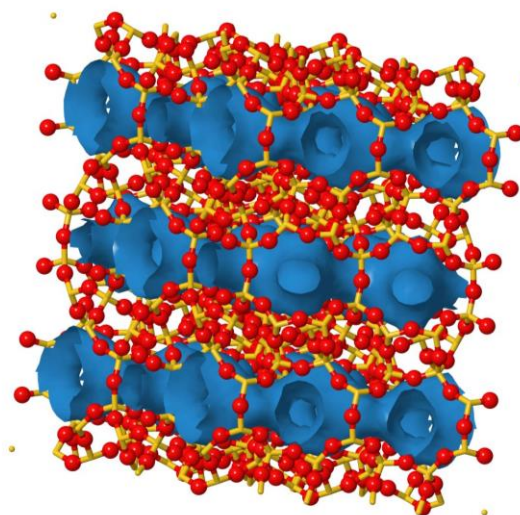


Рис. 1.4. Структура клиноптилоліту вздовж напрямку abc (111)

Обмінними іонами в Сокирницькому клиноптилоліті згідно [31] є переважно Натрій та Калій, співвідношення Si/Al в межах 3,8/4,1. Сингонія клиноптилоліту моноклінна з просторовою групою $C2/m$, параметрами кристалічної ґратки $a=17.62 \text{ \AA}$, $b=17.91 \text{ \AA}$, $c=7.9 \text{ \AA}$, $\beta=116.18^\circ$.

В залежності від родовища, співвідношення Si/Al та типу обмінних іонів, параметри ґратки можуть змінюватись [32,33]. Сумарний об'єм пор у клиноптилолітах становить біля 35%, площа поверхні досягає $10^5 \text{ м}^2/\text{г}$, густина – $2.11\text{-}2.20 \text{ г/см}^3$ [34], а ефективний діаметр пор складає 0.35 нм [8] до 0.44 нм [11].

1.1.3. Фазовий склад клиноптилоліту

Клиноптилолітові породи (туфи) містять 65-90% клиноптилоліту (в залежності від родовища) та домішки морденіту, гетиту, α -кварцу, глинистих мінералів, монтморилоніту та інші [20,35-37]. Теоретично розраховані результати РФА цеолітів різних родовищ та структурних типів представлено в [38]. Теоретична дифрактограма клиноптилоліту родовища Agoura, California (U.S.A), що має склад $[\text{Na}_{1.84}\text{K}_{1.76}\text{Mg}_{0.2}\text{Ca}_{1.24}(\text{H}_2\text{O})_{21.36}][\text{Si}_{29.84}\text{Al}_{6.16}\text{O}_{72}]$ представлена на Рис.1.5.

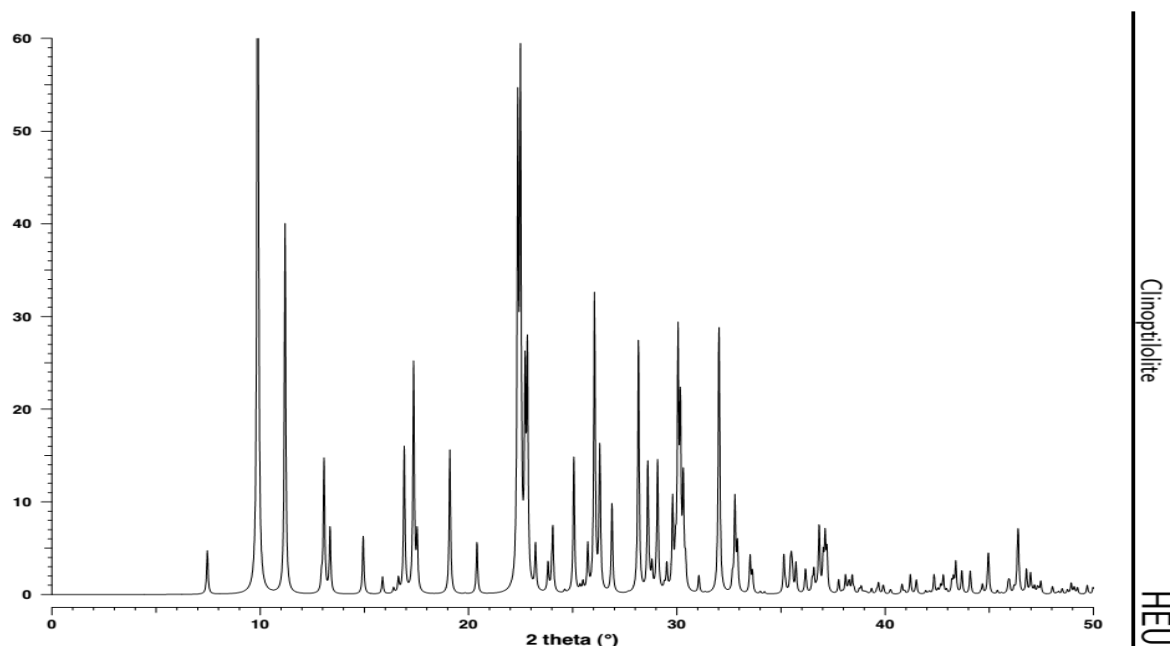


Рис. 1.5. Теоретична дифрактограма клиноптилоліту родовища Agoura, California, U.S.A [38]

Рентгеновазовим дослідженням цеолітів різних родовищ присвячені роботи [20, 39,40]. Згідно [19] для клиноптилоліту характерним є три базові рефлекси з високою інтенсивністю. Міжплощинні відстані базових рефлексів для Сокирницького природного клиноптилоліту (Z-0) та клиноптилолітів деяких інших родовищ представлено в табл. 1.1 [19].

Таблиця 1.1

Міжплощинні відстані (d, Å) базових рефлексів зразків клиноптилолітів різного походження

Клиноптилоліт	d, Å (I, %) базових рефлексів
Сокирниця, Україна	9.058 (90) – 3.98 (100) – 2.98 (80)
Agoura, California, USA	8.92 (100) – 3.96 (55) – 2.97 (80)
San Bornardino Country, USA	8.99 (85) – 3.91 (70) – 2.97 (100)

Значення базових рефлексів є близькими для клиноптилолітів різних родовищ, але вони дещо різняться в значеннях відносної інтенсивності, що може бути пов'язаним з деякими змінами в кристалічній ґратці. За параметрами цих

трьох базових рефлексів, як правило, характеризують зміни, що відбуваються у структурі кліноптилоліту під час його модифікації.

1.1.4. Морфологія кліноптилоліту

Морфологія природних кліноптилолітів описана в багатьох роботах [41-50]. Але електронно-мікроскопічні знімки різних дослідників, навіть тих, які досліджують кліноптилолітові туфи одного родовища часто сильно різняться. На думку авторів [43] це може бути пов'язано з використанням різних методик SEM-досліджень та методик одержання ілюстративного матеріалу. У наукових публікаціях у галузі хімічних наук морфологічні ознаки мінералів описують виходячи із зовнішнього вигляду кліноптилоліту. Зустрічаються назви лускатий, пластинчастий, листовий тощо, які визначають за співвідношенням розмірів кристалів по осям a , b і c . Зустрічаються наступні описи морфології в залежності від родовища кліноптилоліту: агреговані листові кристали [41], голчасті, пластичні, лезоподібні [47-50], кристали з пластичною текстурою [44,45], кристали з нерегулярною шорсткою поверхнею та пластинчастою структурою [41-43].

Слід зазначити, що кліноптилоліт за морфологічною структурою ділять на два типи: I тип – агреговані дрібнокристалічні частинки, що становлять основну масу матеріалу з середнім розміром 70-90 нм; II тип – називають пористим, у якому наявні добре огранені кристали з розмірами близько 100 нм. Для прикладу на Рис.1.6 представлені SEM-знімки кліноптилоліту з Туреччини за умов різного збільшення.

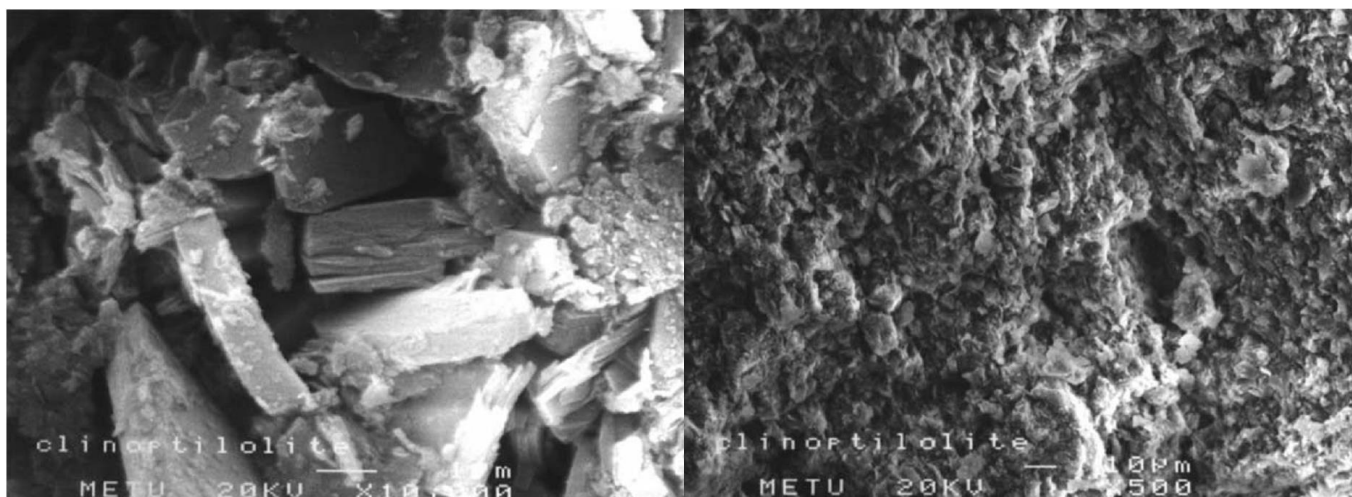


Рис.1.6. SEM-знімки клиноптилоліту з родовища Дьордес (Туреччина) [51]

Рис.1.7 демонструє, що кристали різного розміру мають призматичну форму та пластинчасто-призматичний вигляд. Саме такий вигляд згідно [31,43,52] має і Сокирницький клиноптилоліт, хоча у [52] наведено опис морфології, де клиноптилоліт має шорстку поверхню.

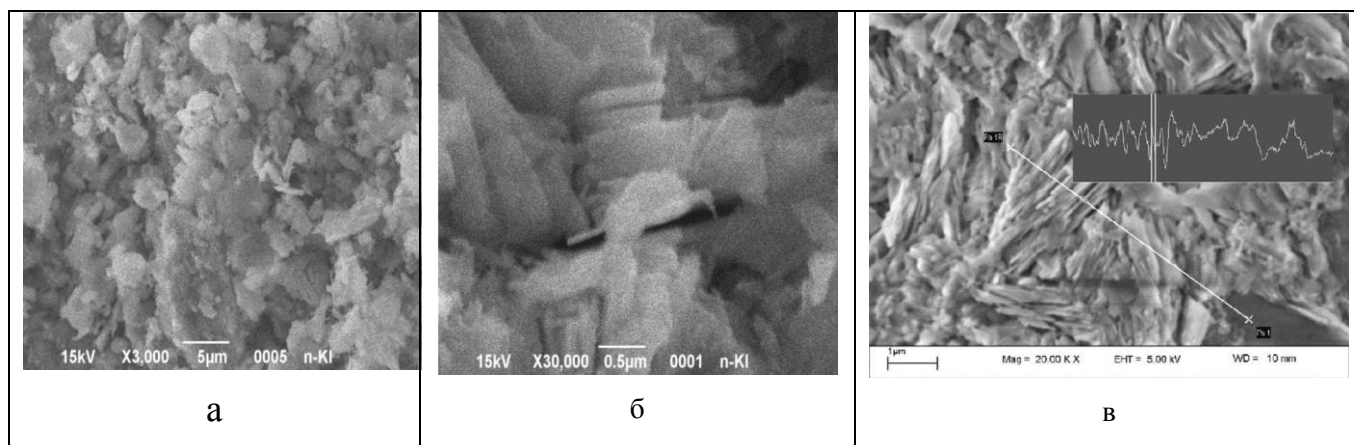


Рис. 1.7. SEM-знімки клиноптилоліту з родовища Сокирниця (Україна) при збільшенні $\times 3000$ (а), $\times 3000$ (б) [19], $\times 2000$ (в) [53]

Знімки необробленого Сокирницького клиноптилоліту, представлені на Рис.1.8, ще раз підтверджують думку авторів [43] щодо значного впливу на результат використання методик SEM-досліджень та методів візуалізації.

Для різних поліморфних форм неорганічних мінералів зміна морфології, зазвичай, призводить до зміни властивостей. Щодо клиноптилоліту, це показано в роботі [42] (Рис.1.8).

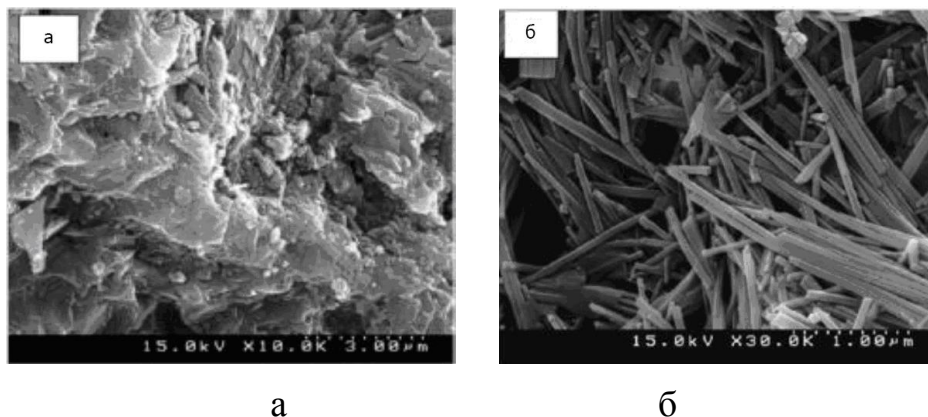


Рис.1.8. SEM-знімки клиноптилоліту пластинчастої (а) та стрижневої(б) структури [42]

Перехід пластинчастої структури до стрижневої призводить до підвищення каталітичної активності модифікованого клиноптилоліту в реакції знебарвлення стічних вод виробництва текстилю.

1.1.5. Термохімічні властивості

Термічна поведінка клиноптилоліту залежить від багатьох факторів: хімічного складу, взаємодії молекул води з алюмосилікатним каркасом. На термічну поведінку впливає також тип обмінних катіонів, їх розміщення у структурі, координація з молекулами H_2O і взаємодія з каркасним Оксигеном [20,25,36,54-63]. Дослідження клиноптилолітів різних родовищ (України, Куби, Мексики, Туреччини) методами термічного аналізу дозволило встановити, що процес дегідратації туфів проходить в три стадії [20,56-58]. Зменшення маси, що спостерігається при $t \sim 100^\circ C$, автори пов'язують з видаленням фізично адсорбованої води [20]. В області температур $140-300^\circ C$ дегідратація клиноптилоліту протікає з меншою швидкістю, що пояснюють виділенням

молекул води, які взаємодіють з обмінними катіонами і каркасними Al і Si. Зменшення маси сорбентів при нагріванні вище 300 °C відповідає видаленню останніх міцно зв'язаних молекул води. Втрати маси зразків при температурі, що перевищує 500°C, пов'язана з протіканням реакції дегідроксилювання. Автори роботи [32] також відзначають високу термічну стійкість клиноптилоліту, у порівнянні з гейландитом.

Сокирницький клиноптилоліт не зазнає суттєвих змін до 850°C. Згідно [64] відбувається тільки незначне стискання елементарної комірки з $\Delta d \approx 0,02$ нм. При нагріванні до 900°C структура цеоліту руйнується [31], хоча в роботі [20] відомості про це відсутні.

Кількість ендотермічних ефектів, якими супроводжується виділення води, залежить від родовища клиноптилоліту, але, зазвичай, спостерігається один ендоефект в області температур 100–130°C, який пов'язаний із втратою фізично адсорбованої води [20,34,36,60]. Дегідрування клиноптилоліту за рахунок дегідроксилювання поверхневих ОН-груп відбувається навіть за температур близьких до 600°C та може супроводжуватися незначним ендотермічним ефектом при ~500°C [60]. Екзотермічні ефекти на кривих ДТА спостерігаються не завжди і вказують на руйнування каркасу цеоліту, його аморфізацію чи утворення нових фаз [34]. Екзоефекти спостерігаються за температур вищих 800°C [20,36]. Втрати маси клиноптилолітовим туфом коливається, в залежності від родовища, в межах від 8 до 16 % [20,60,61].

Кислотна обробка знижує гідрофільність клиноптилоліту у зв'язку з його декатіонуванням та деалюмініванням [61,2], і призводить до зменшення вмісту води. Обробка природного клиноптилоліту Сокирницького родовища 3М розчином HCl протягом 30 хв призводить до зменшення вмісту води з 4.8% до 3.6% [19]. Для зразків клиноптилоліту родовища з Туреччини спостерігається загальна втрата маси води від 9.95% до 4.70 % [62].

1.1.6. Характеристики поверхні

Однією з характеристик адсорбентів та каталізаторів є величина питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$). Для природних цеолітів, що мають складну будову, доступність активних центрів поверхні для реагуючих молекул, а разом з цим сорбційна та каталітична активність може суттєво змінюватися зі змінами $S_{\text{пит}}$.

Найчастіше, при дослідженні цеолітів величину $S_{\text{пит}}$ автори визначають розрахунковим шляхом по ізотермам адсорбції азоту або парів води [28,63-69]. Як правило, $S_{\text{пит}}$ розраховують за рівнянням БЕТ, рідше за рівнянням Ленгмюра. Значення $S_{\text{пит}}$ за БЕТ є меншим у 1.5–2 рази, що свідчить про можливість утворення другого адсорбційного шару до того, як повністю сформувався перший [28,39,64,]. Дані, по дослідженням $S_{\text{пит}}$ часто є вельми суперечливими, можливо, через те, що їх отримано для природних клиноптилолітів різних родовищ і за різних умов. Так, зразки природного необробленого клиноптилоліту Z-0 з різних родовищ, розраховані по ізотермам адсорбції азоту, характеризуються невеликою питомою поверхнею (10-51 м²/г). У той же час, розрахунки за ізотермами адсорбції парів води [28], вказують на значно більшу питому поверхню близько 299 м²/г. Збільшення концентрації кислоти, взятої для обробки клиноптилоліту, призводить до зростання $S_{\text{пит}}$ [39,63-65,67,69] або на залежності $S_{\text{пит}}=f(C_{\text{кисл}})$ спостерігається максимум [28,29,70]. Причому, чим більшою є кратність обробки, тим при меншій концентрації кислоти спостерігається максимальне значення $S_{\text{пит}}$. У залежності від родовища, при різній концентрації кислоти спостерігається і максимальне значення $S_{\text{пит}}$. Для клиноптилоліту родовища Кушп (Словаччина) [29] максимум $S_{\text{пит}}$ спостерігається при $C_{\text{HCl}}=1$ моль/л, а для клиноптилоліту Mount Hector (США) [70] при $C_{\text{HCl}}=2$ моль/л.

Автори [21] відмічають, що зі збільшенням кратності обробки клиноптилоліту з трьох різних родовищ (Мексика) 0.5 М хлоридною кислотою величина $S_{\text{пит}}$ зростає, але по різному, в залежності від родовища.

У роботі [71] досліджено вплив природи кислоти (нітратної, хлоридної, ацетатної) на $S_{\text{пит}}$ клиноптилоліту. При невисоких концентраціях (0.1 – 1.0 моль/л)

ацетатна кислота не впливає на $S_{\text{пит}}$. Під дією нітратної кислоти питома площа поверхні збільшується. Найбільший вплив на величину $S_{\text{пит}}$ має хлоридна кислота, при дії якої $S_{\text{пит}}$ набуває максимального значення при $C_{\text{HCl}}=0.5$ моль/л.

Згідно [72] для природного клиноптилоліту Сокирницького родовища $S_{\text{пит}}=15.8$ м²/г (за N₂), а згідно [19] $S_{\text{пит}}=100.0$ м²/г (за H₂O).

Отже, кислотна та кислотно-термальна обробка в усіх випадках збільшує величину $S_{\text{пит}}$ у порівнянні з природним клиноптилолітом.

1.1.7. ІЧ-спектроскопія клиноптилолітів

ІЧ-спектроскопія є одним з надійних методів дослідження цеолітів, особливо при кислотному модифікуванні поверхні. Для природних цеолітів групи HEU, до якої відноситься клиноптилоліт, основними є чотири групи смуг (табл.1.2) [73].

Таблиця 1.2

Групи смуг у ІЧ-спектрах клиноптилоліту

№	Коливання груп атомів	ν , см ⁻¹
1	Валентні коливання всередині тетраедрів алюмінію і силіцію	400-1100
2	Валентні коливання ОН-групи молекул води	1590-1670 та 3400-3700
3	Зовнішні коливання тетраедрів	300-500 та 1100-1250
4	Поступально-обертальні коливання комірки і молекул води	200-700

ІЧ-дослідження клиноптилолітів та їх модифікованих форм приведені у роботах [65,69]. Значення частот для асиметричних валентних коливань ($\nu_{\text{ас}}$) для клиноптилолітів з різних родовищ є різними, що вказує на різний хімічний склад мінералу та різне співвідношення Si/Al. Але незалежно від родовища, у спектрах

зразків клиноптилоліту оброблених кислотою смуга асиметричних валентних коливань структурного фрагмента Si-O-Al зазнає високочастотного зсуву, що обумовлено деалюмініванням каркасу. Слід зазначити, що ступінь деалюмінівання клиноптилоліту зазвичай не корелює з високочастотним зсувом ν_{ac} . За даними [28] найбільший високочастотний зсув ($+\Delta\nu_{ac}$) у порівнянні з природним клиноптилолітом спостерігається при концентраціях C_{HCl} від 0.05 до 2.0 М HCl, а подальше збільшення концентрації кислоти призводить до зростання $\Delta\nu$.

Грунтовні дослідження впливу тривалості кислотної обробки клиноптилоліту на значення ν_{ac} відсутні, але згідно [93] кратність обробки кислотою має незначний вплив на значення ν_{ac} .

У роботі [19] для природного клиноптилоліту Сокирницького родовища смуга в області 4000-3000 cm^{-1} є складною: крім валентних коливань OH-групи в асоційованих молекулах води при 3437 cm^{-1} у високочастотній компоненті виявляються коливання місткової бренстедівської OH-групи у фрагменті клиноптилоліту Si-(OH)-Al при 3618 cm^{-1} . Смугою з максимумом 1633 cm^{-1} автори відносять до деформаційних коливань молекул H_2O . Широка смуга складної форми з високою інтенсивністю та максимумом при 1063 cm^{-1} і плечем при 1205 cm^{-1} відноситься до асиметричних валентних коливань зв'язків Si-O-Al. Коливання в області 800-400 cm^{-1} відповідають валентним симетричним коливанням структурних фрагментів Al-O-Al або Si-O-Si. Також, спостерігається смуга слабкої інтенсивності з максимумом при 1384 cm^{-1} , яка відноситься до коливань карбонатної групи. Дані результати добре узгоджуються з даними [73].

1.1.8. Способи та механізми модифікації цеолітів

Способи модифікації клиноптилоліту поділяють на три групи:

- 1) модифікація хімічними методами;
- 2) модифікація фізичними методами;

3) модифікація комбінованими методами.

Методи хімічної модифікації клиноптилоліту базуються на його взаємодії з різними кислотами та лугами, тобто на іонному обміні [8,12,29,62]. До хімічних методів відносять також обробку клиноптилоліту солями металів [74-76]. Найпоширенішим фізичним методом є термічний [17,29]. До фізичних відносять також обробку парою [8,62]. В останні роки з'явилися нові методи, які також можна віднести до фізичних: обробка клиноптилоліту у плазмовому реакторі киснем [77], обробка – у плазмі тліючого розряду [78]. Дані методи автори відносять до «сухих», оскільки вони не потребують використання розчинника.

Найчастіше використовують комбіновані методи, у яких поєднують хімічні та фізичні методи обробки. Наприклад, кислотна обробка з послідовним прожарюванням [79,80]. Для досягнення необхідного співвідношення Si/Al автори [41] пропонують комбінований метод: кислотна обробка (для видалення Al з каркасу) та обробка розчином лугу (для видалення Si з каркасу). У кожній групі методів існує багато варіантів та умов модифікації, але більшість робіт спрямовані на дослідження впливу різних факторів (хімічних та фізичних) на структуру та фізико-хімічні властивості клиноптилоліту.

Цеоліти, як типові катіонообмінники, легко піддаються іонному обміну. Однак, внаслідок нестійкості кристалічних ґраток цеолітів у кислих середовищах Н-форми цеолітів не можуть бути одержані шляхом простої обробки цеолітів розчином кислоти. Обробкою кислотами можуть бути одержані Н-форми тільки найбільш високосилікатних та кислотостійких цеолітів. У інших випадках Н-форми одержують більш складними методами.

При дії кислот клиноптилоліт зазнає наступних змін:

- 1) очищення матеріалу від домішок;
- 2) іонний обмін між катіонним комплексом клиноптилоліту та іоном H_3O^+ ;
- 3) деалюмінівання, яке викликає структурну модифікацію клиноптилоліту [81,82].

Вперше дослідження деалюмінівання клиноптилоліту провели Баррер і Маккі [70], і з того часу уявлення про механізм деалюмінівання майже не

змінилися [4,8,11]. Процесам деалюмінівання та декатіонування присвячено роботи [39,71,82-84]. Ці процеси згідно [81] проходять за схемою (Рис.1.9):

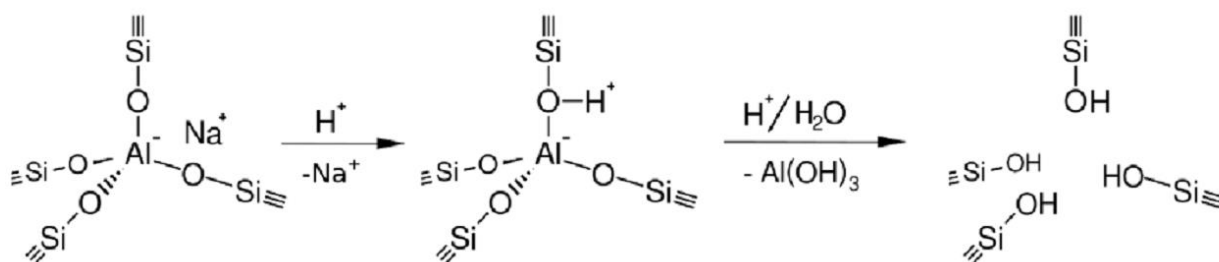


Рис. 1.9. Перетворення клиноптилоліту в розчині сильної кислоти

Спочатку обмінні катіони заміщуються на іони гідроксонію з утворенням Н-форми. Із збільшенням часу контактування проходить утворення кластерів $[\equiv\text{Si}-\text{OH}]_4$, а у каналах цеоліту утворюється полімерний гель $\text{Al}(\text{OH})_3$, який під дією кислоти розчиняється з утворенням Al^{3+} . Іони Al^{3+} залишають канали клиноптилоліту і до кристалічної ґратки не повертаються [82]. Згідно [82,83] з каркасу вилучається тетраедричний Al у положенні T2, внаслідок чого виникає вакансія (Рис. 1.10). При ступенях деалюмінівання до 50% клиноптилоліт не втрачає своєї кристалічності. Порядок та ступінь вилучення обмінних катіонів та Al є приблизно однаковим. Елементи можна розташувати у ряд, який має кореляцію зі зменшенням міцності зв'язків цих елементів у структурі клиноптилоліту ($\text{Si} > \text{Al} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Na}$) [84].

Взаємодія обмінних катіонів з молекулами адсорбтиву визначається міцністю зв'язку катіона з кристалічною ґраткою клиноптилоліту: чим слабшим є цей зв'язок, тим енергійнішою є взаємодія [85]. Обробка кислотами призводить до найбільш суттєвої зміни властивостей клиноптилоліту.

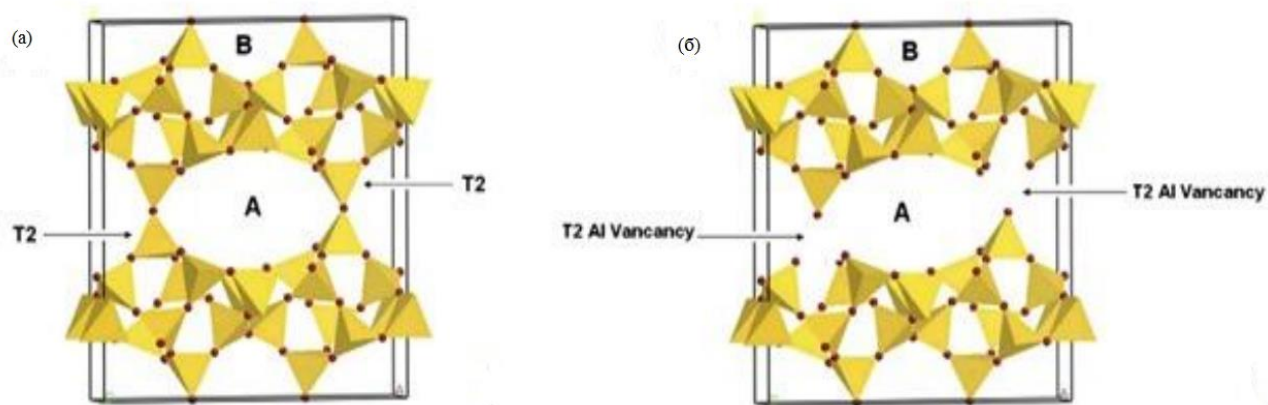


Рис. 1.10. Канал А клиноптилоліту: Al в тетраедричній позиції T2 (а)
і вакансія у позиції T2 (б) [39]

Для одержання Н-форм клиноптилоліту без руйнування каркасу запропоновано багато методів.

Баррер використовував для одержання Н-форм цеолітів іоноситовий ефект, пов'язаний з недоступністю для великих за розмірами катіонів і аніонів внутрішньокристалічних порожнин деяких цеолітів. У таких випадках кристал діє як напівпроникна мембрана.

Іншим способом одержання цеолітів у Н-формі, який базується на іоноситовому ефекті, є обробка газоподібним HCl. Так як діаметр Cl^- у HCl складає близько 3.6 Å, а входи через шестичленні оксигенові кільця у ґратку содаліту мають вільний діаметр близько 2.2 Å, іони Cl^- у цьому випадку не могли проникати усередину кристалів.

Поширеним є спосіб одержання Н-форм цеолітів через їх NH_4 -форми шляхом термічного розкладу іона NH_4^+ . При розкладі іон NH_4^+ разом з молекулою NH_3 утвориться протон, що забезпечує збереження електронейтральності ґратки цеоліту. Цим способом можна одержати Н-форми цеолітів з великим вмістом Гідрогену при збереженні кристалічної структури, але це можливо тільки для висококремнистих цеолітів. Нагрівання амонієвих цеолітів з малим відносним вмістом SiO_2 разом з виділенням NH_3 призводить до часткової аморфізації структури їхніх каркасів. Однак, перевагою цього методу є збереження

незмінності хімічного складу каркасу цеолітів в отриманих Н-формах (збереження сталості відношення Si : Al).

Цеоліти, як солі сильних основ і порівняно слабких алюмосилікатних кислот, легко піддаються гідролізу. При одержанні Н-форм цеолітів шляхом гідролізу потрібно, як і при одержанні методом термічного розкладу іону NH_4^+ , враховувати можливу аморфізацію структури кристалів при великих ступенях заміщення. Більш стабільними, у цьому випадку, є високосилікатні цеоліти [2,7,70].

1.1.9. Застосування клиноптилоліту

Завдяки здатності до іонного обміну, розвиненій внутрішній поверхні та простоті модифікації, клиноптилоліти, як і багато інших цеолітів, знайшли широке застосування в різних галузях народного господарства: для захисту об'єктів довкілля, для виготовлення будівельних матеріалів, у каталізі, фармації, сільському господарстві тощо. Завдяки здатності до іонного обміну та розвиненій внутрішній поверхні клиноптилоліт застосовують для сорбції іонів металів [21,37,40,71,86-91] та невеликих за розмірами молекул [92-95], як каталізатори чи їх носії [76,96-99].

Клиноптилоліт використовують для осушування газів за рахунок їх здатності адсорбувати молекули води [93]. Висока кислотостійкість клиноптилоліту дозволяє використовувати його у агресивних середовищах. Так, у роботі [100] розглянуто можливість адсорбції іонів Pb^{2+} з ортофосфатної кислоти. Завдяки сорбційним властивостям, клиноптилоліт використовують для концентрування іонів металів з водних розчинів [101-103].

Використання клиноптилоліту для захисту об'єктів довкілля полягає, як правило, у вилученні іонів важких металів та NH_4^+ із водних об'єктів у процесах водопідготовки [90,104]. Крім того, клиноптилоліт проявив себе як добрий адсорбент при адсорбції радіоактивних елементів Cs, Sr тощо [105,106].

Використання клиноптилоліту при виготовленні будівельних матеріалів базується на здатності цеоліту утримувати або віддавати воду, а найбільше використання він знайшов як добавка до бетонів [107,108].

Цеоліти використовують і для покращення якості ґрунтів. Згідно [109] внесення клиноптилоліту у ґрунт покращує його фізичні та агрохімічні властивості, призводить до імобілізації важких металів [110], але згідно [111] теорія та застосування методу відновлення ґрунтів за допомогою цеолітів є недостатньо вивченою та не зрозумілою.

1.2. Важкі метали

1.2.1. Характеристика важких металів як забруднювачів об'єктів довкілля

Важкими металами вважають метали з густиною більше 8 г/см³ (класифікація Н. Реймерса). Таким чином, до важких металів відносяться Cu, Pb, Zn, Cd, Ni та інші. Іони металів у тій чи іншій кількості завжди присутні у природних водах. У залежності від умов (рН, редокс потенціалу, наявності компонентів здатних до утворення комплексів) ВМ знаходяться у водах у різних ступенях окиснення і можуть входити до складу неорганічних і металоорганічних сполук. Крім того, сполуки ВМ можуть бути у різних ступенях дисперсності (істинно розчинними, колоїдно-, грубодисперсними).

Сполуки металів у формі істинних розчинів є досить різноманітними, що пов'язано з гідролізом та комплексоутворенням. Багато ВМ утворюють досить стабільні комплекси з органічними лігандами, які є однією з найважливіших форм міграції елементів у природних водах. Більшість комплексів з органічними лігандами є хелатними та стійкими. Комплекси, які утворюються ґрунтовими кислотами із солями ВМ, відносно добре розчинні в умовах нейтрального та слабкокислого і слабколужного середовищ. Тому такі комплексні сполуки здатні мігрувати по водоносних горизонтах та водних об'єктах на значні відстані. Концентрація металів у природних водах регулюється багатьма факторами:

реакційна здатність, біологічна доступність, Тому крім валового вмісту необхідно знати форми у яких перебуває метал у водах.

Перехід металів у водному об'єкті у форму комплексної сполуки має такі наслідки:

- 1) можливе збільшення загальної концентрації іонів ВМ обумовлене переходом їх у розчин з донних відкладів;
- 2) зміна мембранної проникненості металів (проникність комплексних сполук та гідратованих іонів різна);
- 3) утворення комплексних сполук завжди впливає на токсичність.

За рівних умов хімічний елемент залежно від його електронної будови буде мати різні властивості, оскільки різними будуть іонні радіуси та ступені окиснення. Міграційна здатність хімічних елементів обернено пропорційна радіусу іона, тобто чим менший радіус іона хімічного елемента, тим такий іон буде рухливішим. Міграційна здатність визначається також іонним потенціалом елемента. Іонний потенціал (π_i) – це відношення його валентності до радіуса іона. Отже, чим більшим є заряд (валентність) іона і чим меншим є його радіус, тим більшою буде величина π_i [112-114].

У водних розчинах, за відсутності сторонніх компонентів, метали знаходяться у вигляді іонів, точніше їх аквакомплексів $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_x]^{n+}$ (у такому стані вони є найбільш токсичними). При зміні рН у лужну область можливим є утворення оксо- та гідрокси- комплексів металів [114-115].

Велика частина ВМ, що надійшли на поверхню ґрунту, закріплюється в верхніх гумусових горизонтах. ВМ сорбуються на поверхні ґрунтових частинок, зв'язуються з органічною речовиною ґрунту, акумулюються в гідроксидах, входять до складу кристалічних ґраток глинистих мінералів, утворюють нові мінерали в результаті ізоморфного заміщення, знаходяться у поровому розчині у вигляді іонів і газоподібному стані в ґрунтовому повітрі, є складовою частиною ґрунтової біоти [114-115].

Значна кількість ВМ у ґрунті зв'язана з гумусними речовинами, які прийнято поділяють на три основні групи: фульвокислоти, гумінові кислоти та

гуміни. Фульвати всіх катіонів розчинні у воді (на відміну від гуматів), тому легко мігрують по профілю, вимиваються з ґрунту (підзолисті ґрунти). Для гуматів і фульватів характерною є здатність до реакцій іонного обміну з іншими катіонами, завдяки цьому формується фізико-хімічна обмінна здатність ґрунтів [116-117].

1.2.2. Токсикологічна характеристика важких металів

Купрум може потрапляти в організм людини при використанні посуду з металічної міді. Всмоктування сполук Купруму із шлунку в кров проходить повільно. Після всмоктування в кров вони діють на капіляри, викликають гемоліз, ураження нирок і печінки. При попаданні концентрованого розчину в очі, у вигляді крапель, може розвинути кон'юнктивіт і наступити пошкодження рогівки [118-120].

Хронічний вплив Кадмію на організм людини призводить до порушень функції нирок, легень, а також розвитку анемії, тощо. Є дані про участь Кадмію у розвитку захворювань серцево-судинної системи та його канцерогенності. Найбільш важкою формою хронічного отруєння сполуками Кадмію є хвороба «Ітай-ітай», яка супроводжується деформацією скелета, припиненням росту, болями в м'язах та попереку, качиною ходою. Кадмій може також викликати порушення функцій підшлункової залози, шлунково-кишкового тракту, дисфункцію нирок та ін. Так як Кадмій порівняно легко засвоюється з їжею та водою і проникає в різні органи та тканини організму, він здатний накопичуватись в організмі теплокровних. Токсична дія Кадмію починає проявлятися при дуже низьких концентраціях. Проявом отруєння Кадмієм є порушення процесів засвоєння амінокислот, Фосфору і Кальцію, тощо. Навіть при припиненні дії Кадмію на організм, пошкодження нирок, викликані його дією є незворотними, що може призводити до зміни мінерального складу кісток .

Плюмбум несе небезпеку для людей різного віку, особливо для дітей та вагітних. Наслідки накопичення Плюмбуму пов'язані зі здатністю викликати передчасні пологи у жінок, знижувати вагу дітей при народженні, гальмувати

розумовий і фізичний розвиток. Тривала дія сполук Плюмбуму може призводити до анемії через його здатність гальмувати продукування гемоглобіну, м'язової слабкості, гіперактивності, агресивної поведінки. У дорослих Плюмбум може стимулювати гіпертонію і викликати погіршення слуху [118-120].

У багатьох країнах світу існує проблема надлишкового вмісту Феруму у водах, що призводить не тільки до естетичного дискомфорту при використанні таких вод (іржа), але і загрожує здоров'ю населення. Адже надлишок Феруму не менш небезпечний, ніж його дефіцит [122,123]. При надлишку Феруму можуть виникати різні порушення функцій організму: хвороби центральної нервової системи, атеросклероз, ішемічна хвороба серця та її ускладнення. Надлишок Феруму прискорює розвиток хвороб Паркінсона й Альцгеймера, оскільки Ферум накопичується в структурах, які й уражаються при зазначених хворобах. Деякі методики лікування хвороб Паркінсона й Альцгеймера базуються на виведенні Феруму з організму [124].

Кадмій і Плюмбум відносять до високонебезпечних токсикантів, а Купрум та Ферум до токсикантів помірної токсичності. Їх ГДК наведено у таблиці 1.3.

Таблиця 1.3

ГДК деяких металів у воді та ґрунті [118,121].

Метал	Вода		Ґрунт	
	ГДК, мг/л		ГДК, мг/кг	
	Господарсько-питтєве та культурно-побутове	Рибого-сподарське	Валовий вміст	Рухомі форми
Cu	0.1-0.5	0.001-0.01	100	3
Pb	0.03-0.1	0.03-0.1	30	2
Cd	0.01	0.005	3	0.7
Fe	0.3	0.1	—	—

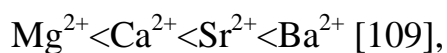
Токсична дія більшості металів пов'язана з впливом на проникненість біологічних мембран та зв'язуванням з SH-групами білків та ферментів, що призводить до порушення їх функцій [116].

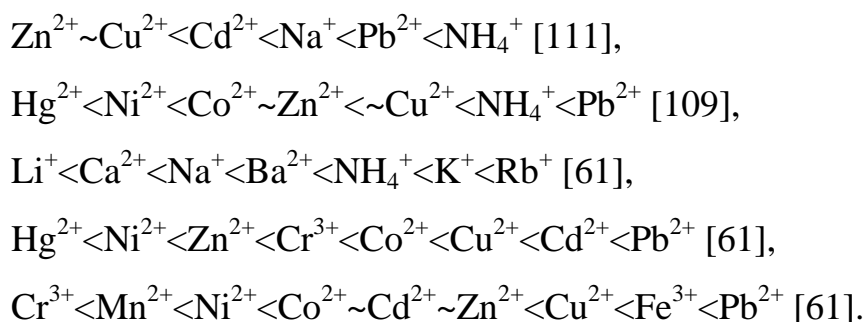
1.2.3. Адсорбція важких металів клиноптилолітом та його модифікованими формами

Природний клиноптилоліт Сокирницького родовища та його модифіковані форми є хорошими сорбентами по відношенню до іонів амонію NH_4^+ [83, 131], радіонуклідів Цезію (Cs), Стронцію (Sr) [105, 106], важких металів Меркурію (Hg), Хрому (Cr), Ніколу (Ni), Плюмбуму (Pb), Феруму (Fe), Купруму (Cu), Цинку (Zn), Кобальту (Co), Кадмію (Cd), Мангану (Mn), рідкоземельних елементів Тербію (Tb), Європію (Eu), фенолів і пестицидів [18,37,40,44,45,71,86-91,125-130]. Є дослідження присвячені сорбції іонів металів при їх сумісній присутності у розчині [90,91]. Величина адсорбції цих речовин складає 2 і більше мг/г адсорбенту, що дає можливість очистити воду від забруднювачів до нормативних величин.

Вивчення властивостей клиноптилолітів, в тому числі і сорбційних, розв'язує крім практичних аспектів і ряд теоретичних питань: механізм сорбції, селективність сорбції, розташування іонів металів в каналах клиноптилоліту [9,12,34,94,132-135]. Серед властивостей сорбентів чи не найголовнішою є їх вибірковість (селективність) відносно певних іонів чи типів іонів. Селективність залежить від ряду факторів: заряду і розміру іона, структури сорбенту, розміру вхідних вікон, розподілу місць локалізації катіонів у клиноптилоліті [8,12,15]. Максимальна величина сорбції, наведена різними авторами для одного й того ж металу, часто різниться, оскільки даний показник залежить як від типу клиноптилоліту так і від вихідної концентрації металу у розчині.

Для природних клиноптилолітів різних родовищ ряди селективності у порядку зростання мають вигляд:





Серед однозарядних іонів першої групи завжди найбільшу спорідненість до клиноптилоліту має іон з більшим порядковим номером [61,108]. Для другої групи періодичної системи спостерігається аналогічна залежність [109]. Серед двозарядних іонів найбільшу спорідненість до клиноптилоліту мають Ba^{2+} і Pb^{2+} . Положення Купруму у рядах селективності змінюється, але у більшості випадків, на клиноптилолітах різних родовищ можливим є як ряд де $\text{Cu}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$, так і $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$.

1.2.4. Зв'язок та локалізація металів у клиноптилоліті

Одним з факторів, що визначає стан катіонів, в якому вони закріплюються в цеолітному каркасі, є умови іонного обміну. Якщо обмін проводиться в умовах, що виключають гідроліз солей ВМ ($\text{pH} < 5$ або > 9.5), то після термообробки при малих ступенях обміну (більше 2%) катіони існують у вигляді асоціатів зі слабкою обмінною взаємодією, яка здійснюється, ймовірно, через іони Оксигену цеолітового каркасу [136, 137]. Якщо при іонному обміні можливе утворення частково гідролізованих форм катіонів – основних солей, їх полімерів або гідроксоструктур, то в цьому випадку можлива взаємодія ВМ у вигляді складного катіона, а після термообробки в складі асоціатів катіонів, зв'язаних між собою іонами Оксигену, що не належать цеолітному каркасу [138, 139]. І, нарешті, якщо іонний обмін проводять в умовах повного гідролізу, то на цеолітах утворюється фаза високодисперсного оксиду відповідного металу.

За даними [140] для Купруму в дегідратованих цеолітах зв'язок катіонів з атомами Оксигену є переважно іонним. Взаємодія є достатньо міцною, так як

призводить до подовження Si–O і Al–O зв'язків в каркасі цеоліту порівняно з довжиною цих зв'язків в цеолітах, які не містять катіонів ВМ [141].

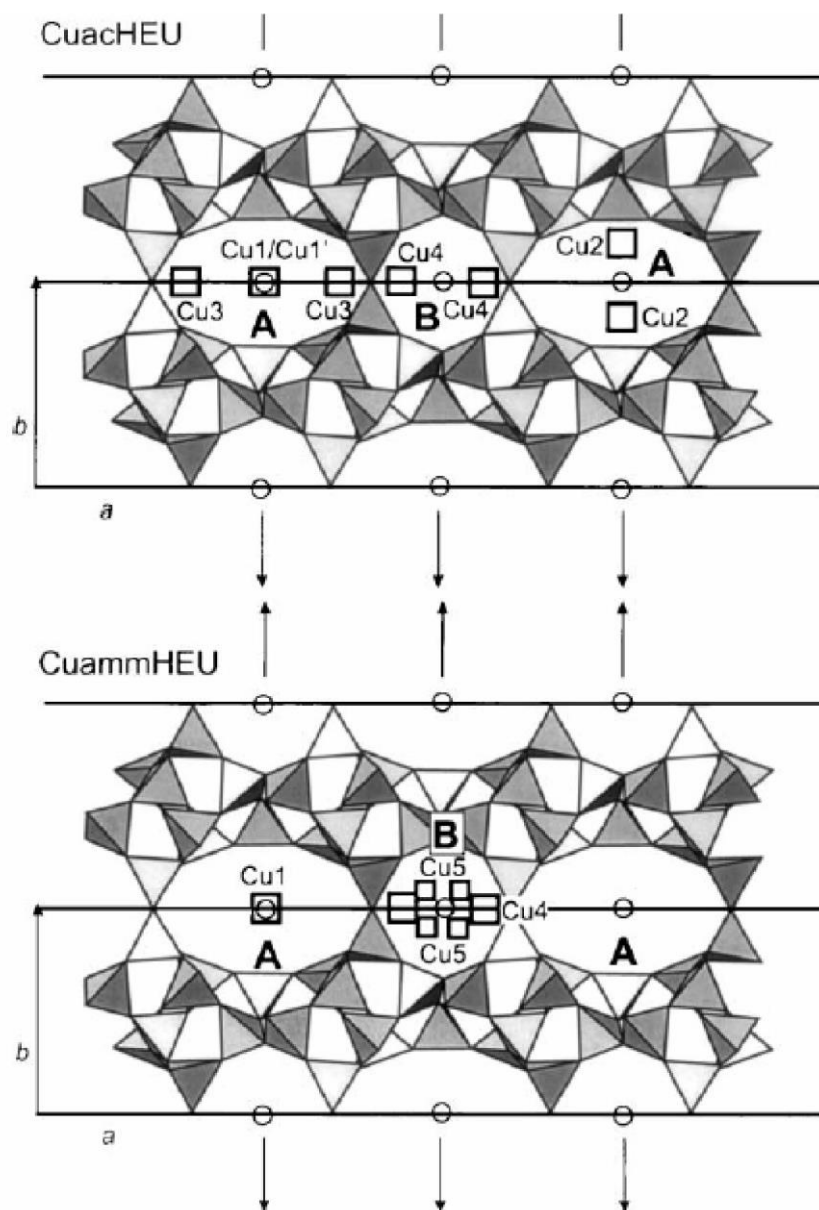


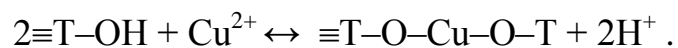
Рис. 1.11. Локалізація Cu^{2+} в структурі клиноптилоліту [25].

У літературі майже відсутні дані про місця локалізації іонів ВМ у клиноптилоліті. Обмін іонів Купруму на натрієвій формі клиноптилоліту [110] при кімнатній температурі протягом семи днів, вказує на неможливість повного обміну, але дані рентгенівського аналізу підтвердили локалізацію $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ комплексу в центрі каналів А аналогічно Mg^{2+} і Mn^{2+} в гейландиті [143]. При вивченні клиноптилоліту з катіонами Купруму виявлено, що більшість іонів

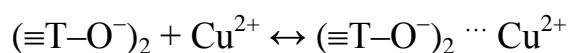
знаходяться у каналах А (45%, октаедричний комплекс) та В (43%, плоскоквдратний комплекс) (Рис. 1.11). У каналах С Купрум відсутній. Крім того встановлено, що під час дегідратації даного клиноптилоліту (250–400 °С) відбувається міграція іонів Купруму у канал С. Даний процес є зворотним і при адсорбції води іони Купруму повертаються в канали А і В [25, 44].

Поглинання іонів ВМ може відбуватися за двома механізмами. Іонообмінний механізм, полягає у обміні іонів, які знаходяться у порах кристалічної ґратки клиноптилоліту на іони з розчинів. Іншим механізмом є хемосорбція. При хемосорбції утворюються стійкі внутрішньо- та зовнішньосферні комплекси, а іони металів утворюють хімічні зв'язки з функціональними групами каркасу клиноптилоліту [142, 144]. Хімізм процесів можна зобразити схемами:

Внутрішньосферні



Зовнішньосферні (електростатична взаємодія)



Як правило, при сорбції іонів металів одночасно існують обидва типи комплексів, співвідношення між якими можна визначити дослідженням десорбції металів.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Методика дослідження адсорбції іонів важких металів

Процес адсорбції іонів ВМ на досліджуваних зразках вивчали в статичних та, у деяких випадках, динамічних умовах.

Статичні умови: сорбент певної маси (зазвичай 5 г) заливали вихідним розчином з певною концентрацією металу, та певним об'ємом (зазвичай 100 мл) і витримували при кімнатній температурі протягом певних проміжків часу від 5 хв до 2 діб. Після відокремлення розчину від цеоліту визначали залишкову концентрацію іонів металу у розчині.

Динамічні умови: 1–3 л розчину пропускали крізь досліджуваний зразок клиноптилоліту певної маси. Рух рідини забезпечували циркуляційним насосом (Рис. 2.1).

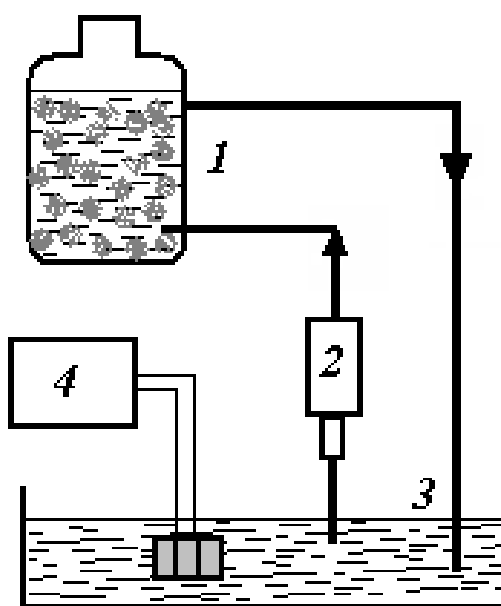


Рис.2.1. Схема установки для дослідження в динамічних умовах:

1- термостат, 2- насос, 3- фільтр, 4- аналізатор

Даний фільтр має об'єм приблизно 1 л, внутрішній діаметр 85 мм, висоту 220 мм. Він заповнюється клиноптилолітом певної маси з діаметром зерен 2–

3 мм. Розчин об'ємом 3 л, що містить іони ВМ, заливають в термостат 1. За допомогою циркуляційного насосу 2 цей розчин циркулює зі швидкістю 1 л/хв через шар адсорбенту у фільтрі.

Через певні проміжки часу з термостату відбираються проби розчину для визначення залишкової концентрації іонів ВМ.

Величину адсорбції розраховували за формулою:

$$\alpha = \frac{c_0 - c_t}{m} \cdot V \quad (2.1.),$$

де α – величина адсорбції іонів металу, мг/г;

c_0 – вихідна концентрація розчину, мг/мл;

c_t – концентрація в даний момент часу, мг/мл;

V – об'єм розчину, який заливали до проби, мл;

m – маса сорбенту, г.

2.2. Рентгенівські методи дослідження

Рентгенівські методи досліджень використовуються для одержання відомостей про структуру та динаміку кристалічної ґратки твердих тіл, визначення вмісту окремих складових у сумішах. [145].

Існують рентгенофазовий (РФА) та рентгеноструктурний (РСА) методи аналізу, які дозволяють встановити: кількість фаз в системі, хімічний склад, сингонію, вид симетрії, будову елементарних комірок, тип реальної структури та ступінь упорядкованості.

Рентгенівські методи базуються на тому, що кожна індивідуальна кристалічна речовина (фаза) характеризується індивідуальним унікальним набором віддалей (d) та відносних інтенсивностей рефлексів (I/I_0). При використанні монохроматичного рентгенівського випромінювання довжиною хвилі λ кожній міжплощинній віддалі d в кристалічній ґратці речовини відповідає свій кут дифракційного розсіювання θ . Розрахунок міжплощинних відстаней проводять з використанням формули Вульфа-Брегга:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2.2.),$$

де d – міжплощинна відстань, n – порядок відбивання, λ – довжина хвилі, θ – кут відбивання.

Рентгенівські дослідження проводили з використанням порошкових дифрактометрів ДРОН 4-07 (Cu K $_{\alpha}$ -випромінювання з Ni-фільтром, крок 0.02°, витримка 0.5 с) та STOE STADI/P (Mo K $_{\alpha}$ -випромінювання, крок 0.015°, витримка 10 с). Підготовка зразків для дослідження методом здійснювалась відповідно до методики [146].

Розрахунок параметрів елементарних комірок для досліджуваних зразків, уточнення кристалічної структури проводили за допомогою програмних комплексів UnitCell [147], представлення дифрактограм – PowderCell 2.3 [148], візуалізацію – Diamond-2 та Westa-3 [149].

2.3. ІЧ-спектроскопія

Метод ІЧ-спектроскопії є одним з найбільш інформативних для дослідження деяких властивостей цеолітів. З 70-х років минулого сторіччя і до теперішнього часу даний метод є найбільш інформативним з точки зору дослідження кислотних властивостей цеолітів [150].

Надзвичайна чутливість спектру кристалічного каркасу до структурних змін дозволяє використовувати ІЧ-спектроскопію для одержання інформації про локалізацію та міграцію катіонів у цеолітах та взаємозв'язаних з ними деформаціях кристалічної ґратки.

Для ІЧ-спектральних досліджень зразки таблетували шляхом пресування високодисперсного порошка цеоліту, напиленого на поверхню полірованого плоскопаралельного пуансона. Товщина таблеток варіювалася від 0.8 до 2 мг/см², що дозволяло отримувати спектри хорошої якості у всьому спектральному діапазоні. Таблетки пресувалися під тиском 15 МПа. Приготування зразків таким чином давало можливість отримувати інформативні спектри в області 4000–

400 cm^{-1} , що дозволяло спостерігати одночасно зміни поверхневого покриття та зміни в області коливань кристалічної ґратки. ІЧ-спектри реєстрували за допомогою спектрометра з Фур'є-перетворенням «Spectrum One» фірми Perkin Elmer.

2.4. Скануюча електронна мікроскопія

Скануюча електронна мікроскопія (SEM, SEM) – універсальний метод для вивчення і аналізу мікроструктурних характеристик твердих тіл [151].

SEM дозволяє одержувати зображення з високою роздільною здатністю з великими збільшеннями, дозволяє дослідити особливості поверхні досліджуваного об'єкта. Метод базується на скануванні пучком електронів поверхні об'єкта. При взаємодії електронів в поверхню об'єкта, відбувається генерація сигналів реєстрація яких формує зображення та дає інформацію про хімічний склад об'єкта.

У залежності від механізму реєстрації сигналу виділяють режими роботи SEM: за відбитими електронами, за вторинними електронами, режим рентгеноспектрального аналізу, тощо.

Пружно-відбиті електрони (backscattered) – пучок електронів, який «відбивається» від атомів при взаємодії з твердим тілом. На одержаних зображеннях представлений розподіл хімічних фаз в об'єкті.

Вторинні електрони (secondary electrons) виділяються з атомів, які розташовані у верхньому шарі об'єкта та генерують 2D зображення поверхні.

При взаємодії пучка електронів з атомами досліджуваного об'єкта відбуваються переходи електронів в оболонках атомів, які супроводжуються рентгенівськими випромінюваннями. Енергетичний дисперсійний спектр (EDX) рентгенівських променів містить інформацію про хімічний склад поверхні об'єкта [152-155]. Даний метод забезпечує експресний якісний та кількісний аналіз елементного складу поверхні об'єкта глибиною 1-2 мкм. EDX-спектри

використовують також для формування карт, які показують елементний розподіл по поверхні об'єкта.

Дослідження SEM/EDX було реалізовано на скануючому електронному мікроскопі Vega3 SEM з EDX детектором Oxford Instruments.

2.5. Рентгенофлуоресцентний аналіз

Рентгенофлуоресцентний аналіз відноситься до сучасних неруйнівних методів дослідження речовин з метою визначення їх елементного складу.

Метод рентгенофлуоресцентного аналізу заснований на залежності інтенсивності рентгенівської флуоресценції від концентрації елемента в зразку. При опроміненні зразка потужним потоком випромінювання рентгенівської трубки виникає характеристичне флуоресцентне випромінювання атомів, яке пропорційно їх концентрації в зразку [156,157].

Рентгенофлуоресцентний скринінг вмісту Алюмінію, Силіцію, Феруму та Купруму проводили на Niton™ XL3t XRF Analyzer. Рентгено-флуоресцентне дослідження природного клиноптилоліту проводили за допомогою рентгено-флюориметра Expert2.

2.6. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС, XPS) використовувався для дослідження елементного складу, особливостей хімічного зв'язку та електронної структури клиноптилоліту.

В процесі опромінювання поверхні досліджуваного взірця фотонами баланс енергії описується рівнянням Ейнштейна [158,159]:

$$E_{kin} = h\nu - E_{ze} \quad (2.3.),$$

де E_{kin} – кінетична енергія електронів, що вилітають з молекули під дією фотона з енергією $h\nu$, E_{ze} – енергія зв'язку електронів.

Визначивши експериментально кінетичну енергію емітованих електронів та знаючи енергію первинного випромінювання $h\nu$ можна знайти енергію зв'язку електрона в атомі.

РФС-спектри отримували на приладі UHV-Analysis-System виробництва SPECS Surface Nano Analysis Company (Німеччина). Спектри збуджували за допомогою Mg K_{α} -випромінювання ($h\nu=1253.6$ eV) та реєстрували при постійному затримуючому потенціалі 40 eV.

2.7. Спектроскопія комбінаційного розсіювання

Метод спектроскопії комбінаційного розсіювання світла (КРС або Раман-спектроскопія) використовується для ефективного проведення хімічного аналізу, вивчення складу і будови речовин, внутрішньо-молекулярної взаємодії. Ефект Рамана базується на розсіюванні оптичного випромінювання на молекулах речовини, яке супроводжується помітною зміною частоти випромінювання (в спектрі розсіяного випромінювання з'являються спектральні лінії, які відсутні в спектрі збуджуючого світла). Число і розташування нових ліній визначається молекулярною будовою речовини. Раман-спектроскопія працює в широкому діапазоні від УФ до ближньої ІЧ області, дозволяючи вибрати найбільш зручний діапазон для конкретного індивідуального зразка [160,161].

Раман-спектри одержували на спектрометрі XploRA ONE Raman від Horiba Jobin Yvon. Довжина хвилі лазера 532 нм, об'єktiv 10x, інтервал вимірювань 100 до 4000 cm^{-1} .

2.8. Методи термічного аналізу

Термічні методи аналізу вивчають зміни властивостей матеріалів під впливом температури. За властивістю матеріалу, що вимірюється вони поділяються на диференціальний термічний аналіз (ДТА), термогравіметрію (ТГ), термогравіметрію за похідною (ДТГ), диференціальну склануючи калориметрію

(ДСК). В основі методу термічного аналізу лежить той факт, що хімічні реакції, зміна агрегатного стану, фазові перетворення завжди супроводжуються зміною внутрішнього тепловмісту системи [162,163].

Термогравіметричні методи аналізу (ТГА) базуються на реєстрації зміни маси зразка від температури, яка змінюється лінійно в часі. В термогравіметрії реєструється зміна маси зразка в залежності від температури $\Delta m = f(T)$ і будується відповідний графік в координатах «зменшення маси – температура». В методі термогравіметрії по похідній (ДТГ) реєструється похідна зміни маси зразка в залежності від температури (ДТГ): $\frac{dm}{dT} = f(T)$. В термічному аналізі найкращі результати дає сумарне поєднання основних термоаналітичних кривих (ТА, ТГ, ДТГ, ДТА).

ДСК-ТГА (DSC-TGA) дослідження виконано на приладі JUPITER STA 449-F1 NETZSCH (Інституті дослідження матеріалів, Академії Наук Словаччини, м.Кошіце). Нагрівання проводили від 28°C до 1000°C з кроком 10°C/хв.

2.9. Аналітичні методи визначення концентрації металів у розчинах

2.9.1. Методика визначення Алюмінію

Для визначення Алюмінію, який перейшов у розчин при деалюмініванні, використовували фотометричний метод з екстракцією гідроксихінолята Алюмінію або ваговий метод із застосуванням того ж реактиву.

Фотометричний метод заснований на тому, що гідроксихінолят кількісно екстрагується хлороформом у слабокислomu середовищі (pH = 4.35 – 4.50), забарвлюючи хлороформний шар у жовто-зелений колір. Вимірювання проводять при $\lambda = 387 - 400$ нм, молярний коефіцієнт поглинання має значення відповідно від $6.4 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$. Повне виділення Алюмінію досягається при одноразовій екстракції [164].

Ваговий метод застосовували коли концентрація іонів Al^{3+} достатньо велика, застосовували той же реактив (8-оксихінолін) для осадження алюмінію у

вигляді оксіхіноляту $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ при $\text{pH} = 4 \div 10$ і визначали його концентрацію ваговим методом. Оскільки, в даному дослідженні при деалюмініванні концентрація алюмінію у розчині була значною ($>20 - 100$ мг/л), то був використаний ваговий метод [165].

Фактори для перерахунку:

$$\frac{\text{Al}}{\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3} = 0.0587, \quad (2.4.)$$

$$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{2\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3} = 0.1110, \quad (2.5.)$$

Розрахунки кількості Алюмінію, який видалений з цеоліту під час деалюмінівання проводили за формулами:

$$\% \text{Al} = \frac{m_{\text{осаду}} \cdot 0.0587 \cdot V_{\text{проби}}}{V_{\text{аліквоти}} \cdot m_{\text{цеоліту}}}, \quad (2.6.)$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{m_{\text{осаду}} \cdot 0.1110 \cdot V_{\text{проби}}}{V_{\text{аліквоти}} \cdot m_{\text{цеоліту}}}, \quad (2.7.)$$

2.9.2. Комплексометричні методи визначення іонів металів

Визначення іонів ВМ у межах концентрацій до 10^{-3} моль/л проводили комплексометрично [166].

Іони Cu^{2+} визначали з мурексидом при pH розчину 8, який забезпечували амоніачним буфером. Титрування проводили до переходу жовтого забарвлення у фіалкове.

Іони Ni^{2+} визначали також з мурексидом при рН розчину >7 . Біля точки еквівалентності розчин сильно підкислювали і титрували до різкого переходу жовтого забарвлення в синьо-фіолетове.

Іони Cd^{2+} визначали з еріохромом чорним Т, при рН = 7. Титрування проводили до переходу червоного забарвлення у синє. Розчин повинен мати температуру 30-40 °С.

Іони Pb^{2+} визначали з еріохромом чорним Т, рН = 10. Для маскування використовували сегнетову сіль. Розчин підігрівали до температури 40 °С.

Застосовували також титрування з використанням індикатору ксиленолового оранжевого та уротропінового буферу (для Рb та Cd) для забезпечення можливості титрування у нейтральному середовищі [166].

При комплексонометричному визначенні Феруму розчин підкислювали до рН = 2, розчин підігрівали до 50 – 60 °С. Як індикатор використовували сульфосаліцилову кислоту, титрування проводили до зміни з червоно-фіолетового кольору до зникнення рожевого відтінку.

Для окиснення наявного Ферум (II) до Ферум (III) в ту же пробу додавали 100 мг твердого персульфату амонію, зваженого з похибкою не більше 0.01 г і титрували 0.01 М розчином комплексона (III) до зникнення рожевого відтінку.

Масову концентрацію іонів Ферум (III) (X), мг/л, розраховували за формулою:

$$X = \frac{V_1 \cdot n \cdot 28 \cdot 1000}{V_2}, \quad (2.8.)$$

де V_1 – об'єм розчину комплексона (III), що пішов на титрування іонів Феруму (III), мл; V_2 – об'єм води, взятої на аналіз, мл; n – нормальність розчину комплексона (III); 28 – грам-еквівалент Феруму.

Масову концентрацію іонів Ферум (II) (X_1), мг/л, розраховували за формулою:

$$X_1 = \frac{V_3 \cdot n \cdot 28 \cdot 1000}{V_2}, \quad (2.9.)$$

де V_3 – об'єм розчину комплексона (III), що пішов на титрування іонів Fe^{2+} після окислення, мл; n – нормальність розчину комплексона (III); 28 – грам-еквівалент Феруму; V_2 – об'єм води, взятої на аналіз, мл.

Концентрацію інших металів (г/л) визначали:

$$C_{\text{Me}^{2+}} = \frac{NV_1}{V_2} \varepsilon_{\text{Me}^{2+}}, \quad (2.10.)$$

де N – нормальність трилону Б; V_1 – об'єм трилону Б, що витрачається на титрування; V_2 – об'єм розчину, який береться для визначення Me^{2+} ; ε – еквівалент Me^{2+} [166].

2.9.3. Фотометричні методи визначення іонів металів

Визначення концентрацій іонів важких металів при їх концентраціях у розчині 10^{-5} – 10^{-6} моль/л проводили фотометричними методами.

Іони Cu^{2+} визначали вимірюючи інтенсивності забарвлення розчину комплексної сполуки з диетилдитіокарбаматом Плюмбуму (Натрію) жовтого кольору.

Оптичну густину розчинів вимірювали по відношенню до контрольного розчину на фотокалориметрі із світлофільтром при $\lambda_{\text{max}}=(440\pm 5)$ нм в кюветах з відстанню між робочими граннями 20 мм (або на спектрофотометрі при $\lambda_{\text{max}}=440$ нм в кюветах з відстанню між робочими граннями 10 мм).

Іони Mn^{2+} визначали після окиснення персульфатом амонію до перманганат-іонів. Каталізатором даної реакції виступають іони Аргентуму. Фотометрування проводили при довжині хвилі на фотокалориметрі із світлофільтром при $\lambda_{\text{max}}=(530\pm 20)$ нм в кюветах з відстанню між робочими граннями 20 мм (або на спектрофотометрі при $\lambda_{\text{max}}=525$ нм в кюветах з відстанню між робочими граннями 10 -20 мм) [164].

Іони Zn^{2+} визначали після екстракції (CCl_4) його дитізонату з водного розчину при $\text{pH} = 5$. Комплекс Цинку з дитізоном має червоне забарвлення.

Визначення оптичної густини проводили при $\lambda_{\max}=(530\pm 20)$ нм в кюветах з відстанню між робочими гранями 20 мм.

Іони Pb^{2+} визначали після екстракції (CCl_4) його дитізонату з водного розчину при $pH = 7-11$. В даному інтервалі pH маскується наявність більшості металів, які реагують із дитізоном. Комплекс Плюмбуму з дитізоном має червоно-рожевий колір. Визначення оптичної густини проводили при $\lambda_{\max}=(530\pm 20)$ нм в кюветах з відстанню між робочими гранями 20 мм.

Іони Cd^{2+} визначали після екстракції (CCl_4) його дитізонату $[Cd(HDz)_2]$ з водного розчину при $pH = 2$. Комплекс Кадмію з дитізоном має рожевий колір. Визначення оптичної густини проводили при 520 нм (зелений фільтр), використовуючи в якості розчину порівняння CCl_4 , в кюветах з відстанню між робочими гранями 20 мм.

2.9.4. Визначення вмісту металів методом атомно-абсорбційної спектроскопії

Вміст ВМ у рослинах та ґрунті після мінералізації проводили методом ААС. Визначення проводили на комплексі Contr AA 700 з електротермічною атомізацією проби, газ носій – азот. Довжини хвиль, при яких проводять визначення для Купруму-324.8 нм., Кадмію-228.2 нм, Плюмбуму-283.3 нм.

Пробу води (розчину) фільтрували, і при необхідності, проводили розведення вихідної проби води розчином нітратної кислоти для усунення заважаючого впливу матриці.

Аліквоту 20 мкл підготовленої проби води вносили мікродозатором в графітову піч спектрометра. Нагрівання проби проводили у струмені інертного газу. Компенсацію неселективного поглинання здійснювали різними способами корекції: дейтерієва лампа, Зеємановський коректор або іншими. Для підвищення температури піролізу, в графітову піч атомізатора, перед введенням аліквоти проби вносять мікродозатором аліквоту 10 мкл розчину модифікатора.

Допускається додавати модифікатор безпосередньо в підготовлені проби води та холосту пробу.

Вимірювали величину оптичної густини доліджуваного розчину та розчину відповідної холостої проби [168-172].

2.9.5. Потенціометричне визначення вмісту металів та pH

Визначення концентрацій іонів металів ($10^{-3} - 10^{-5}$ моль/л) проводили за допомогою іон-селективних електродів фірми «RADELKIS». Вимірювання ЕРС проводили за допомогою автоматичної системи «Екотест – 120» в гальванічному елементі, складеному з Me^{2+} - селективного електроду і хлорсрібного електроду (електрод порівняння). Для калібрування приладу використовували розчини солей металів приготовані з точної наважки.

Водневий показник вимірювали потенціометрично з використанням скляного та хлорсрібного електродів. Буферні розчини для калібрування приладу одержували з відповідних фіксаналів [173].

2.10. Методика дослідження теплових ефектів

Для визначення теплових ефектів користувалися калориметром з електрообігрівачем. При визначенні теплоємності системи виходили з того, що на систему подають певну кількість тепла електрообігрівом $Q_{теор}$ і визначають зміну температури Δt .

Для проведення експерименту збирали прилад (калориметр). У склянку наливали 300 г дистильованої води. Склянку з мішалкою ставили у калориметр і закривали кришкою. На кришці калориметру закріплена спіраль для обігріву. Зважували певну кількість клиноптилоліту, висипали її в суху пробірку і вставляли у калориметр через отвір на кришці, щоб клиноптилоліт прийняв температуру калориметричної установки. Температуру вимірювали за допомогою термометра Бекмана. Налагоджений термометр вставляли у прилад і складали електричну схему (Рис.2.2).

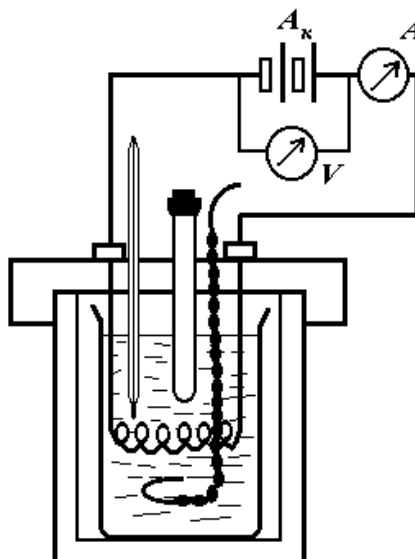


Рис.2.2. Схема установки для дослідження теплових ефектів

Переміщуючи рідину в калориметрі, включаючи секундомір, починали відлік температури по термометру. Температура змінюється внаслідок теплообміну із зовнішнім середовищем. Відлік вели кожні півхвилини протягом 5 хв – це початковий період. Записавши час і покази термометра останнього відліку початкового періоду, включали струм на 5 хв і продовжували відлік через кожні півхвилини. При цьому для рівномірного обігріву води в стакані проводили її перемішування. Починаючи з часу включення струму, проходить нерівномірною зміна температури. Струм відключали і рівномірне падіння температур відраховували протягом 5 хв (через кожні півхвилини) – це кінцевий період.

Вмикання і вимикання струму проводили три рази, фіксуючи покази приладів. Після третього вимикання струму, продовжували відлік, швидко висипали клинцитоліт з пробірки в стакан з водою і енергійно перемішували. Будували графік залежності показів термометра від часу. Прямі початкового і кінцевого періодів екстраполювали, тобто продовжували до середини діаграми. Проміжок часу головного періоду ділили пополам і з цієї точки проводили пряму, паралельну осі ординат до перетину з обома екстрапольованими прямими. Відрізок між двома точками перетину відповідає зміні температури Δt для даного циклу. Аналогічно знаходять Δt для всіх циклів дослідження.

Дійсну температуру Δt знаходять як середнє арифметичне

$$\Delta t = \frac{\Delta t_1 + \Delta t_2 + \Delta t_3}{3}, \quad (2.11.)$$

Знаючи Δt нагрівання, вираховували кількість тепла, яка одержана водою під час її нагрівання

$$Q_{\text{екс.}} = cm \cdot \Delta t, \quad (2.12.)$$

де c – питома теплоємність води, яку приймають за одиницю; m – вага води, яка дорівнює її об'єму.

Підставляючи ці значення, одержимо:

$$Q_{\text{екс.}} = 300 \cdot \Delta t, \quad (2.13.)$$

Ця кількість тепла менша за $Q_{\text{теор.}}$, у зв'язку з поглинанням тепла системою. $Q_{\text{теор.}}$ (кал.) можна розрахувати, виходячи з закону Джоуля – Ленца.

$$Q_{\text{теор.}} = I \cdot U \cdot t \cdot 0,24 \text{ (кал.)}, \quad (2.14.)$$

Із розрахованої теоретичної кількості тепла віднімали кількість тепла, що одержана експериментально і різницю перераховували на 1 К. Одержана величина це кількість, яка поглинається всіма частинами калориметру – C_K .

Розраховували її, виходячи з пропорції:

$$\Delta T_{\text{нагр.}} - (Q_{\text{теор.}} - Q_{\text{екс.}}), \quad (2.15.)$$

$$1K - C_K, \quad (2.16.)$$

$$C_K = \frac{Q_{\text{теор.}} - Q_{\text{екс.}}}{\Delta T_{\text{нагр.}}}, \quad (2.17.)$$

Загальна теплоємність системи:

$$C_{\text{сист.}} = C_{\text{під.}} + C_K, \quad (2.18.)$$

Визначивши по графіку $\Delta t_{\text{проц.}}$ і розрахувавши теплоємність калориметричної системи, знаходять тепловий ефект процесу взаємодії клиноптилоліту з розчином солі важкого металу [174].

$$Q_{\text{проц.}} = C_{\text{сист.}} \cdot \Delta t_{\text{проц.}}, \quad (2.19.)$$

Δt процесів визначають як відстань що відтинає перпендикуляр проведений всередині головного періоду до осі абсцис, від екстрапольованих ліній кінцевого та початкового періодів.

2.11. Квантово-хімічні розрахунки

Для квантово-хімічних розрахунків обміну іонів ВМ з водних розчинів використовували програмний комплекс MORAC2012 [175] та напівемпіричний метод PM7. Дослідження проводилось в межах елементарної комірки «модельного» клиноптилоліту, в якому була підібрана ціла кількість атомів Силіцію та Алюмінію. В якості обмінних іонів використовувалися лише іони Натрію при розрахунках сорбції з водних розчинів, та Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} при розрахунках за участі ґрунтів. Кількість молекул води відповідала кількості води згідно з рентгеноструктурними даними.

Оптимізацію геометрії проводили до рекомендованого для таких систем значення норми градієнту $gnorm=4-5$. При подальшому розрахунку гессіана (другої похідної енергії) були знайдені частоти коливання та розрахована ентропія, яка в подальшому входила у розрахунок енергії Гіббса системи [176-177].

Для моделювання іонного обміну Феруму було обрано фрагмент більшої порожнини, із локалізацією Алюмінію у положенні T1, так як було показано, що саме це положення є енергетично більш вигідним у клиноптилолітах та гайлендитах [176]. Обмінні катіони розміщували поблизу тетраедру $[\text{AlO}_4]$ у більшій порожнині, таким чином, щоб забезпечити координацію по трьом атомам Оксигену (Рис.2.3).

Ферум розглядався у ступені окиснення 2^+ та 3^+ . Окрім того, розглянуто можливі електронні стани кожного із іонів та продуктів сорбції (низькоспіновий стан – мультиплетність 1 у випадку Fe^{2+} та мультиплетність 2 у випадку Fe^{3+} ; високоспіновий стан – мультиплетність 5 у випадку Fe^{2+} та мультиплетність 6 у випадку Fe^{3+}).

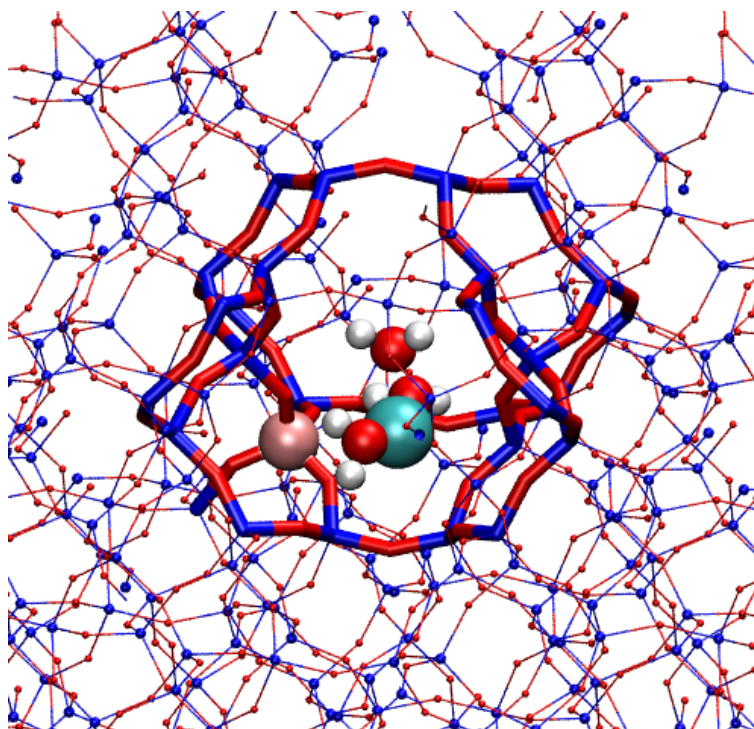


Рис. 2.3. Фрагмент клиноптилоліту з обмінним іоном Натрію координуваним
3 молекулами води

Розрахунки проведено з використанням програми xTB (Version 6.0.1 SAW181210) [177,178]. Застосовано напівемпіричний метод GFN2-xTB, який базується на модифікованій теорії функціоналу густини, а саме на DFTB (Density Functional based Tight Binding) підході, що обумовлює його перевагу для моделювання систем за участю перехідних металів у порівнянні наприклад із методами Стюарта PM7 та PM6. Візуалізацію проводили програмою VMD [179].

На другому етапі розраховували можливість самовільного протікання процесу обміну іонами між комплексами утвореними іонами важких металів з фульвокислотами та клиноптилолітом. Оскільки гумінові та фульвокислоти мають складну будову, то для моделювання реакції використовували саліцилову та галову кислоти, які мають аналогічні до фульвокислот функціональні групи, і часто використовується для дослідження їх властивостей [180,181] (Рис.2.4).

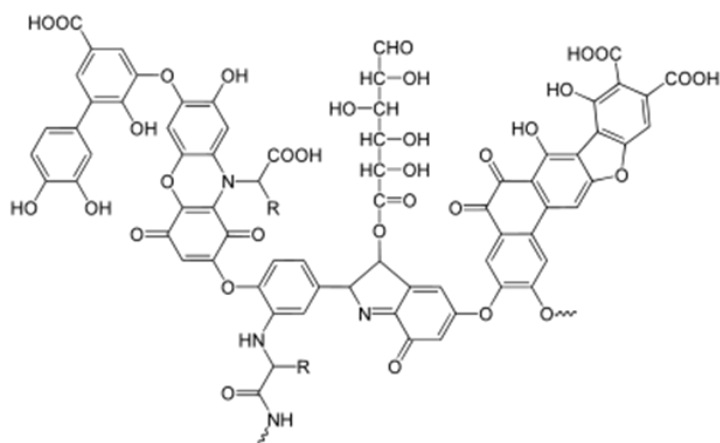


Рис.2.4. Фрагмент гумінової кислоти [117]

Фрагмент цеоліту з атомом Алюмінію в положенні T1, був змодельований на основі клиноптилоліту [176]. В якості протикатіонів було використано одно- та двозарядні катіони. Для врахування гідратації додано три молекули води.

Оптимізацію геометрії та розрахунок термодинамічних параметрів проводили методом PBE/3 ζ [182] за допомогою програмного пакету ПРИРОДА [183,184]. Для розрахунку енергії сольватації використовували дипольну модель Ланжевена [185]. Часткові заряди для дипольної моделі розраховували за методом Маліккена [186]. Для візуалізації використовували пакет програм Jmol [187].

РОЗДІЛ 3. ХІМІЧНИЙ СКЛАД ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА КЛИНОПТИЛОЛІТУ

3.1. Приготування зразків клиноптилоліту та його модифікованих форм

Для роботи використовували породу клиноптилоліту Сокирницького родовища, що має зелено-блакитне забарвлення з вмістом клиноптилоліту у туфі біля 80%. Для одержання вихідного матеріалу клиноптилолітовий туф подрібнювали, відбирали певні фракції, відмивали дистильованою водою від пилу та висушували. Так одержували форму Z-0 (Рис.3.1). В процесі досліджень, в основному, використовували породу клиноптилоліту з розміром зерен 2 – 3 мм.

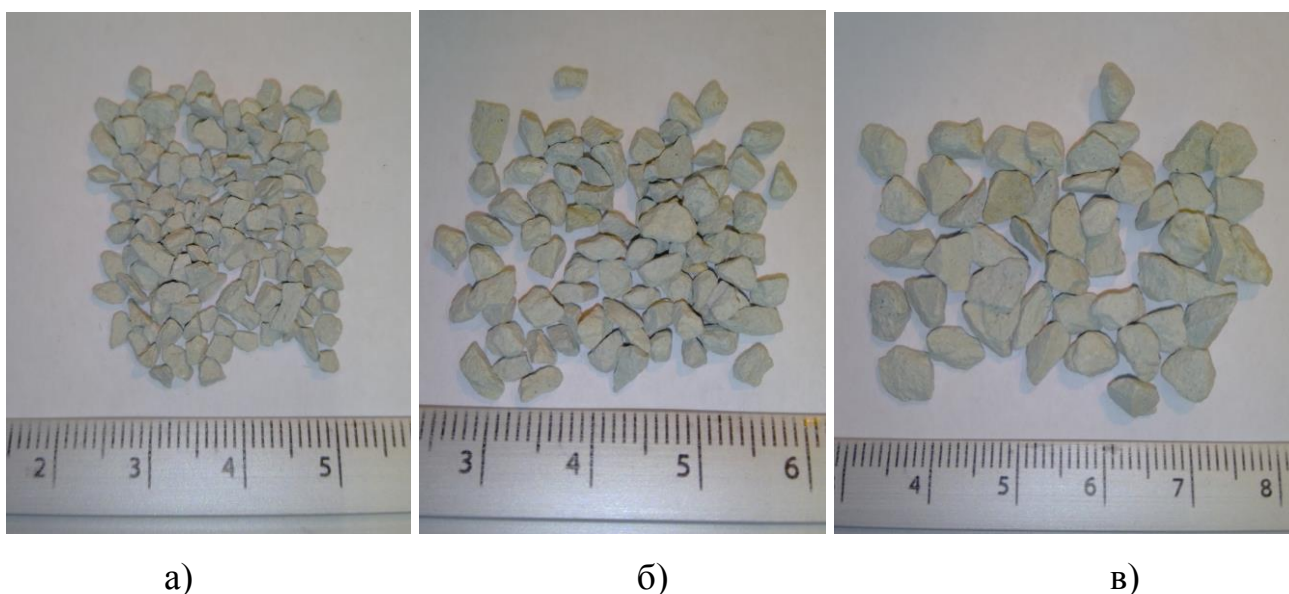


Рис.3.1. Підготовлені взірці природного клиноптилоліту різного габітусу:

а) 2-3 мм, б) 3-4 мм, в) 4-5 мм

З метою покращення адсорбційної здатності природного цеоліту, здійснювали модифікацію як шляхом прожарювання (Z-pr) протягом 4 годин при температурі 450°C , так і шляхом обробки вихідного зразка 1 N розчинами HCl , NaCl , NH_4Cl (Z-H, Z-Na, Z- NH_4) протягом 8 годин на водяній бані при 90°C . Після модифікації зразки ретельно відмивали дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іони і висушували на повітрі (таблиця 3.1). Відсутність іонів Cl^-

контролювали за допомогою розчину 1М AgNO₃. Форму Z-Cu та інші форми, що містять метали одержували при контакті Z-0 з 0,1М розчином CuCl₂ або інших солей ВМ при співвідношенні клиноптилоліт : розчин рівному 1:20, протягом 1 доби.

Таблиця 3.1

Досліджувані форми клиноптилоліту

№	Форма	Обробка
1	Z-0	природний клиноптилоліт
2	Z-Na	оброблений 1 М NaCl при 90°C протягом 8 годин
3	Z-H	оброблений 1 М HCl при 90°C протягом 8 годин
4	Z-NH ₄	оброблений 1 М NH ₄ Cl при 90°C протягом 8 годин
5	Z-pr	прожарений при 450°C протягом 4 годин
6	Z-NH ₄ -pr	оброблений 1 М NH ₄ Cl і прожарений при 450°C протягом 4 годин

3.2. Морфологія та хімічний склад Сокирницького клиноптилоліту

На сорбційні та іонообмінні властивості мінералів групи цеолітів, які визначають можливості їх практичного промислового використання, впливає морфологія та склад мінералів. Мікрофотографія природного клиноптилоліту Z-0 представлена на Рис.3.2. Як видно з рисунку, візуально поверхня клиноптилоліту має відносно неоднорідну структуру, поверхня є шорсткою. Обробка клиноптилоліту модифікаторами (HCl, NaCl), або сорбція іонів ВМ (Cu²⁺) не викликає зміни морфології клиноптилоліту. Кислотна обробка призводить до зростання шорсткості поверхні.

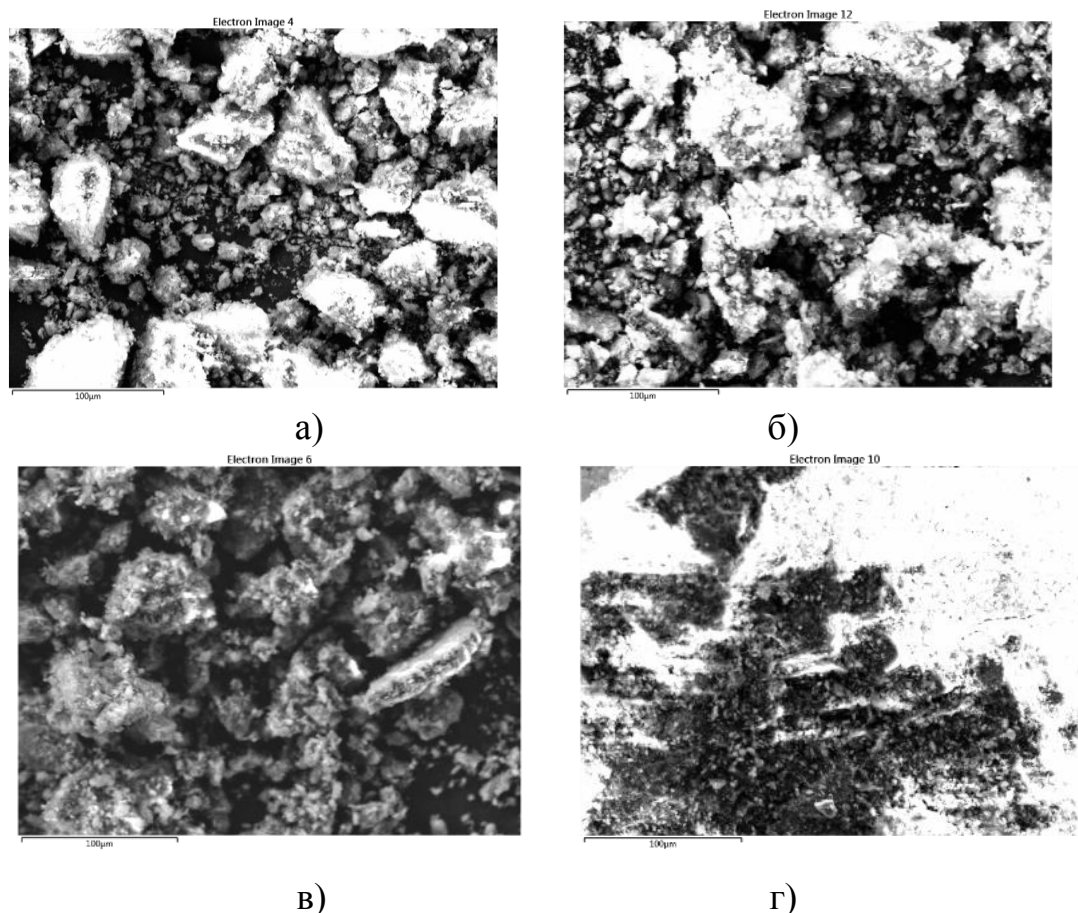


Рис.3.2. Мікрофотографії природного клиноптилоліту Z-0 (а) та його модифікованих форм Z-H (б), Z-Na(в), Z-Cu(г)

У той же час, за результатами енергодисперсійної рентгеноспектроскопії (EDX) розподіл елементів по поверхні є досить однорідним (Рис.3.3). Слід відмітити, що однорідним є розподіл всіх елементів: як тих, що входять у каркас клиноптилоліту (Al, Si), так і обмінних іонів.

Нерегулярність складу, яка впливає на зміну властивостей, є перешкодою у використанні природних сорбентів. Рівномірний розподіл елементів клиноптилоліту Сокирницького родовища свідчить на його користь як технологічного матеріалу. Результати скринінгових досліджень вмісту Алюмінію, Силіцію, Феруму та Купруму методом рентгено-флуоресцентного аналізу (XRF) наведені у таблиці 3.2 (відн. %, за 100% прийнято вміст Алюмінію, Силіцію, Феруму та Купруму).

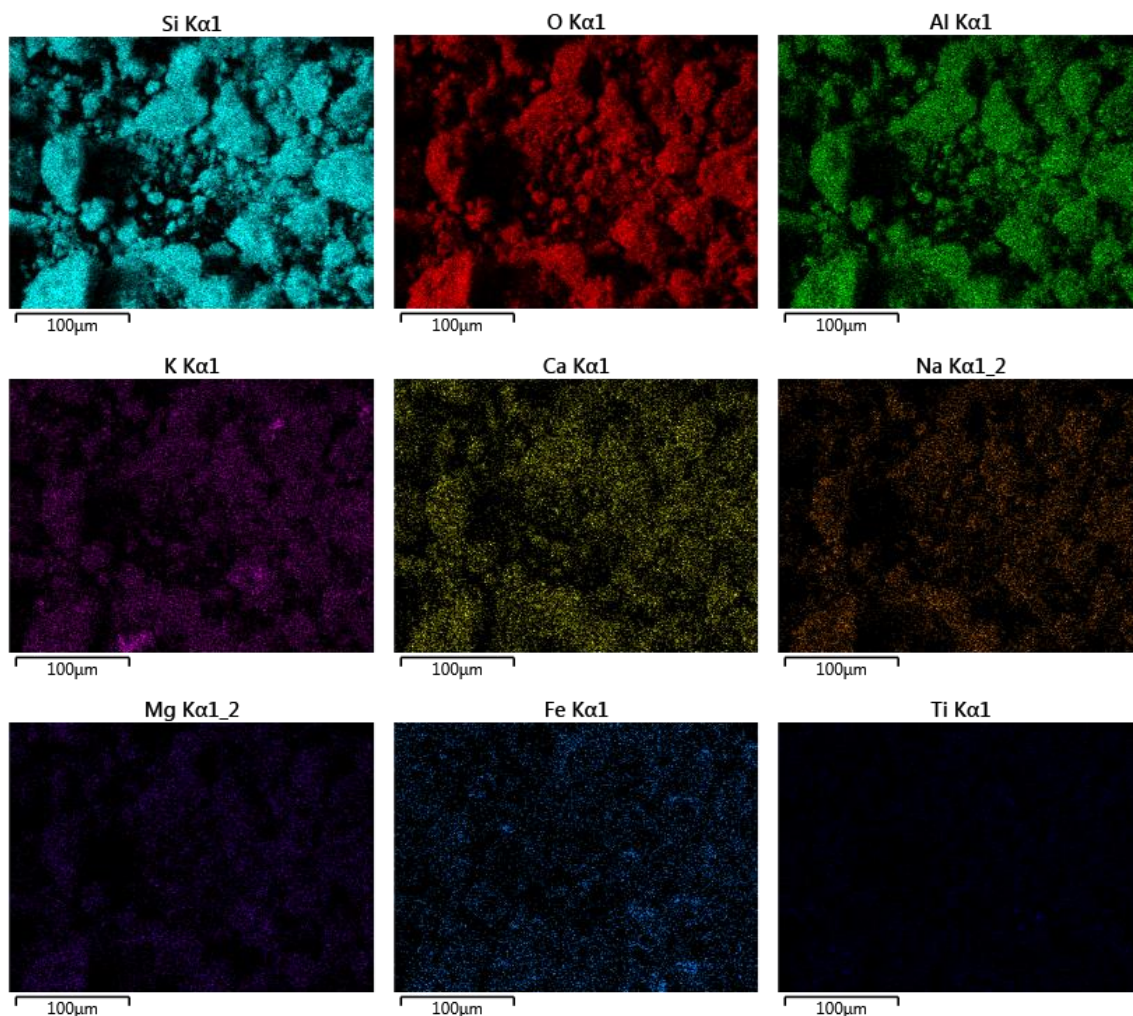


Рис.3.3. Розподіл елементів на поверхні клиноптилоліту Z-0

Як видно з таблиці 3.2, для всіх зразків, крім водневої форми, співвідношення Si/Al майже не змінюється, що свідчить про протікання процесів за участю обмінних (позакаркасних) іонів.

Таблиця 3.2

Вміст елементів (мас%) у клиноптилоліті та його модифікованих формах (XRF) [188]

	Z-0	Z-Na	Z-H	Z-Cu
Al	11.06±0.25	10.85±0.24	6.94±0.21	10.84±0.25
Si	84.15±1.56	84.11±0.95	89.46±0.86	80.86±1.50
Fe	4.66±0.24	4.92±0.26	3.51±0.11	4.47±0.21
Cu	—	—	—	3.69±0.20
Si/Al	7.6	7.7	12.9	7.5

Після обробки клиноптилоліту хлоридною кислотою (Z-H), спостерігається зростання співвідношення Si/Al майже у 2 рази, що свідчить про деалюмінівання каркасу клиноптилоліту.

Дослідження природного клиноптилоліту методом XRF вказує на наступний склад (таблиця 3.3). Відсутність у його складі Натрію і Магнію можна пояснити їх незначним вмістом та низькою чутливістю методу XRF до «легких» елементів.

Таблиця 3.3

Склад природного клиноптилоліту.

Елемент	Вміст, мас%
O	49.97 ± 0.179
Al	7.62 ± 0.109
Si	36.25 ± 0.145
K	3.43 ± 0.016
Ca	1.44 ± 0.007
Ti	0.12 ± 0.009
Fe	1.10 ± 0.008
Si/Al	4.8

Результати досліджень клиноптилоліту методом SEM-EDX представлені на Рис.3.4.

Розрахунки вказують на наступний кристалохімічний склад клиноптилоліту в оксидній формі (за одиницю прийнято кількість оксидів Ca та Mg) – $1.4(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \times (\text{Ca},\text{Mg})\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 28\text{SiO}_2 \times 22\text{H}_2\text{O}$ (Рис.3.4, спектр 8).

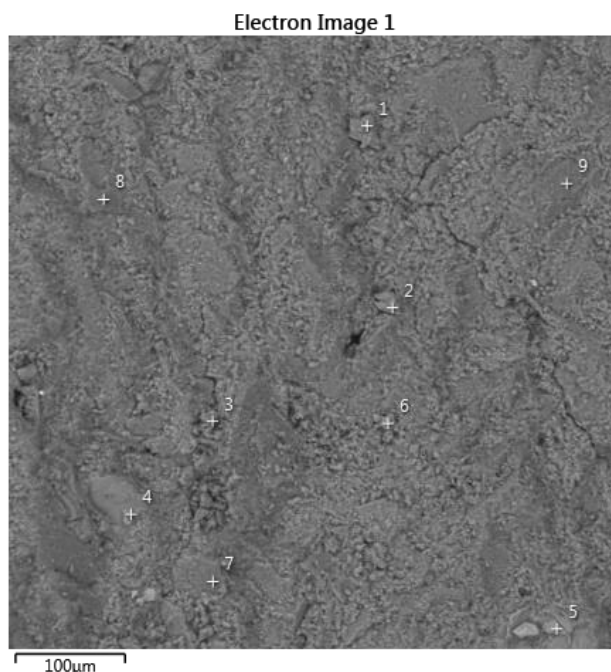


Рис.3.4. Розташування експериментальних точок SEM-EDX на поверхні природного клиноптилоліту

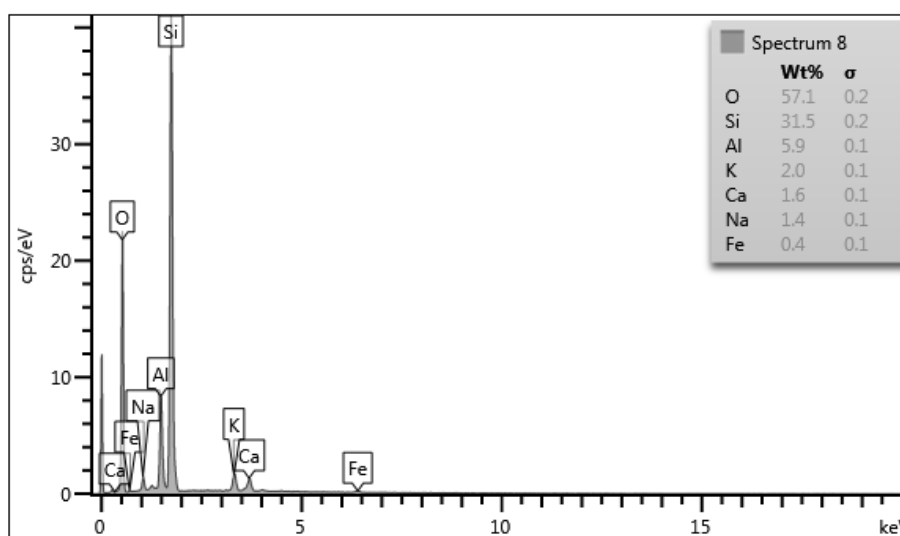


Рис.3.5. SEM-EDX точкового спектра 8 природного клиноптилоліту Z-0

Провівши розрахунок вмісту води за кількома точками (Рис. 3.5-3.6, таблиця 3.4) одержуємо вміст води біля 10%, що добре узгоджується з даними, одержаними методом DSC-TGA.

При обробці клиноптилоліту HCl з каркасу вилучається Алюміній, що призводить до різкого підвищення відношення Si/Al з 4.7 для природного необробленого клиноптилоліту Z-0 до 8.3 для Z-H форми клиноптилоліту [188-190].

Крім того, рухливі іони H^+ обмінюються з обмінними позакаркасними іонами клиноптилоліту, про що свідчить зниження вмісту K, Ca, Na та Mg.

Таблиця 3.5

Усереднений вміст елементів у клиноптилоліті та його модифікованих формах (SEM) [188]

Елемент	Z-0*	Z-0	Z-Na	Z-H	Z-Cu
O	57.1	53.6	51.4	55.1	49.9
Si	31.5	32.4	33.6	36.4	34.3
Al	5.9	6.8	6.9	4.4	7.0
K	2	2.7	2.9	1.8	2.9
Ca	1.6	1.6	0.7	0.4	1.7
Na	1.4	1.1	2.7	0.0	0.0
Mg	-	0.5	0.0	0.0	0.0
Fe	1.4	1.0	1.4	0.9	1.1
Cu	0.0	0.4	0.4	0.4	1.2
Si/Al	6.4	4.7	4.9	8.3	4.9

*вміст елементів у одній з точок дослідження

Обробка природного клиноптилоліту розчином натрій хлориду призводить до обміну іонів Na^+ переважно на двозарядні іони Ca^{2+} та Mg^{2+} , про що свідчить зниження їх вмісту у структурі модифікованого клиноптилоліту (таблиця 3.5).

Необхідно відзначити, що жоден із запропонованих методів модифікації природного клиноптилоліту не забезпечує повного обміну всх обмінних іонів.

3.3. Рентгенівські дослідження природного клиноптилоліту та його модифікованих форм

Рентгенівські дослідження природного клиноптилоліту складу $1.4(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \times (\text{Ca},\text{Mg})\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 28\text{SiO}_2 \times 22\text{H}_2\text{O}$ та його модифікованих форм проводили методом порошку. В якості базової моделі було використано структурні дані клиноптилоліту Орегонського родовища США [38,39], який за своїм складом $(\text{Ca}_{1.32}\text{Na}_{3.12}\text{K}_{0.72})(\text{Al}_{8.16}\text{Si}_{27.84}\text{O}_{72})(\text{H}_2\text{O})_{15.92}$ наближений до складу клиноптилоліту Сокирницького родовища. Відомо, що цеоліти групи «гейландиту» («Heulandite») є найбільш поширеними в природі і характеризуються співвідношенням Si / Al у діапазоні від 3 до 5 [2,191,192]. Відповідно до номенклатури цеолітів IMA (International Mineralogical Association) «гейландит» визначається співвідношенням $\text{Si} / \text{Al} < 4$, тоді як «клиноптилоліт» характеризується тією ж топологією і співвідношенням $\text{Si} / \text{Al} \geq 4$. У природному цеоліті Сокирницького родовища $\text{Si} / \text{Al} = 4.7$ («клиноптилоліт»), Орегонського родовища $\text{Si} / \text{Al} = 3.4$ («гейландит»).

Кристалохімічний аналіз структури клиноптилоліту Z-0 здійснювали з використанням програмного комплексу UnitCell (метод Холанда-Реферна – T.J.V Holland & S.A.T. Redfern) [147]. Програма UnitCell розраховує параметри ґратки, використовуючи для своїх розрахунків значення індексів hkl рефлексів та відповідних кутів 2θ . Уточнення параметрів проводили в моноклінній сингонії [38,39] з використання довжини хвилі 1.540593 \AA методом найменших квадратів. Вагове значення було рівне $\sigma(2\theta) = 0.005^\circ$ (похибки параметрів комірки масштабуються прямопропорційно ваговому значенню). Основні результати розрахунків наведено в таблицях 3.6-3.7 (повні результати кристалохімічних досліджень з використанням програмного комплексу UnitCell наведено в Додатку Б).

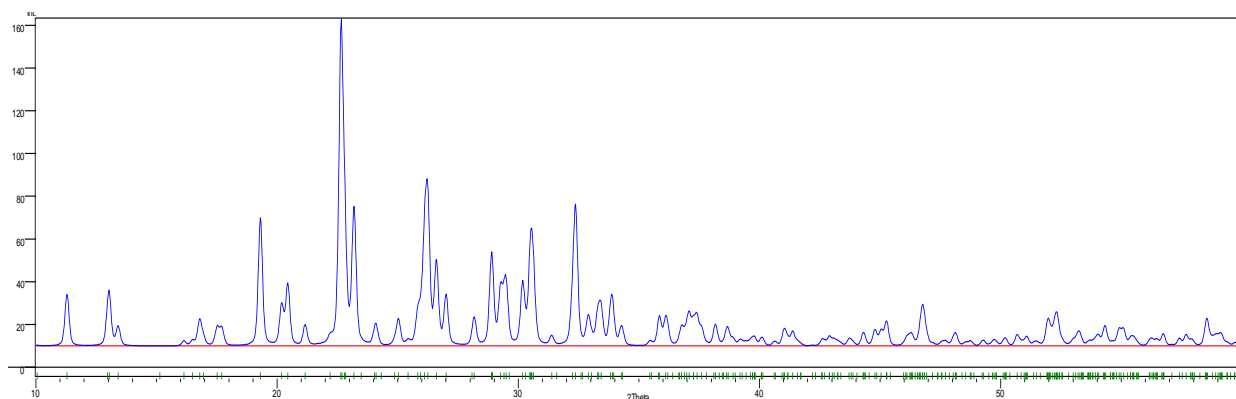


Рис.3.7. Дифрактограма клиноптилоліту Орегонського родовища (Succor Creek, Oregon, USA) [38,39]

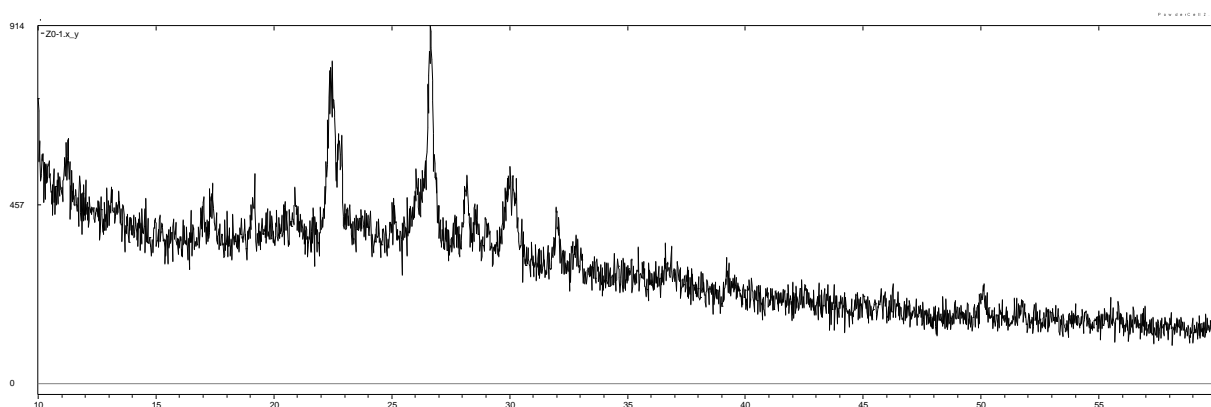


Рис.3.8. Дифрактограма клиноптилоліту Сокирницького родовища

Результати розрахунків параметрів кристалічної ґратки, одержані з використанням програмного комплексу UnitCell (метод Холанда-Реферна), представлені в таблиці 3.6, а також клиноптилоліту Сокирницького родовища за даними [40] та клиноптилоліту Орегонського родовища (Succor Creek, Oregon, USA) в таблиці 3.7. Значення h, k, l , міжплощинних відстаней та кутів 2θ (експериментальних та розрахункових) представлено в Додатку Б. Параметри атомів у структурі природного клиноптилоліту Z-0 наведено в таблиці 3.8.

Таблиця 3.6

Параметри кристалічної ґратки природного килиноптилоліту Z-0 (моноклінна сингонія)

Параметр	Значення	σ	95% конф.
a	17.59464 Å	0.00074	0.00149
b	17.59340 Å	0.00066	0.00132
c	7.41507 Å	0.00034	0.00067
β	117.00747 ⁰	0.00300	0.00601
V	2045.02000 Å ³	0.10510	0.21080

Примітка. Стандартне, середнє та максимальнє відхилення: $sd(2\theta) = 0.1250$, $aad(2\theta) = 0.1039$, $maxdev(2\theta) = 0.2948$, критерій Стюдента $t = 2.01$

Таблиця 3.7

Кристалохімічні параметри природного клиноптилоліту (с.Сокирниця, Україна) Z-0, клиноптилоліту (с.Сокирниця) за даними роботи [40] та клиноптилоліту Орегонського родовища (Succor Creek, Oregon, USA)

Фаза	Сингонія	Пр. гр. (SGN)	Параметри ґратки
Z-0 (експер) [188]	монокл.	$C 1 2/m 1 (12)$	$a=17.595, b=17.593, c=7.415 \text{ Å}$, $\beta=117.01^0, V=2044.95 \text{ Å}^3$
Clinoptilolite (Succor Creek, Oregon, USA) [38,39]	монокл.	$C 1 2/m 1 (12)$	$a=17.576, b=17.580, c=7.403 \text{ Å}$, $\beta=116.97^0, V=2038.65 \text{ Å}^3$
Clinoptilolite (с.Сокирниця, Україна) [40]	монокл.	$C 1 2/m 1 (12)$	$a=17.648, b=17.964, c=7.400 \text{ Å}$, $\beta=116.40^0, V=2346.01 \text{ Å}^3$

Проведені розрахунки параметрів кристалічної ґратки вказують на їх добру узгодженість з результатами для клиноптилоліту Сокирницького [40] та Орегонського [38,39] родовищ.

Таблиця 3.8

Параметри атомів у структурі природного клиноптилоліту Z-0

Atom	Wyck.	x/a	y/b	z/c
Al1	8j	0.18050	0.16570	0.09450
Si1	8j	0.18050	0.16570	0.09450
Al2	8j	0.29600	0.09030	0.50900
Si2	8j	0.29600	0.09030	0.50900
Al3	8j	0.28730	0.31210	0.27500
Si3	8j	0.28730	0.31210	0.27500
Al4	8j	0.06380	0.29170	0.40880
Si4	8j	0.06380	0.29170	0.40880
Al5	4g	0	0.20450	0
Si5	4g	0	0.20450	0
O1	4i	0.31600	0	0.55580
O2	8j	0.24060	0.11670	0.62790
O3	8j	0.18530	0.14590	-0.11500
O4	8j	0.24480	0.10720	0.26300
O5	4h	0	0.31660	1/2
O6	8j	0.08340	0.15060	0.06260
O7	8j	0.36670	0.26840	0.44940
O8	8j	0.00870	0.25800	0.18490
O9	8j	0.20730	0.25380	0.15800
O10	8j	0.10810	0.37010	0.38800
Na1	4i	0.19140	0	0.75170
Na2	4i	0.25400	0	0.84300

Таблиця 3.8 (продовження)

Ca1	4i	0.46970	0	0.75770
K1	4i	0.74470	0	0.05900
O11	4i	0.20400	1/2	-0.03300
O12	4i	0.07890	0	0.86800
O13	8j	0.08000	0.41470	0.95300
O14	4i	0.02800	1/2	0.93000
O15	2d	0	1/2	1/2
O16	8j	-0.05000	0.04000	0.56000
O17	4i	0.09700	0	0.33700
O18	8j	0.41800	0.53600	0.58000
O19	4i	0.10800	0	0.11900

Дані дифракції рентгенівських променів досліджуваного зразка клиноптилоліту (Рис.3.8) вказують на те, що на дифрактограмі присутні характерні піки як для цеолітів групи «гелайндиту» (відбиття 020) при $9.93\ 2\theta$ ($8.90\ \text{\AA}$), так і «клиноптилоліту» (відбиття 400) при $22.59\ 2\theta$ ($3.93\ \text{\AA}$). Кристалічна структура природного клиноптилоліту Z-0 представлена на Рис.3.9. Кристалічна ґратка клиноптилоліту складається із спарених вершинами тригональних призм $[\text{AlO}_4]$ та $[\text{SiO}_4]$, які формують трьохвимірний аніонний каркас з наявністю системи порожнин та каналів. Кути в тетраедрах O–Si(Al)–O складають 108.5° – 111.86° , що вказує на sp^3 -гібридизацію центрального атому. Вторинна структура аніонного каркасу побудована з кластерів 4-4-1, які складаються з 4- та 5-членних кілець алюмосилікатних тетраедрів, що є характерним для будови структури клиноптилоліту [193]. Окремі кластери містять 9 тетраедрів і утворюють два 4-членних кільця, з'єднаних додатковим тетраедром (Рис.3.10). Об'єднання цих кластерів у просторовому каркасі приводить до утворення додаткових 8- та 10-членних кілець, які формують порожнини та канали. У порожнинах

алюмосилікатного аніонного каркасу розташовуються катіони лужних та лужноземельних металів.

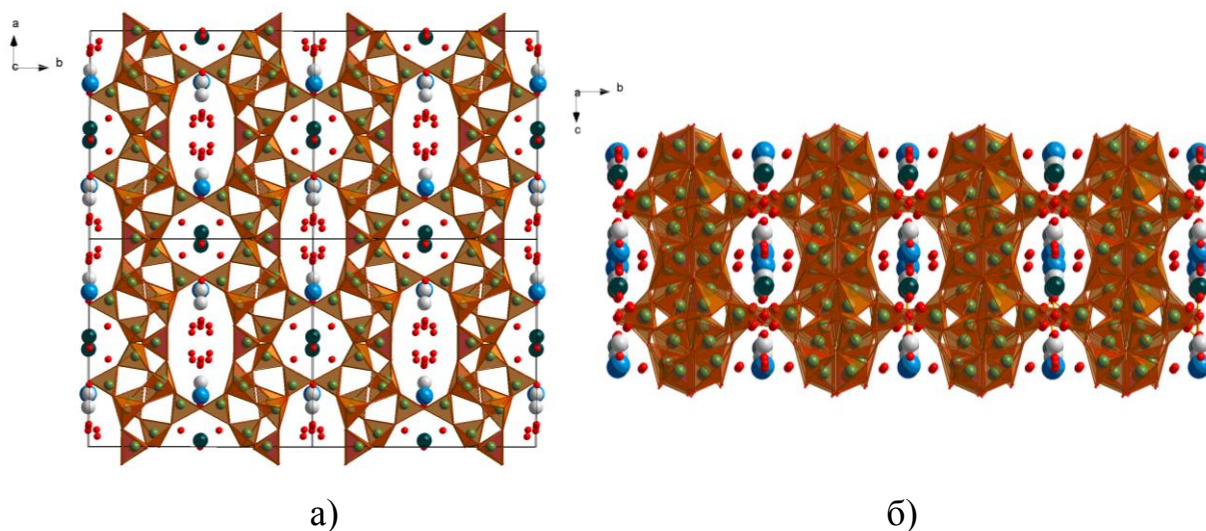


Рис.3.9. Проекція кристалічної структури клиноптилоліту Z-0
вздовж осі c (а) та осі a (б)

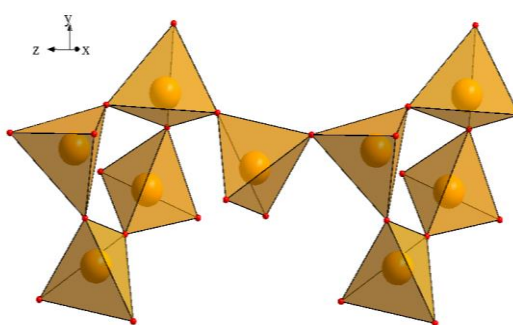


Рис.3.10. Будова кластерів 4-4-1: два 4-членних кільця з'єднані між собою одним тетраедром

Кристалічна ґратка містить три набори поздовжніх каналів. Канали A1, паралельні осі a , утворюються восьмичленними кільцями (розміром до 7.40 \AA) (Рис.3.11а). Два канали паралельні осі c – канали C1 формуються сильно стисненими десятичленними кільцями (розміром 5.13×10.46), канали C2 обмежені восьмичленними кільцями (розміром $6.44 \times 6.88 \text{ \AA}$) (Рис.3.11б). Іони/атоми лужних металів Na^+ і K^+ переважно розташовуються в каналах C1, тоді як лужноземельних металів $\text{Ca}^{2+}(\text{Mg}^{2+})$ розташовуються в каналах C2 (Рис.3.11б). Іони/атоми Na^+ і K^+ знаходяться в дзеркальній площині (010) і з одного боку,

п'ятьма зв'язками, через атоми Оксигену координують чотири каркасні тетраедри $[\text{AlO}_4] / [\text{SiO}_4]$ (Рис.3.12а-3.12б), з другого боку – координуються з каналними молекулами H_2O . Іони/атоми $\text{Ca}^{2+}(\text{Mg}^{2+})$ знаходяться в центрі каналів і зв'язками з дев'ятьма атомами Оксигену координують шість тетраедрів $[\text{AlO}_4] / [\text{SiO}_4]$ алюмосилікатного каркасу (Рис.3.12в) [188-190]. Міжатомні віддалі $\text{Me}-\text{O}$ у структурі клиноптилоліту представлено на Рис.3.13-3.14.

У структурі клиноптилоліту в залежності від якісного складу катіонів і стану гідратації містяться різні кількості H_2O [24]. Молекули внутрішньокаркасної води, які зустрічаються в каналах C2, розташовані навколо іонів/атомів $\text{Ca}^{2+}(\text{Mg}^{2+})$. Інша частина внутрішньокаркасних молекул H_2O частково займають позиції у центрах каналів C1.

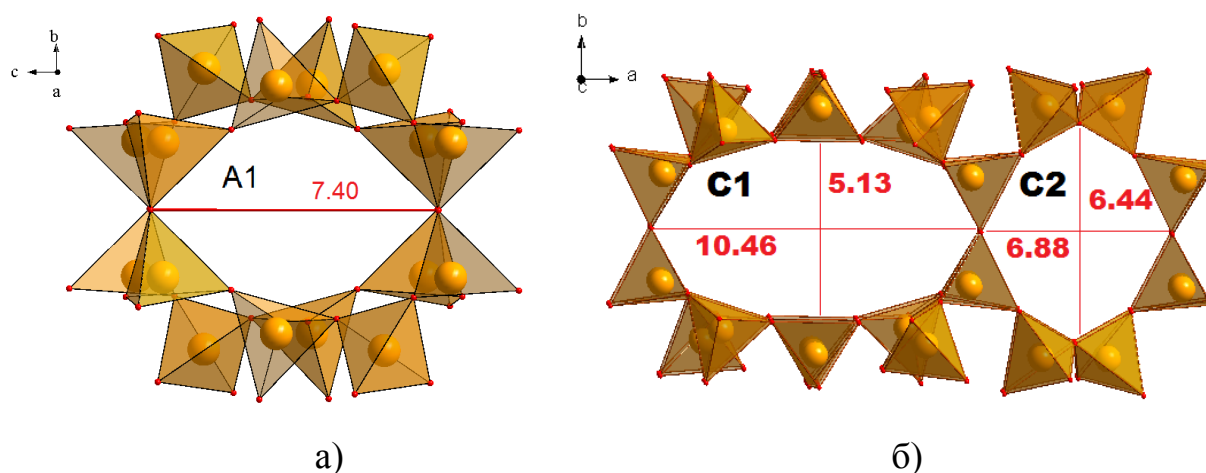


Рис.3.11. Розташування каналів A1 (вздовж напрямку осі a) (а), C1 та C2 (вздовж напрямку осі c) (б) в аніонному каркасі клиноптилоліту

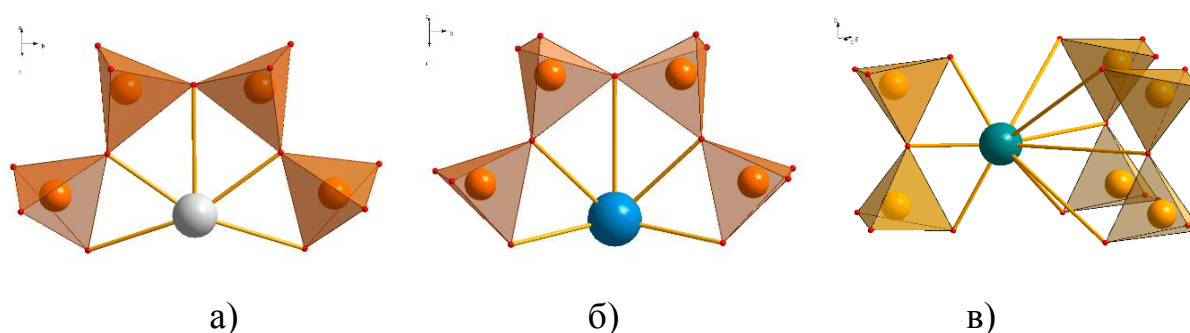


Рис.3.12. Координація іонів/атомів Na^+ (а), K^+ (б) та $\text{Ca}^{2+}(\text{Mg}^{2+})$ (в) у структурі клиноптилоліту

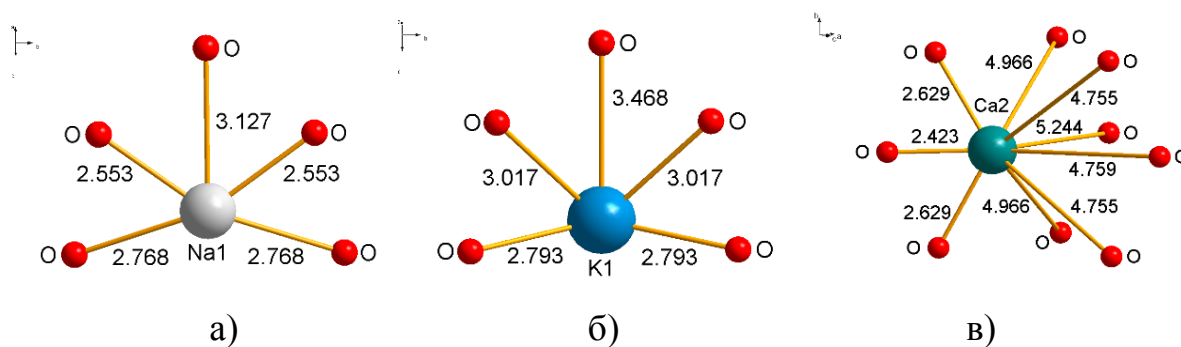


Рис.3.13. Міжатомні віддалі Na–O (а), К–О (б) та Ca(Mg)–О (в) у структурі клиноптилоліту

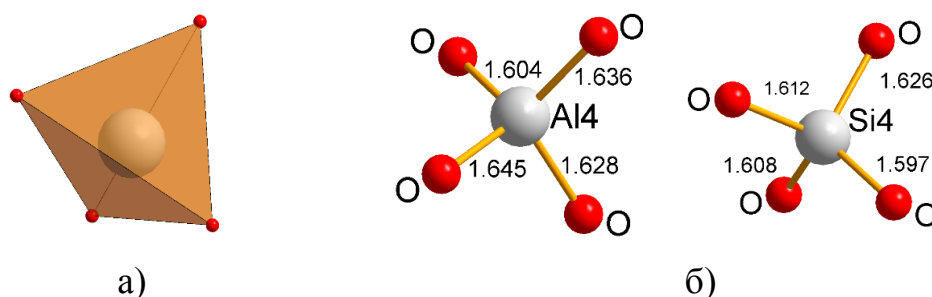


Рис.3.14. Будова тетраедрів $[Al(Si)O_4]$, міжатомні віддалі Al(Si)–O у структурі клиноптилоліту

Таблиця 3.9

Енергетичні характеристики атомів елементів, які входять до складу клиноптилоліту та простих оксидів

Символ	Електронна будова атому	χ		$r_{\text{КОВ}}, \text{\AA}$	$r_{\text{ІОН}}, \text{\AA}$
		[195,196]	[194]	[194]	[197]
Na	$[\text{Ne}]3s^1$	0.93	0.5*	1.79**	(+1) 1.02
K	$[\text{Ar}]4s^1$	0.82	0.4*	2.24**	(+1) 1.38
Ca	$[[\text{Ar}]4s^2]$	1.00	0.7*	1.86**	(+2) 1.00
Al	$[\text{Ne}]3s^23p^1$	1.61	1.4*	1.26**	(+3) 0.54
Si	$[\text{Ne}]3s^23p^2$	1.90	1.6*	1.17**	(+4) 0.40
O	$[\text{He}]2s^22p^4$	3.44	3.2*	0.72**	(–2) 1.40

Примітка. * – електронегативності (χ) елементів у кристалах,
 ** – ковалентні радіуси атомів елементів у кристалах.

Адсорбційні властивості цеолітів залежать від їх кристалічної будови, геометрії елементів, які входять до складу сполук, типу хімічного зв'язку [188-190]. Інформацію щодо відносного вкладу тієї чи іншої компоненти зв'язку можна одержати на основі кристалохімічних досліджень, а також будови атомів (іонів), які утворюють зв'язки, розмірних факторів (таблиця 3.9). В таблиці 3.10 наведено відомості про міжатомні відстані в індивідуальних оксидах та клиноптилоліті Z-0.

Таблиця 3.10

Розрахункові та експериментальні значення міжатомних відстаней в індивідуальних оксидах та природному клиноптилоліті

Зв'язок	Клиноптилоліт	Σ іон, Å	Σ ков, Å	Оксид	$i_{\text{іон}}$
Na–O	2.553-3.127	2.42	2.51	2.403 [198]	79*
K–O	2.793-3.468	2.78	2.96	2.787 [199]	81*
Ca–O	2.423-2.629	2.40	2.58	2.408 [200]	75*
Al–O	1.604-1.645	1.94	1.98	1.855-1.974 [201]	59*
Si–O	1.597-1.626	1.80	1.89	1.592-1.618 [202]	54*

Примітка. * – ступінь іонності зв'язку ($i_{\text{іон}}$) розраховується як різниця електронегативностей елементів у кристалах ($\Sigma\chi$).

При переході від індивідуальних оксидів Na, K, Ca до клиноптилоліту міжатомні відстані Me–O зростають, що вказує на посилення іонності хімічного зв'язку. Протилежна закономірність спостерігається при переході від оксидів Алюмінію та Силіцію до клиноптилоліту – міжатомні відстані зменшуються, що вказує на посилення ковалентної складової відповідних хімічних зв'язків.

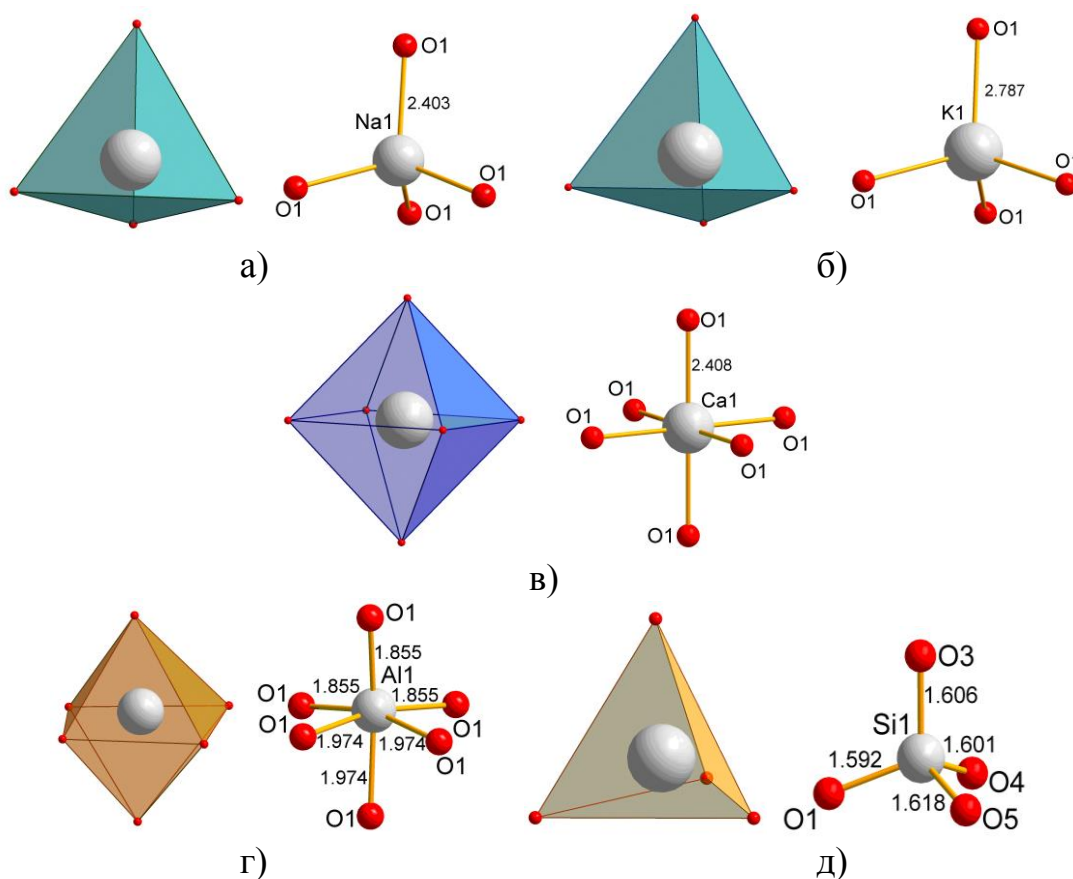


Рис.3.15. Координаційне оточення атомів металів та міжатомні відстані

Me–O в оксидах Na₂O (а) [198], K₂O (б) [199], CaO (в) [200],

Al₂O₃ (г) [201], SiO₂ (д) [202]

Також спостерігається вирівнювання довжин хімічних зв'язків Al–O, Si–O у тетраедрах [AlO₄] та [SiO₄], які формують аніонну підґратку клиноптилоліту шляхом з'єднання через вершини тригональних призм [AlO₄] та [SiO₄]. Розподіл електронної густини хімічних зв'язків Na(K)–O та Al(Si)–O представлено на Рис.3.16 (візуалізація здійснена з використанням програми Westa 3 [148]). Спостерігаємо щільне перекриття електронних хмар вздовж зв'язків Al(Si)–O (утворення жорстких ковалентних зв'язків у кільцях аніонного каркасу) (Рис.3.16а) та відсутність перекриття вздовж зв'язків Na(K)–O (утворення іонних зв'язків) (Рис.3.16б).

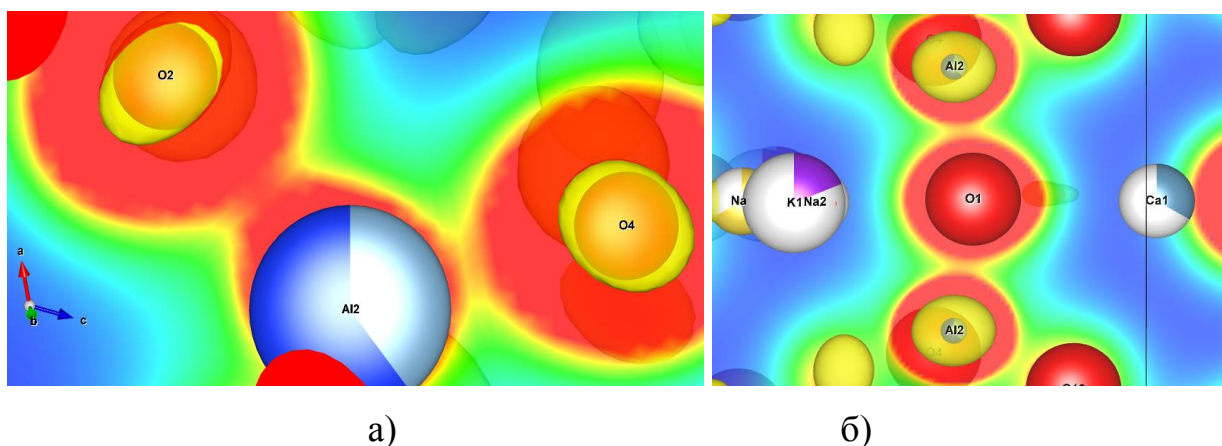


Рис.3.16. Розподіл електронної густини вздовж зв'язків Al(Si)–O (a) та Na(K)–O (б) (візуалізація здійснена з використанням програми Westa 3 [148])

Зміна міжатомних відстаней Me–O та координаційного оточення атомів Me свідчить про утворення клиноптилоліту як індивідуальної сполуки (не суміш оксидів). При цьому атоми Al та Si у клиноптилоліті виступають в якості центральних аніоноутворюючих атомів аніонного каркасу, який складається з груп $[AlO_4]$ та $[SiO_4]$. Катіонну групу формують атоми Na, K, Ca які розташовуються у порожнинах каркасу аніонних груп. Тому клиноптилоліт можна розглядати як катіоніт, в якому іони лужних та лужноземельних металів здатні заміщуватись іонами інших (важких) металів.

На Рис.3.17 представлено оглядовий РФС-спектр (XRS) досліджуваного зразка клиноптилоліту $1.4(Na,K)_2O \times (Ca,Mg)O \times 3Al_2O_3 \times 28SiO_2 \times 22H_2O$. Всі елементи, за винятком Натрію та Магнію, добре реєструються методом РФС. Відсутність Натрію та Магнію на оглядовому спектрі клиноптилоліту можна пояснити малим процентним вмістом вказаних елементів у зразку.

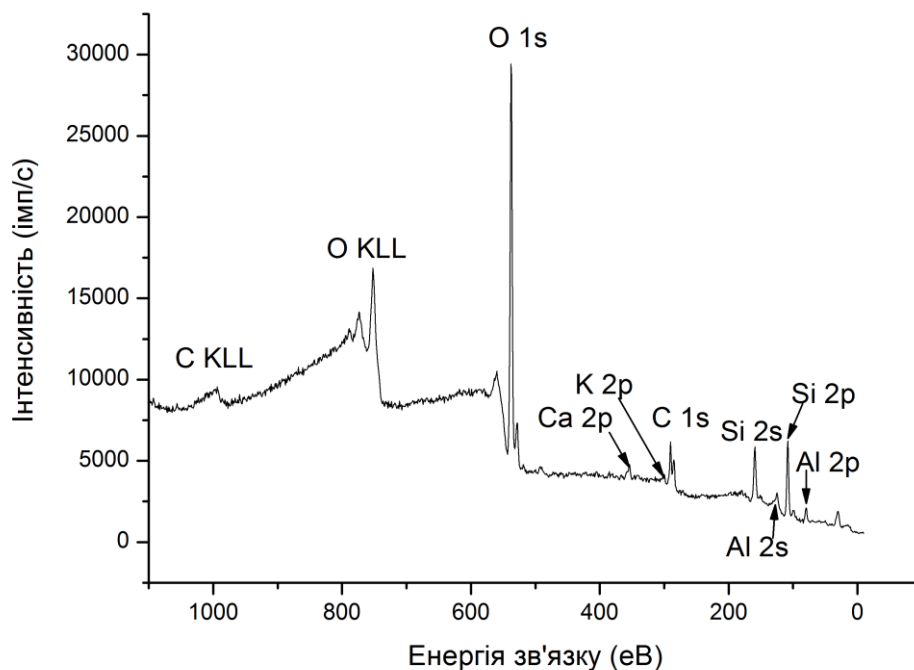


Рис.3.17. Оглядовий РФС-спектр досліджуваного зразка природного клиноптилоліту

Результати дослідження РФС спектрів внутрішніх електронів представлені на Рис.3.18-22, а результати вимірювання їх енергій зв'язку наведені в таблиці 3.11.

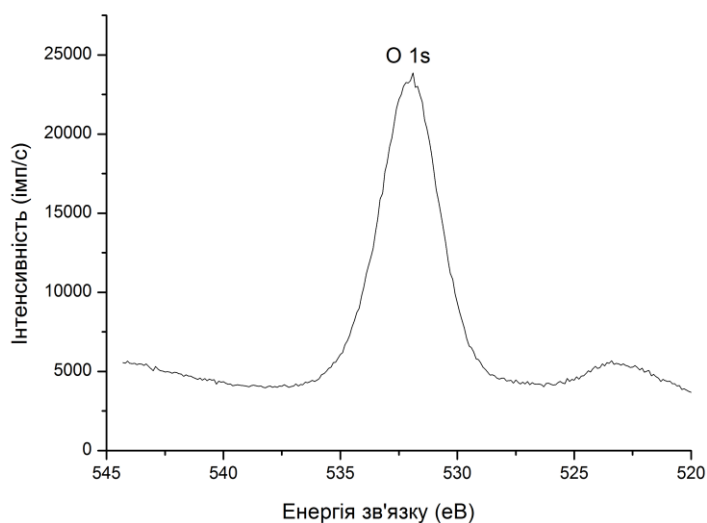


Рис. 3.18. РФС-спектр внутрішніх O 1s-електронів досліджуваного зразка природного клиноптилоліту

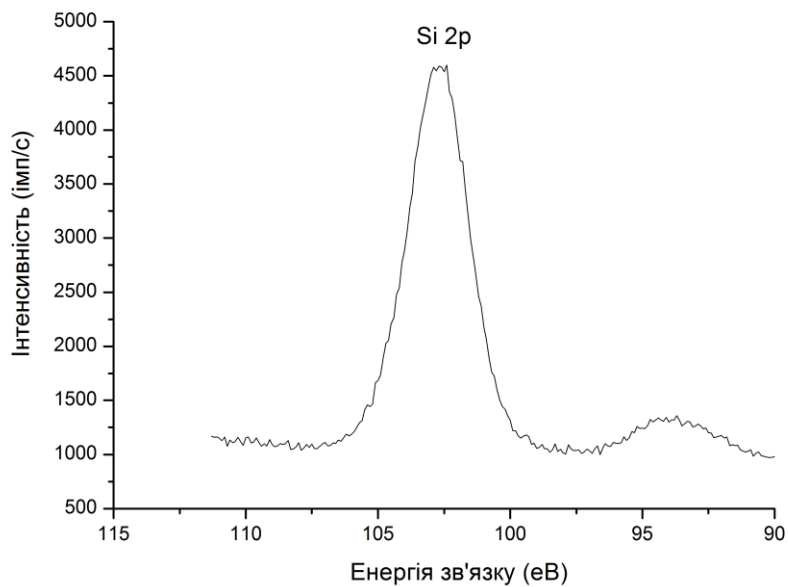


Рис. 3.19. РФС-спектр внутрішніх Si 2p-електронів досліджуваного зразка природного клиноптилоліту

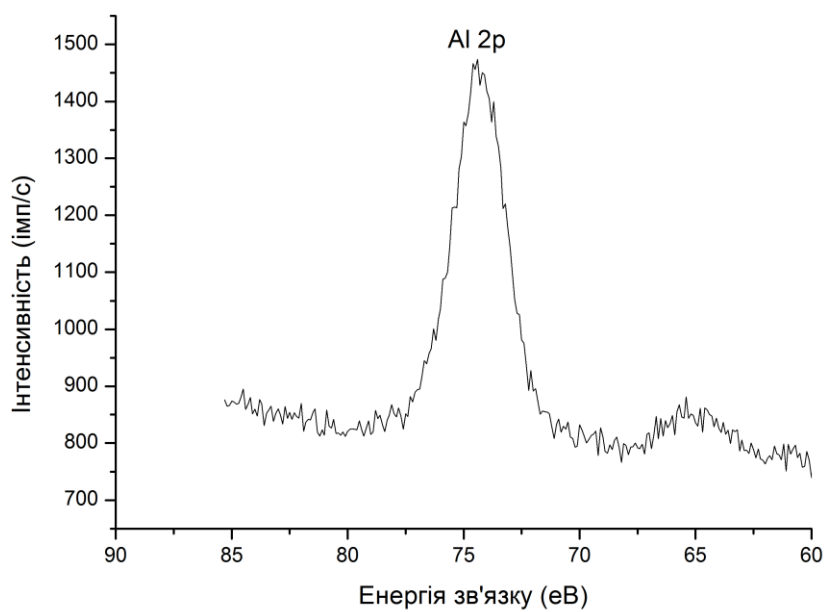


Рис. 3.20. РФС-спектр внутрішніх Al 2p-електронів досліджуваного зразка природного клиноптилоліту

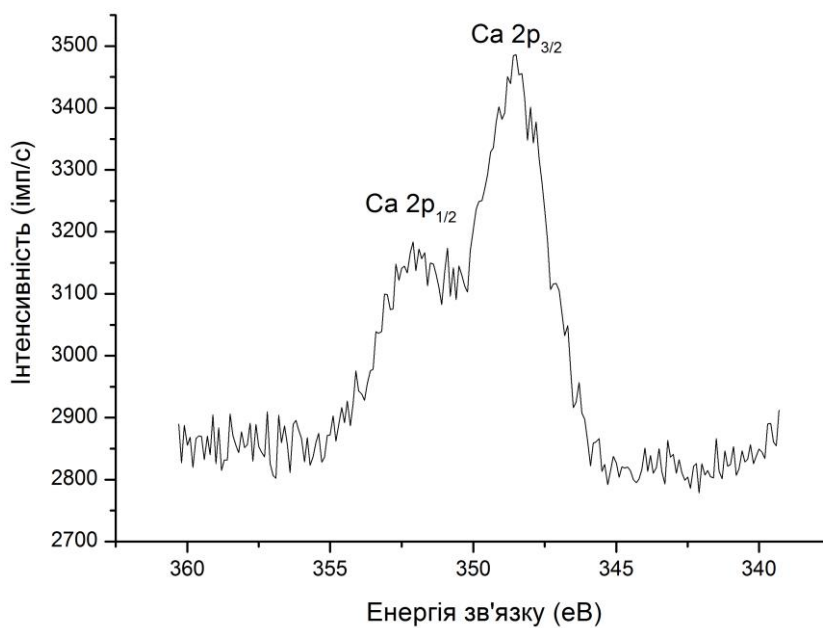


Рис. 3.21. РФС-спектр внутрішніх Ca 2р-електронів досліджуваного зразка природного клиноптилоліту

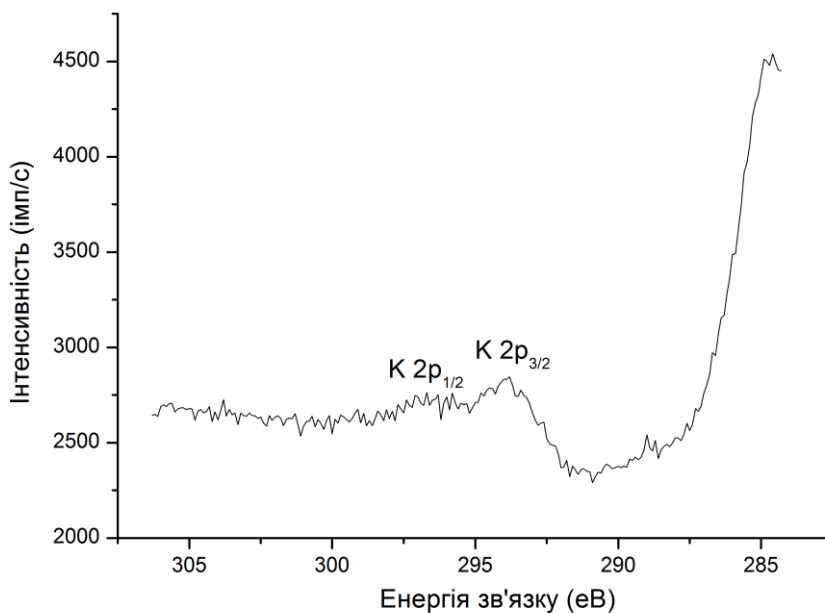


Рис. 3.22. РФС-спектр внутрішніх К 2р-електронів досліджуваного зразка природного клиноптилоліту

Таблиця 3.11

Енергії зв'язку внутрішніх електронів ($\pm 0,1$ eV) досліджуваного зразка
 клиноптилоліту $1.4(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \times (\text{Ca},\text{Mg})\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 28\text{SiO}_2 \times 22\text{H}_2\text{O}$

Внутрішній рівень	Енергія зв'язку, eV
O 1s	532.0
Ca 2p _{3/2}	348.6
K 2p _{3/2}	293.9
Si 2p	102.7
Al 2p	74.4

Для всіх внутрішніх електронів елементів Al, Si, наведених у табл.3.11, значення енергій зв'язку близькі до їх значень у їх вищих оксидах [203,204], а для елементів K, Ca значення енергій зв'язку близькі до аналогічних у солях, які характеризуються іонним типом хімічного зв'язку.

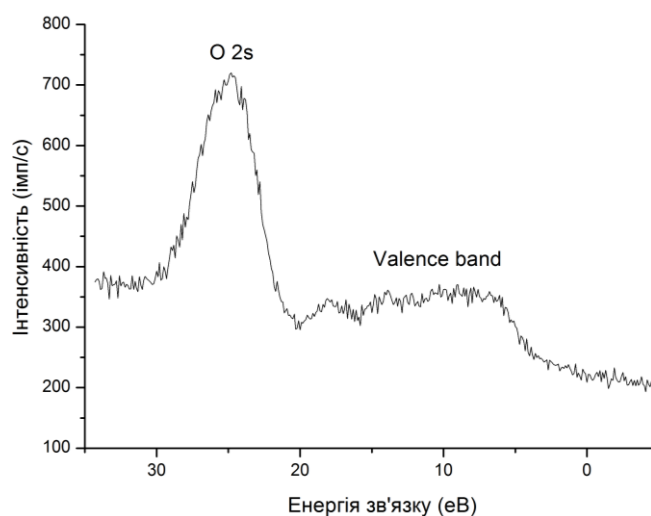


Рис.3.23. РФС-спектр валентних електронів досліджуваного зразка
 природного клиноптилоліту

Для модифікованих форм клиноптилоліту та зразків після іонообмінних процесів методом порошку проводили кристалохімічний аналіз структури з використанням програми *UnitCell* [147], результати якого наведено в таблиці 3.12. Дифрактограми одержаних модифікованих зразків представлені на Рис.3.24.

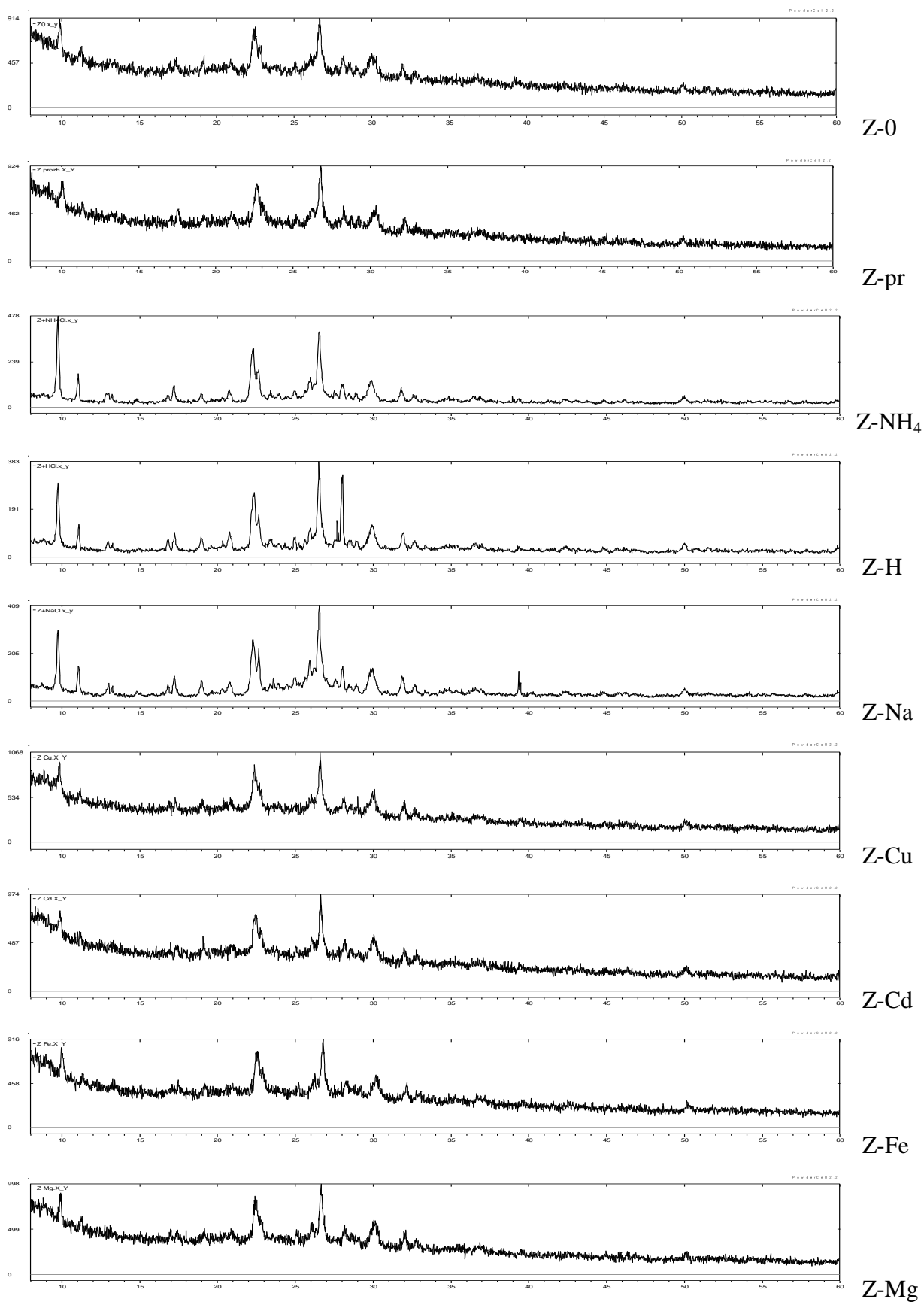


Рис.3.24. Дифрактограми модифікованих форм клиноптилоліту та зразків після іонообмінних процесів

При обробці клиноптилоліту HCl, інтенсивність рефлексів, в порівнянні з формою Z-Na зменшується, що свідчить про часткове руйнування структури клиноптилоліту. Причиною цього може служити вимивання Алюмінію з каркасу [199]. Для зразка Z-NH₄-pr у порівнянні зі зразком Z-NH₄ інтенсивність рефлексів також зменшується. Даний факт можна пояснити процесом термічного видалення Алюмінію і переходом частини його тетраедрично-координованих атомів у позакаркасні позиції. Вилучений Алюміній може займати як іонообмінні позиції, так і знаходитися у порах клиноптилоліту у вигляді окисних кластерів. Для всіх зразків клиноптилоліту характерним є галло в області кутів $2\theta = 15^\circ - 35^\circ$. Аналогічне галло спостерігається у аморфного кремнезему.

Таблиця 3.12

Параметри кристалічної ґратки модифікованих форм кліноптилоліту [188]

Форма	Сингонія, ПГ	Параметри елементарної комірки
Z-pr	моноклінна, $C 1 2/m 1 (12)$	$a=17.597, b=17.569, c=7.409 \text{ \AA},$ $\beta=117.23^\circ, V=2036.76 \text{ \AA}^3$
Z-NH ₄	моноклінна, $C 1 2/m 1 (12)$	$a=17.699, b=17.708, c=7.438 \text{ \AA},$ $\beta=116.78^\circ, V=2082.99 \text{ \AA}^3$
Z-H	моноклінна, $C 1 2/m 1 (12)$	$a=17.737, b=17.648, c=7.449 \text{ \AA},$ $\beta=116.72^\circ, V=2082.81 \text{ \AA}^3$
Z-Na	моноклінна, $C 1 2/m 1 (12)$	$a=17.673, b=17.693, c=7.446 \text{ \AA},$ $\beta=116.86^\circ, V=2077.43 \text{ \AA}^3$
Z-Cu	моноклінна, $C 1 2/m 1 (12)$	$a=17.610, b=17.590, c=7.425 \text{ \AA},$ $\beta=116.97^\circ, V=2049.88 \text{ \AA}^3$
Z-Cd	моноклінна, $C 1 2/m 1 (12)$	$a=17.604, b=17.615, c=7.411 \text{ \AA},$ $\beta=116.68^\circ, V=2050.70 \text{ \AA}^3$
Z-Fe	моноклінна, $C 1 2/m 1 (12)$	$a=17.580, b=17.543, c=7.399 \text{ \AA},$ $\beta=116.88^\circ, V=2036.26 \text{ \AA}^3$
Z-Mg	моноклінна, $C 1 2/m 1 (12)$	$a=17.591, b=17.590, c=7.422 \text{ \AA},$ $\beta=116.90^\circ, V=2048.25 \text{ \AA}^3$

Результати кристалоструктурного аналізу модифікованих форм природного клиноптилоліту показали (табл.3.12), що обробка розчинами HCl, NaCl призводить до зростання об'єму елементарної комірки за рахунок збільшення каналів (як за напрямком осі *a*, так і осі *c*). Це повинно приводити до покращення адсорбційних властивостей модифікованих форм.

3.4. ІЧ- та Раман-спектроскопія клиноптилоліту та його модифікованих форм

На Рис.3.25 представлено ІЧ-спектр природного клиноптилоліту Z-0 в області 4000-500 cm^{-1} . Як видно з рисунку, для природного клиноптилоліту в області 4000-3000 cm^{-1} спостерігається смуга з максимумом при 3618 cm^{-1} , яка характерна для коливання місткової бренстедівської OH-групи у фрагменті Si(OH)Al, а розмита смуга з максимумом у діапазоні 3300-3460 cm^{-1} є характерною для молекулярної води.

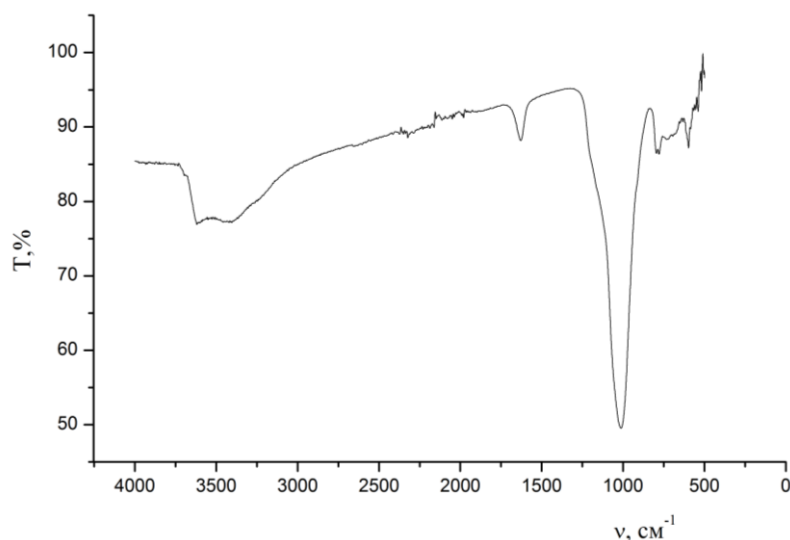


Рис.3.25. ІЧ-спектр природного клиноптилоліту (Z-0)

При 1627 cm^{-1} спостерігається смуга середньої інтенсивності, яку відносять до деформаційних коливань молекул H_2O . Інтенсивна широка смуга з максимумом при 1012 cm^{-1} відноситься до асиметричних валентних коливань зв'язків Si–O–Al. В області 800-400 cm^{-1} розміщені смуги, які відповідають

валентним симетричним коливанням структурного фрагменту Т–О–Т (де Т це атом Al або Si). Одержані результати добре узгоджуються з даним роботи [73].

ІЧ спектри одержаних модифікованих зразків клиноптилоліту представлені на Рис.3.26 та Рис.3.27.

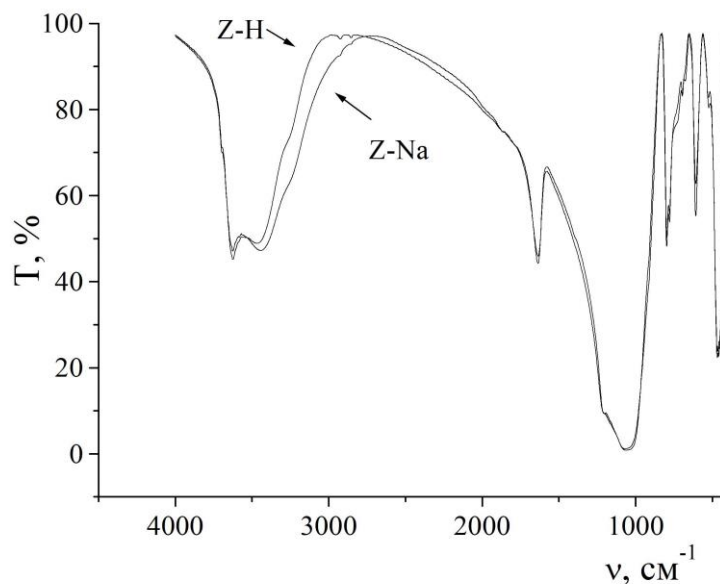


Рис.3.26. ІЧ-спектри модифікованих форм клиноптилоліту (Z-H, Z-Na)

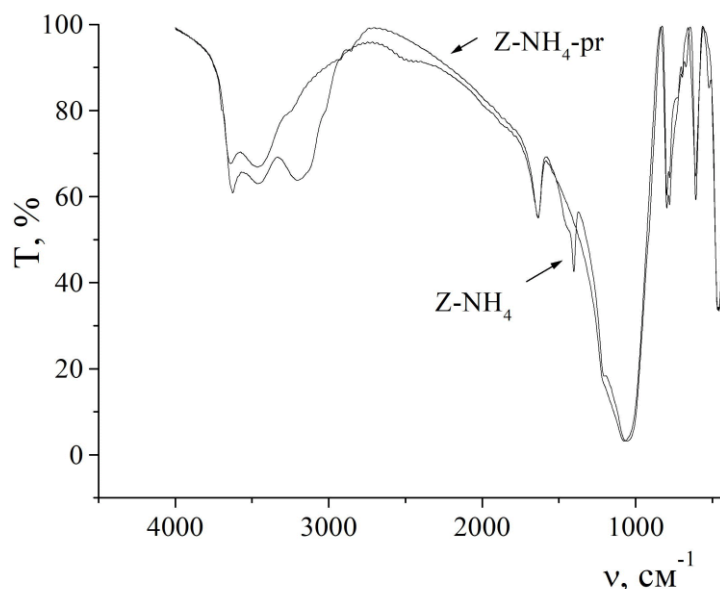


Рис.3.27. ІЧ-спектри модифікованих форм клиноптилоліту (Z-NH₄-pr, Z-NH₄)

На ІЧ-спектрах модифікованих форм клиноптилоліту Сокирницького родовища проявляються всі смуги поглинання, які характерні для цеолітів типу

HEU. Хід кривих майже не змінюється, оскільки заміна позакаркасних іонів, мало впливає на вигляд ІЧ-спектрів цеолітів. Визначальний вплив має наявність саме каркасної води та місткових бренстедівських ОН-груп.

Для зразка $Z\text{-NH}_4$ на ІЧ-спектрі (Рис.3.27), спостерігається характерна смуга поглинання при $\nu = 1400 \text{ cm}^{-1}$, що притаманна деформаційним коливанням NH -зв'язків катіону NH_4^+ , який введений іонним обміном. Для прожареного зразка клиноптилоліту ($Z\text{-NH}_4\text{-pr}$) дана смуга поглинання у спектрі відсутня, що пояснюється розкладом іону NH_4^+ та утворення водневої форми [205].

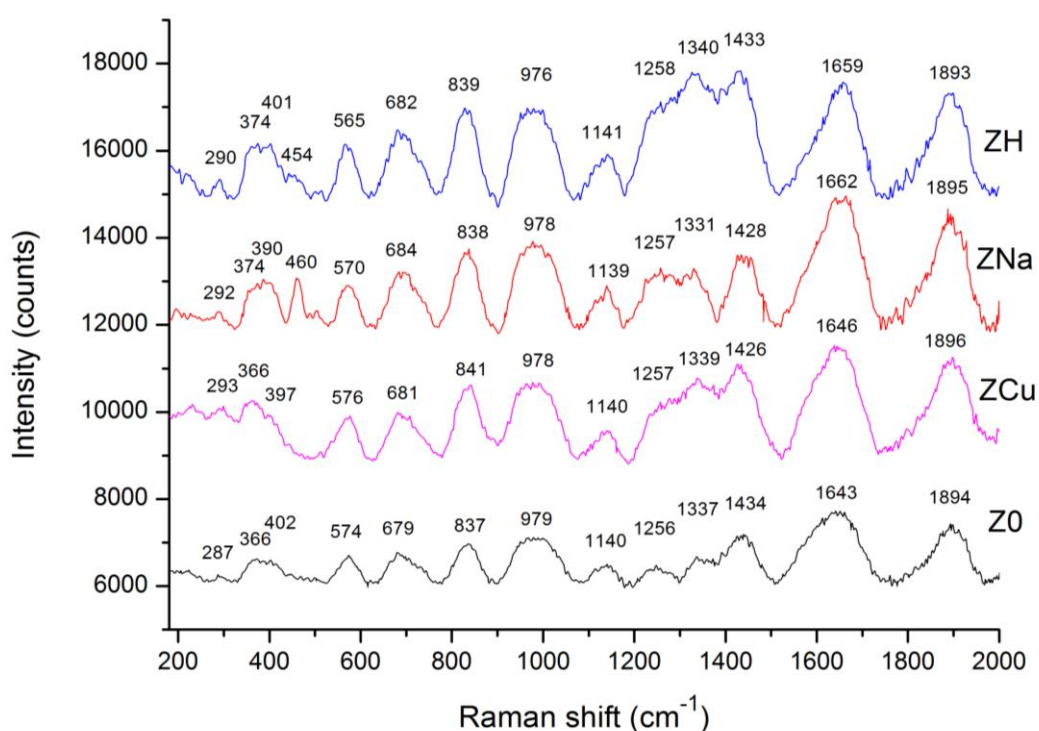


Рис.3.28. Раманівські спектри природного клиноптилоліту та деяких його модифікованих форм

Раманівські спектри природного клиноптилоліту та деяких його модифікованих форм (Рис.3.28) містять ряд піків, характерних для цеолітів групи «клиноптилоліт». Так, піки при $402\text{-}366 \text{ cm}^{-1}$ відносяться до слабких вібраційних коливань подвійних п'ятичленних кілець груп Si(Al)O_4 , при $576\text{-}565 \text{ cm}^{-1}$ – подвійних чотиричленних кілець. Їх незначне зміщення у менш хвильову область по відношенню до чистих представників цеолітів ($480\text{-}410 \text{ cm}^{-1}$ та $600\text{-}580 \text{ cm}^{-1}$)

пояснюється збільшенням співвідношення Si / Al. Піки при 682-679 см^{-1} відповідають симетричним деформаційним коливанням зв'язків O–Si(Al)–O, при 1140 см^{-1} асиметричним деформаційним коливанням зв'язків O–Si(Al)–O. Піки при 1662-1643 см^{-1} відносяться до коливань зв'язків O–H внутрішньокаркасних молекул H_2O . Незначні зміни в Раман-спектрах в діапазоні коливань псевдогратки 470-360 см^{-1} , ймовірно, є результатом незначної деформації чотири- та п'ятичленних кілець, які відбуваються в структурі клиноптилоліту в процесі їх модифікації.

3.5. Термічні дослідження клиноптилоліту та його модифікованих форм

При нагріванні клиноптилоліту Z-0 в температурному інтервалі 100-220°C на кривій DTG (Рис.3.29) спостерігається інтенсивний ендотермічний пік з температурним максимумом при 125°C, що вказує на вилучення води з породи клиноптилоліту. Фізично зв'язана вода вилучається при 125°C, а гідроксильна – при 180°C. На кривій TG втрата маси становить 9.22%. При подальшому нагріванні зразка на кривій DTG не ідентифікуються нові ефекти.

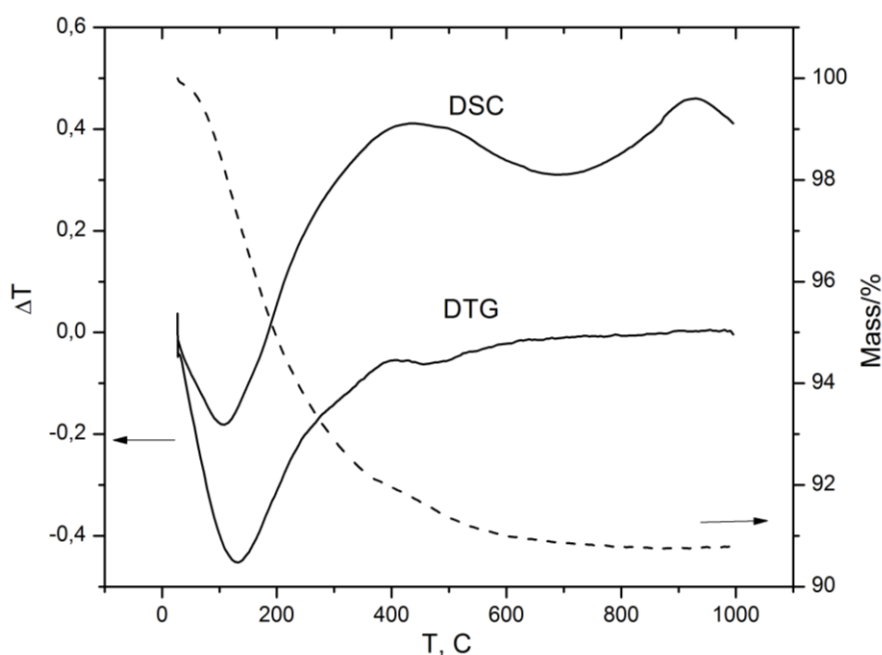


Рис 3.29. Дериватограми клиноптилоліту Z-0

Для всіх форм клиноптилолітового туфу характерним також є екзоефект при 910°C, який спостерігається на кривій DSC (без втрати маси на кривій TG), який, очевидно, пов'язаний з модифікаційними перетвореннями SiO_2 , що завжди присутній у клиноптилолітовому туфі (Рис. 3.29). В цьому інтервалі температур відбуваються модифікаційні перетворення кристобаліту (SiO_2) у α -тридиміт (SiO_2).

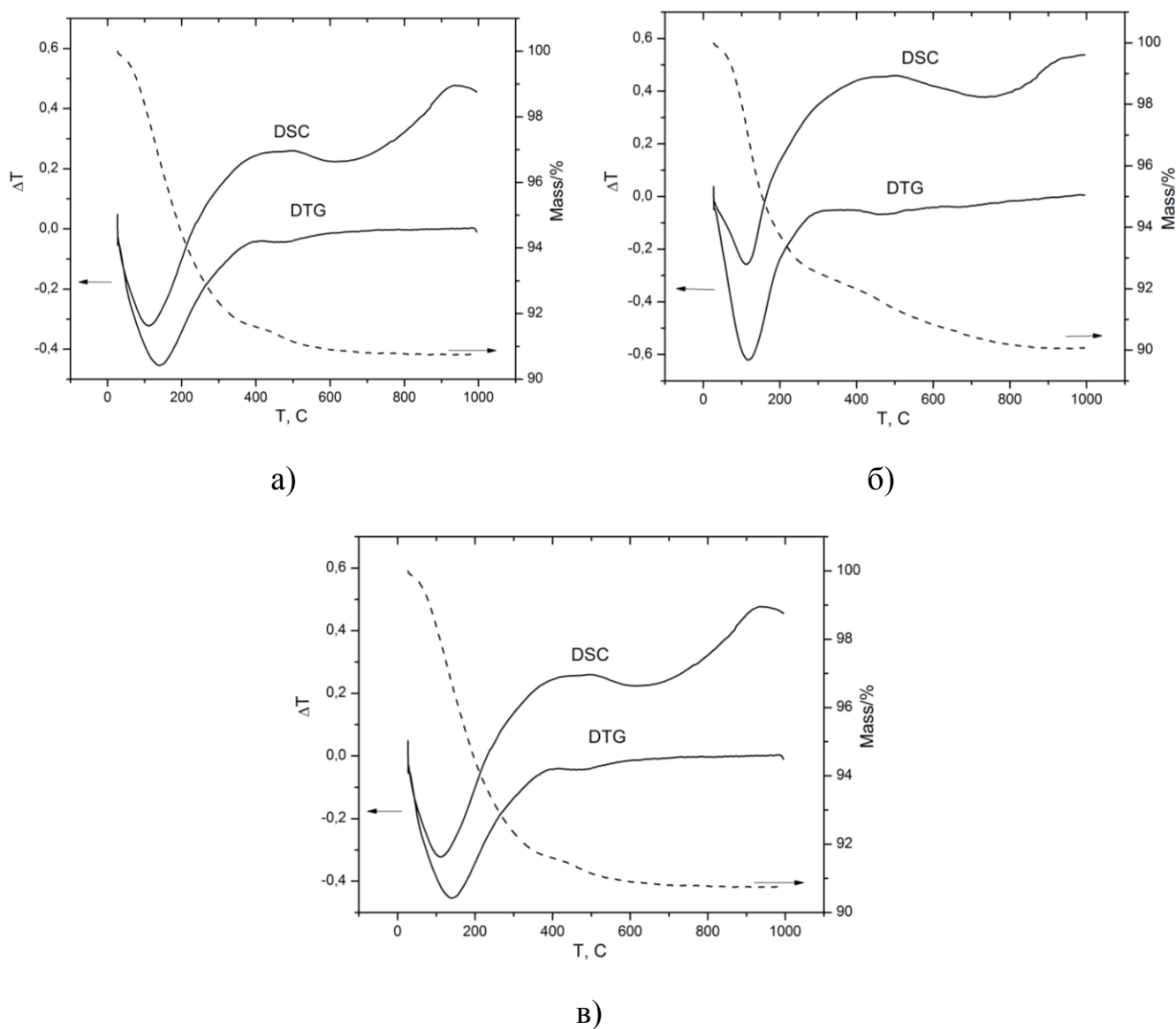


Рис 3.30. Дериватограми модифікованих форм клиноптилоліту
Z-Na (а), Z-H (б), Z-Cu (в)

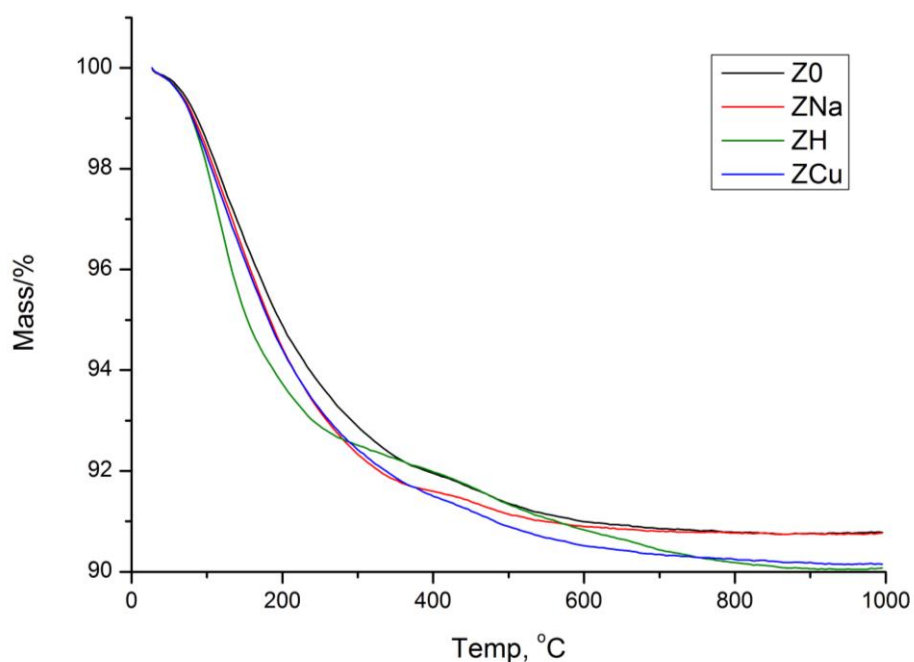


Рис 3.31. Втрати маси при нагріванні різних форм клиноптилоліту

Для інших форм клиноптилоліту (Z-Na, Z-H, Z-Cu) на дериватограмах характерними є такі ж ендоефекти (Рис.3.30). Втрата маси у всіх випадках не перевищує 10% (Рис.3.31) і складає для Z-Na – 9.23%, Z-H – 9.93%, Z-Cu – 9.84%, що добре узгоджується з результатами SEM-EDX аналізу складів природного клиноптилоліту та його модифікованих форм (пункт 3.1).

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ СОРБЦІЇ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ІЗ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

4.1. Сорбція іонів Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}

Для дослідження впливу деалюмінування одержали серію деалюмінованих форм (таблиця 4.1).

Деалюміновані форми одержували обробкою клиноптилоліту 1М розчином хлоридної кислоти протягом різних проміжків часу, на водяній бані при 90°C.

Одержані деалюміновані форми клиноптилоліту представлені у таблиці 4.1.

Додатково сорбцію досліджували на природному клиноптилоліті Z-0 та модифікованих формах (Z-Na, Z-NH₄).

Таблиця 4.1

Деалюміновані форми клиноптилоліту [206]

Форма	Час обробки 1М HCl, год	Вилучено Al	Вилучено Al ₂ O ₃
Z-H-1	0.5	0,323	0,611
Z-H-2	1.0	0,428	0.809
Z-H-3	1.5	0.502	0.949
Z-H-4	2.0	0.578	1.093
Z-H-5	3.0	0.654	1.237
Z-H-6	4.0	0.723	1.367
Z-H-7	5.0	0.819	1.549

Сорбційну здатність клиноптилоліту Z-0 можна підвищити за рахунок часткового видалення Алюмінію з його каркасу. Внаслідок чого збільшується внутрішня поверхня каналів зростає і збільшується об'єм пор. По мірі збільшення кількості видаленого Алюмінію (Рис. 4.1), збільшується і сорбція іонів Pb^{2+} і для зразка Z-H-7 її величина рівна 7.37 мг/г сорбенту. Подальше деалюмінування може привести до руйнування каркасу клиноптилоліту та втрати сорбційних властивостей.

Сорбційна рівновага настає у всіх випадках не раніше, ніж через 180 хвилин контактування сорбенту з розчином.

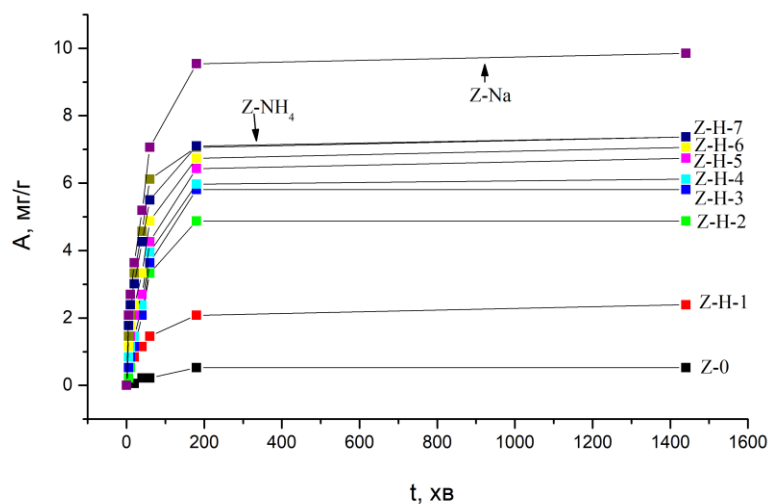


Рис.4.1. Кінетика сорбції Pb^{2+} на деалюмінованих формах клиноптилоліту

Для форм клиноптилоліту $Z-NH_4$ та $Z-H-7$ величини сорбції майже рівні (Рис. 4.1.), в той час як для натрієвої форми величина сорбції по відношенню до іонів Pb^{2+} є найвищою і складає 9.85 мг/г.

На графічній залежності сорбційної здатності клиноптилоліту від ступеня деалюмінування спостерігається майже лінійна залежність між цими величинами (Рис.4.2), тобто обробка кислотами сприяє зростанню сорбційної здатності клиноптилоліту, в той же час, як зазначалося раніше, нижчу величину сорбції водневих форм у порівняння з натрієвою та амонійною можна пояснити розміщенням вилученого Алюмінію у каналах клиноптилоліту.

При невисоких ступенях деалюмінування каркасу, величина сорбції прямопропорційно збільшується зі зростанням кількості вилученого Алюмінію (Рис.4.2). Коефіцієнт кореляції між двома зазначеними величинами $R > 0.9$, що свідчить про стійкий кореляційний зв'язок [206].

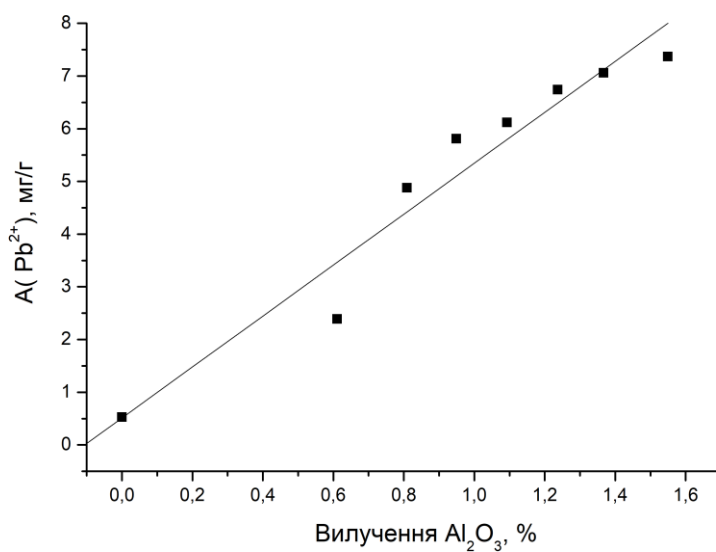


Рис.4.2. Залежність величини сорбції Pb^{2+} від кількості вилученого Al_2O_3

Прямолінійною є залежність і при сорбції іонів Cd^{2+} на деалюмінованих формах клиноптилоліту (Рис4.3). Коефіцієнт кореляції $R = 0.96$.

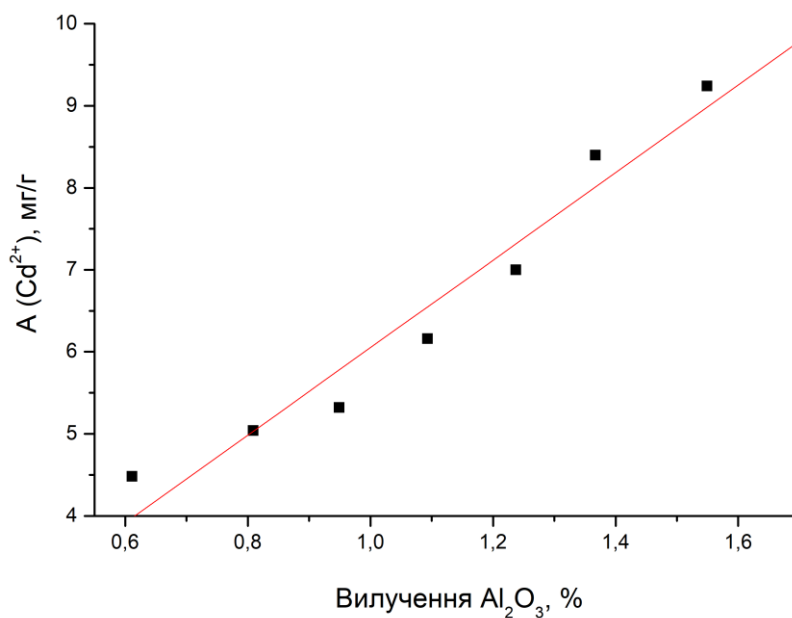


Рис.4.3. Залежність величини сорбції Cd^{2+} від кількості вилученого Al_2O_3

Більшу величину сорбції для іонів Кадмію у порівнянні з іонами Плюмбуму можна пояснити вищою початковою концентрацією, тобто більшою кількістю

моль металу, що припадає на грам сорбенту. Так для Кадмію вихідна концентрація складала 500 мг/л (що відповідає 0.00009 моль/г сорбенту), а для іонів Плюмбуму 600 мг/л (0.00006 моль/г сорбенту). Дана залежність спотерігається і при сорбції іонів Cu^{2+} (Рис 4.4) Так зі збільшенням початкової концентрації від 70 до 140.00 мг/л величина сорбції зростає з 0.67 мг/г до 12.9 мг/г сорбенту.

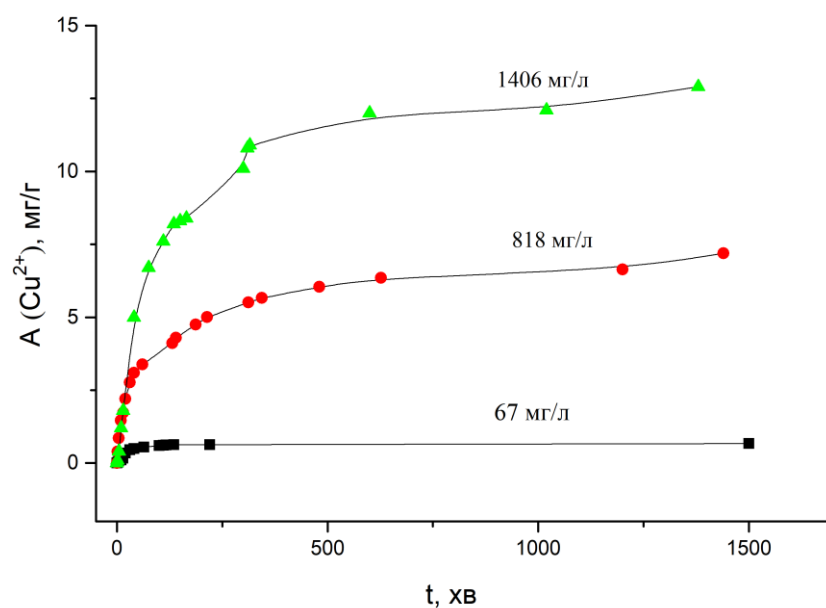


Рис.4.4. Кінетика сорбції Cu^{2+} при різних початкових концентраціях розчину на клиноптилоліті Z-Na

При невисоких концентраціях вихідного розчину (67 мг/л) на клиноптилоліті Z-Na вже за 40 хв адсорбується більше 70% іонів Cu^{2+} , при часі адсорбції 135 хв вдається вилучити біля 90%, а за одну добу концентрація іонів Cu^{2+} зменшується майже до рівня ГДК. При вищих концентраціях вихідних розчинів 816–1406 мг/л, за 40 хв вилучається порядку 35–38% іонів Cu^{2+} (Рис. 4.4) [207-211].

Подальша обробка кислотою є недоречною, оскільки згідно [40,212] вилучення великої кількості Алюмінію з каркасу, призводить до пониження сорбційної здатності.

Ізотерма сорбції іонів Купруму у межах концентрацій до 0.12 моль/л носить майже прямолінійний характер (Рис 4.5). Максимальна величина сорбції на клиноптилоліті Z-0 досягає 0.09 мг-екв/г.

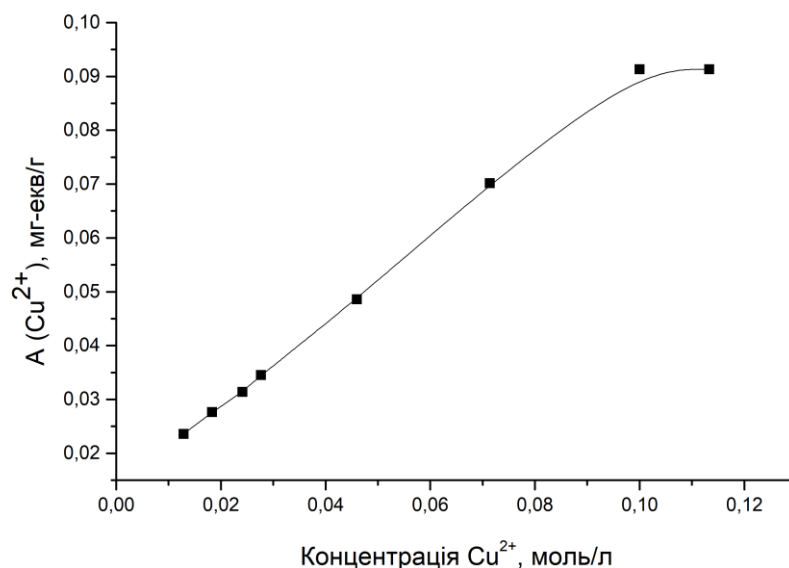


Рис.4.5. Ізотерма сорбції іонів Cu^{2+} на природному клиноптилоліті (Z-0)

На клиноптилоліті, обробленому хлоридною кислотою (Z-H) сорбція іонів Cu^{2+} відбувається значно краще, ніж на природному клиноптилоліті (Z-0) у декілька разів: при концентрації розчину CuSO_4 рівній 0.1 моль/л максимальна сорбційна ємність цього сорбенту досягає 0.40 мг-екв/г, що в чотири рази більше, ніж на клиноптилоліті Z-0. Незважаючи на те, що при попередній обробці вихідного зразка цеоліту велика частина обмінних іонів Na^+ і Ca^{2+} були замінені катіонами H^+ , при сорбції іонів Купруму на водневих формах Cu^{2+} обмінюється як на іони H^+ (рН розчину зменшується від 4.97 до 2.69), так і на інші обмінні іони (про це свідчить виявлення їх у розчині після сорбції). Тобто, при обробці хлоридною кислотою відбувається деалюмінівання каркасу (таблиця 4.1), але повний обмін обмінних катіонів на іони H^+ не відбувається. Це підтверджується і результатами SEM-EDX досліджень (таблиця 3.5) [194, 209,210].

Дослідження іонів, які виділяються у розчин, вказує, що при сорбції іонів Pb^{2+} найбільшу частку серед обмінних іонів складають іони Кальцію (Рис 4.6), що добре узгоджується з [40]. Іони Кальцію у структурі клиноптилоліту займають обмінні позиції М2 (поблизу перетину десяти- і восьмичленних кілець). Аналогічні позиції у низькокремнієвих клиноптилолітах займають і іони Pb^{2+} , Cd^{2+} та деякі інші. Цим пояснюється переважання обмінного іону Кальцію при сорбції важких металів [213].

Дослідження сорбції іонів Купруму на клиноптилоліті Z-0 у динамічних умовах також вказує, що природний необроблений клиноптилоліт є іонообмінником кальцієвої форми. Більша частина іонів Cu^{2+} обмінюється на катіони Ca^{2+} - 86.5%, на іони Na^{+} біля 12%, а на іони K^{+} обмінюється всього 1.5%. Отже, можна стверджувати, що Сокирницький клиноптилоліт є катіонним іонообмінником кальцієвої форми [208-210] (Рис.4.7).

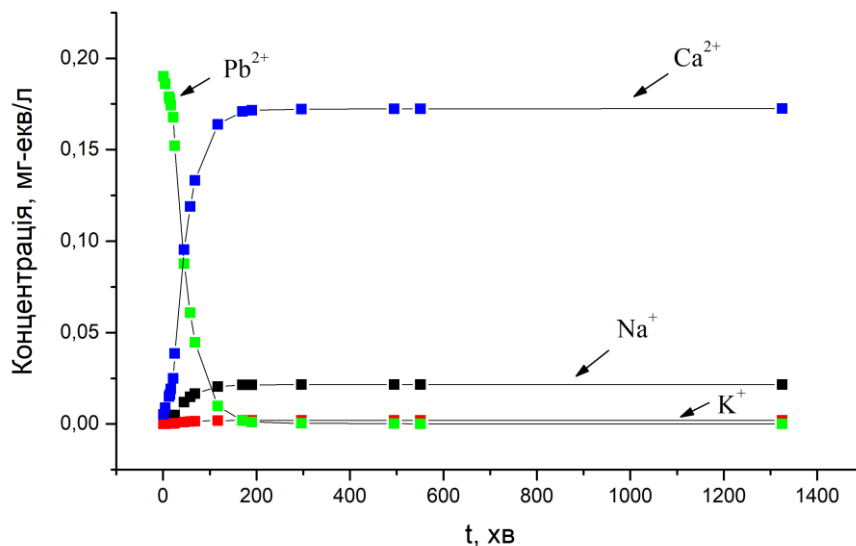


Рис.4.6. Кінетичні криві при обміні Pb^{2+} на природному клиноптилоліті (Z-0)

Водневий показник при цьому майже не змінюється і коливається у межах від 5.8 до 6.0. Кількість еквівалентів іонів, що виділяються у розчин, відповідає

кількості еквівалентів іонів Cu^{2+} у вихідному розчині, що підтверджує іонообмінний механізм вилучення іонів Купруму.

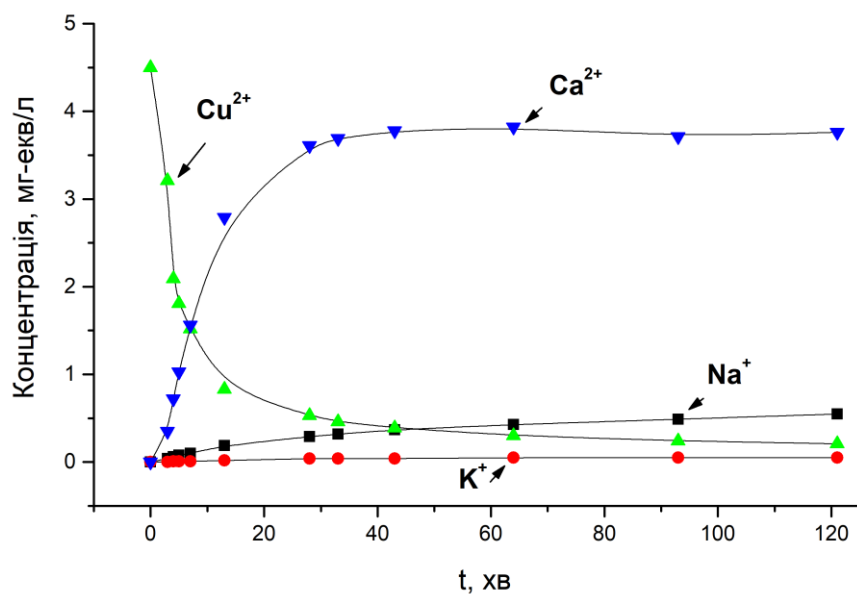


Рис.4.7. Кінетичні криві при обміні Cu^{2+} на природному клиноптилоліті (Z-0)

Це підтверджується і при дослідженні обробки природного цеоліту Z-0 [214] модифікуючими розчинами, наприклад NH_4Cl (Рис. 4.8) (динамічні умови).

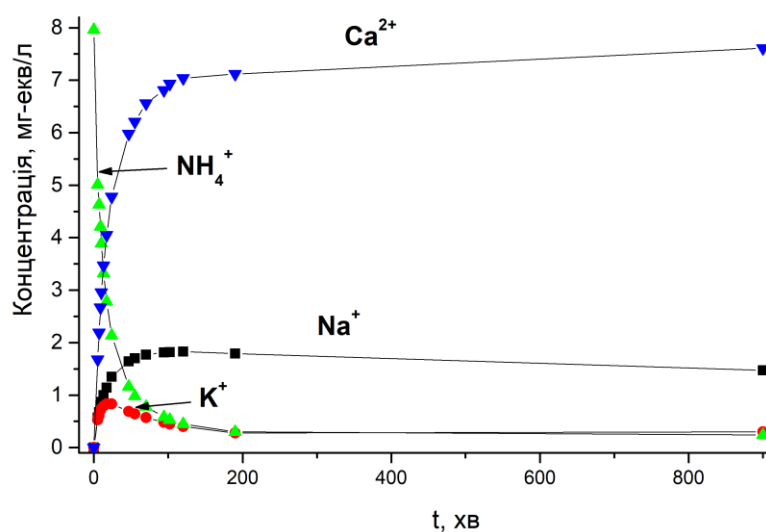


Рис.4.8. Кінетичні криві при обміні іонів амонію на природному клиноптилоліті (Z-0)

Отже, природний клиноптилоліт Z-0 може бути використаний для зниження концентрації зазначених іонів у водах. Але, оскільки при використанні природного клиноптилоліту, в результаті обміну, підвищується вміст Кальцію (твердість води зростає), для випадків, коли підвищений вміст Кальцію небажаний (вода для парогенераторів, для харчової промисловості, тощо) краще застосовувати модифіковані форми.

При невисоких концентраціях іонів Cu^{2+} у вихідному розчині, під час сорбції, можливе зниження концентрації до рівня гранично-допустимої, навіть на природному клиноптилоліті Z-0 (Рис. 4.9). Так, при початковій концентрації 10 мг/л для іонів Cu^{2+} зниження до рівня гранично допустимої концентрації можливе за 5 годин контакту клиноптилоліту з розчином [208, 209].

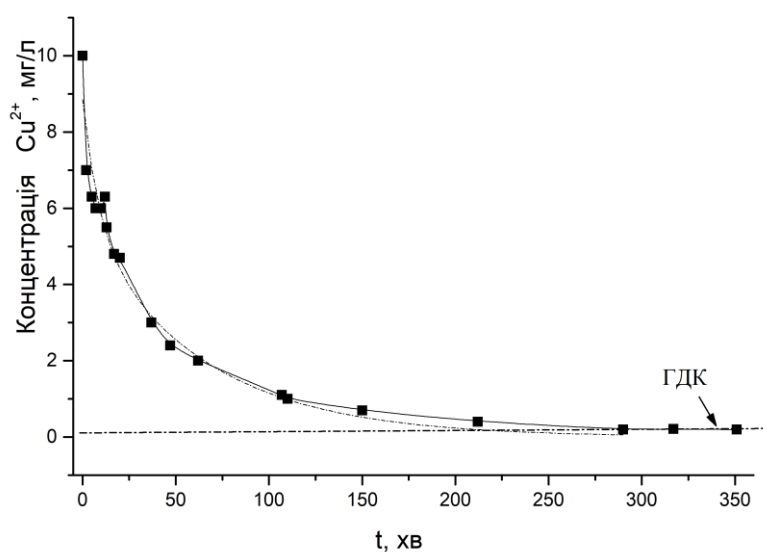


Рис.4.9. Кінетична крива зміни концентрації іонів Cu^{2+} в розчині під час іонного обміну на цеоліті Z-0 (співвідношення клиноптилоліт : розчин = 1:20)

Аналогічні результати отримано для Плюмбуму (Рис 4.10) на цеоліті Z-0. При початковій концентрації 48 мг/л вже через 200 хв їх концентрація становить менше 0.01 мг/л, тобто є нижчою ГДК.

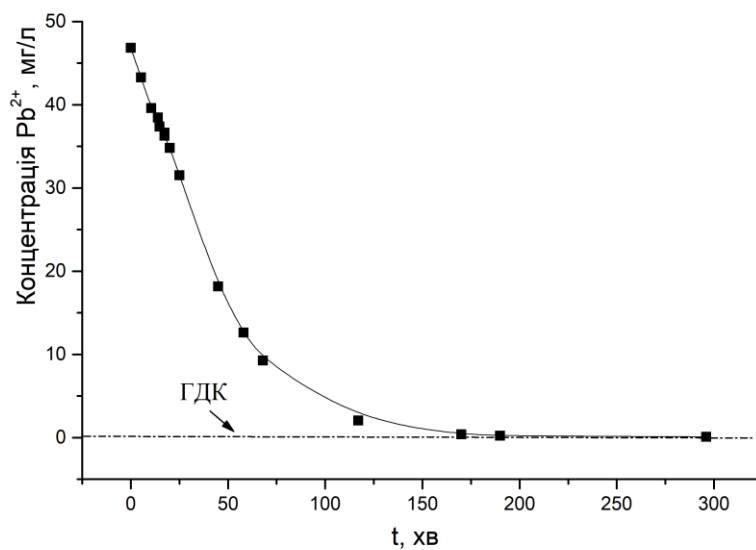


Рис.4.10. Кінетична крива зміни концентрації іонів Pb^{2+} в розчині під час іонного обміну на цеоліті Z-0 (співвідношення клиноптилоліт : розчин = 1:20)

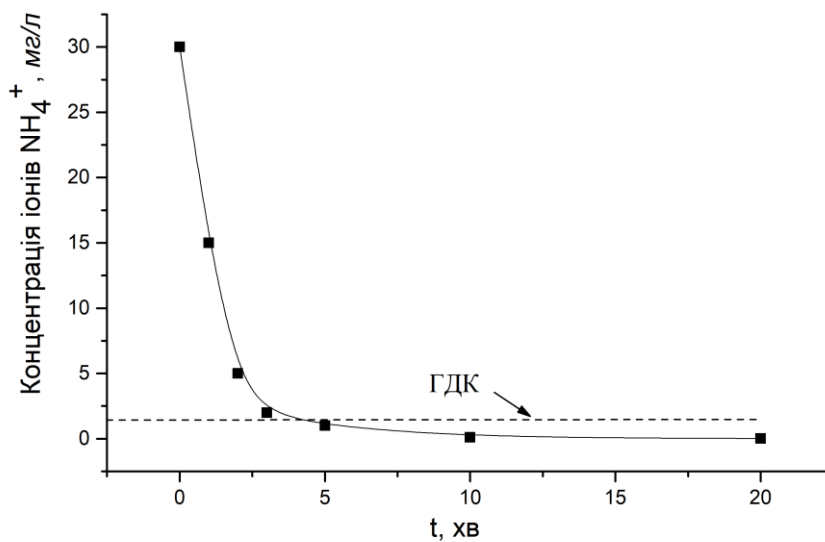


Рис.4.11. Кінетична крива зміни концентрації іонів NH_4^+ в розчині під час іонного обміну на цеоліті Z-0 (співвідношення клиноптилоліт : розчин = 1:20)

Можливість зниження концентрації нижче рівня ГДК досліджена і для іонів Cd^{2+} та амонію. Для іонів Cd^{2+} при вихідній концентрації 25 мг/л концентрація

знижується до рівня ГДК за 250 хв, а для іонів амонію у динамічних умовах при вихідній концентрації 30 мг/л зниження концентрації до рівня ГДК можна досягнути за 5 хвилин контакту (Рис 4.11) сорбенту з розчином [214].

Для з'ясування можливого впливу сторонніх іонів, які завжди знаходяться у воді у реальних умовах, було приготовано розчини з однаковою концентрацією іонів Cu^{2+} з використанням дистильованої води та водопровідної (КП Водоканал, м.Ужгород). Пониження вмісту Cu^{2+} відбувається однаково (знаходиться у межах похибки), тобто вміст сторонніх іонів, у тих кількостях, які містяться у водопровідній воді не впливає на вилучення іонів Cu^{2+} клиноптилолітом [215] (Рис 4.12).

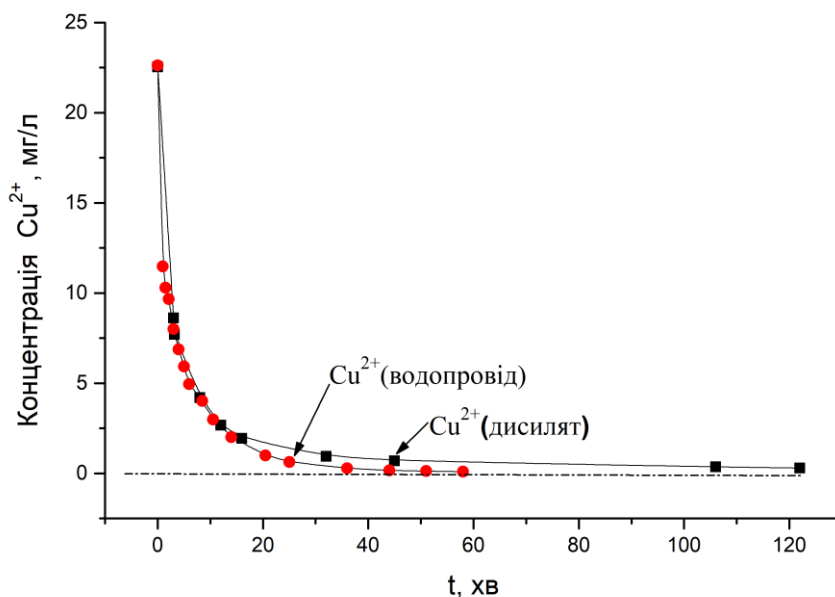


Рис.4.12. Кінетика зміни концентрації іонів Cu^{2+} в модельному розчині та водопровідній воді під час іонного обміну на цеоліті Z-0 (співвідношення клиноптилоліт : розчин = 1:20)

Дослідження сорбції іонів Cu^{2+} у статичних умовах вказують, що найкращими сорбційними властивостями по відношенню до іонів Cu^{2+} володіє натрієва форма клиноптилоліту Z-Na, а досліджені модифіковані форми по

сорбційній здатності можна розташувати в ряд (Рис. 4.13): $Z\text{-Na} > Z\text{-NH}_4 > Z\text{-O} > Z\text{-K}$ (статичні умови, вихідна концентрація Cu^{2+} - 250 мг/л) [210, 214]

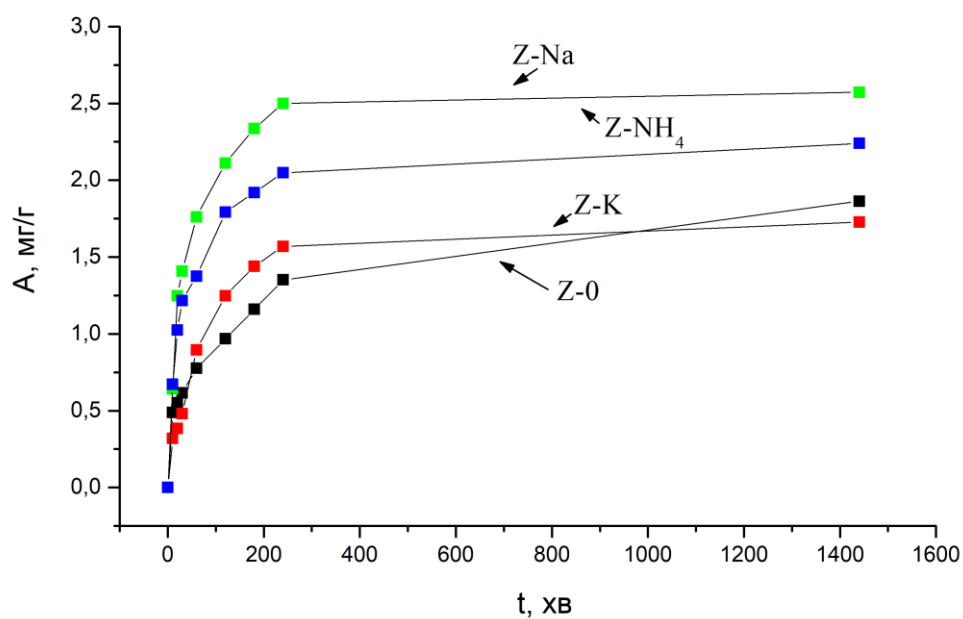


Рис.4.13. Сорбція іонів Cu^{2+} на модифікованих формах клиноптилоліту

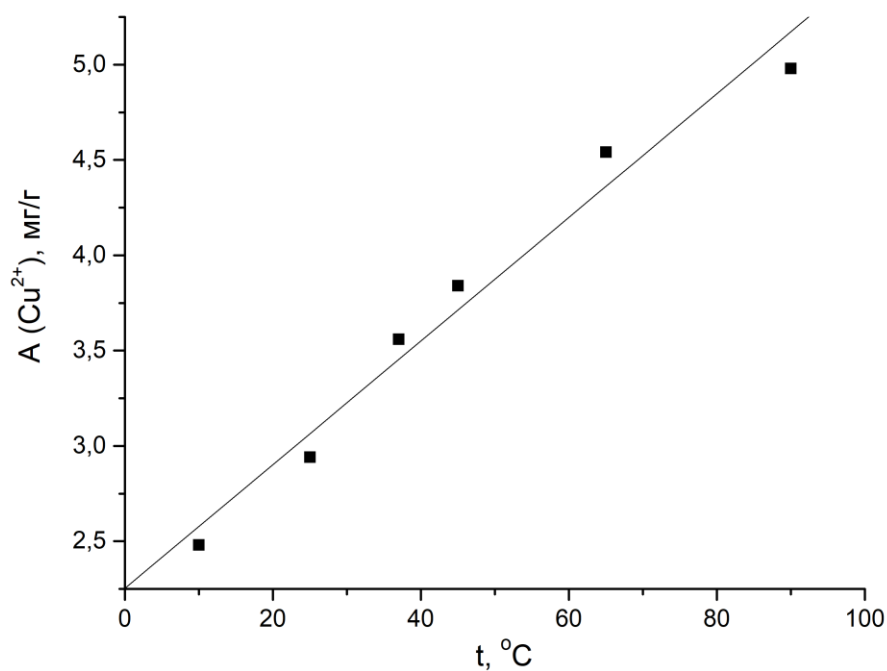


Рис.4.14. Залежність величини сорбції іонів Cu^{2+} від температури

При підвищенні температури адсорбційної системи спостерігалось збільшення величини сорбції іонів Cu^{2+} з 2.48 мг/г при 10 С до 4.98 мг/г при 90 С, (цеоліт Z-Na, час контактування 4 години, вихідна концентрація розчину 238 мг/л. (Рис 4.14)), що обумовлено підвищенням швидкості процесів дифузії, оскільки зміна температури майже не впливає на процес іонного обміну. Коефіцієнт кореляції $R = 0.98626$ [209, 210].

Для порівняння сорбційних властивостей Сокирницького клиноптилоліту з клиноптилолітами інших країн проведено дослідження сорбції іонів Cu^{2+} у статичних умовах при початковій концентрації 250 мг/кг (Рис 4.15).

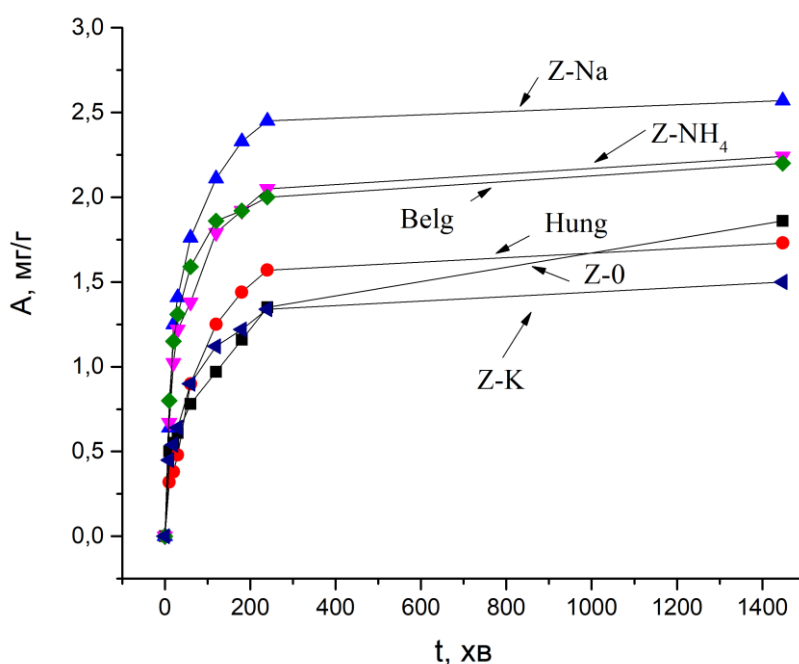


Рис.4.15. Сорбція іонів Cu^{2+} на модифікованих формах клиноптилоліту та природних клиноптилолітах різних країн (Belg- ,бельгійський, Hung-угорський клиноптилоліт (родовище MAD))

Серед природних клиноптилолітів найкращі сорбційні властивості по відношенню до іонів Cu^{2+} виявив клиноптилоліт походженням з Бельгії. Максимальна сорбція для даного зразка складає 2.2 мг/г. Для Сокирницького клиноптилоліту та клиноптилоліту з Угорщини величина максимальної сорбції складає 1.86 мг/г та 1.52 мг/г відповідно. Серед модифікованих форм

клиноптилоліту найкращими сорбційними властивостями володіє форма Z-Na, з максимальною сорбцією 2.57 мг/г сорбенту [215].

Слід відмітити, що у всіх досліджених природних клиноптилолітах основним обмінним катіоном є катіон Ca^{2+} . Так на іони Ca^{2+} для клиноптилоліту Z-0 обмінюється 82% іонів Купруму, для бельгійського – 87%, а для угорського – 72%.

Для іонів Плюмбуму при вихідній концентрації $C_{\text{вих}} = 337$ мг/л модифіковані форми клиноптилоліту Сокирницького родовища дають можливість понизити концентрацію іонів Pb^{2+} до 0.0067 мг/л (форма Z-Na) за 24 години контакту розчину з сорбентом (98% вилучення). Природний клиноптилоліт (Z-0) за таких умов знижує концентрацію іонів Pb^{2+} на 73%.

Кінетичні криві сорбції представлені на Рис 4.16.

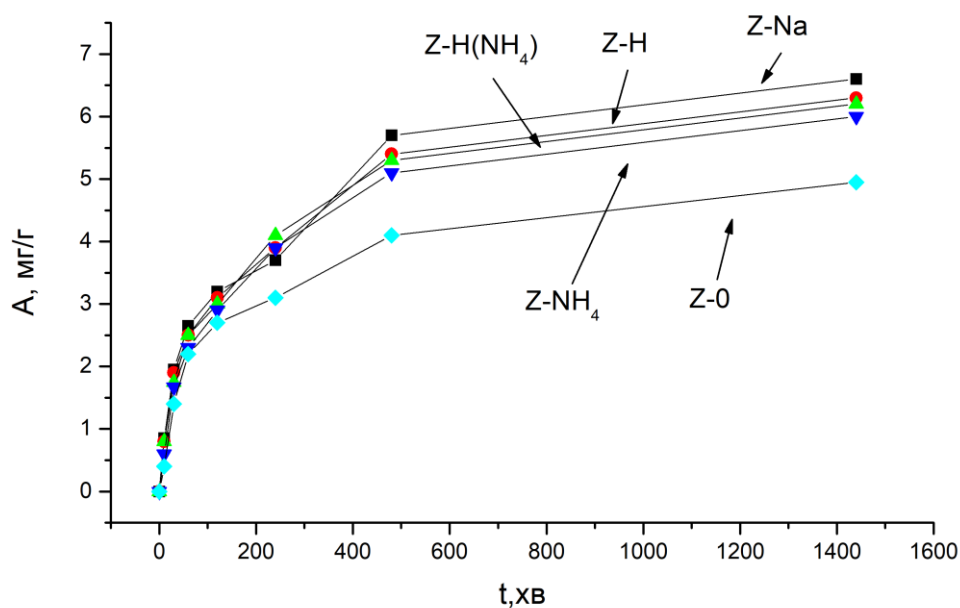


Рис.4.16. Кінетика сорбції іонів Pb^{2+} на природному клиноптилоліті та його модифікованих формах ($C_{\text{вих}} = 337$ мг/л)

З Рис. 4.16 видно, що будь-який із способів модифікації призводить до зростання сорбційних властивостей по відношенню до іонів Плюмбуму. Найкращі

сорбційні властивості виявив цеоліт Z-Na для даної форми величина сорбції зростає на 35% у порівнянні з природним клиноптилолітом Z-0.

Величина сорбції при контакті клиноптилоліту з розчином протягом доби складає 6.6 мг/г сорбенту, що відповідає 98% вилучення.

Вищу сорбційну здатність натрієвої форми у порівнянні з водневими можна пояснити частковим деалюмініванням каркасу клиноптилоліту та розташуванням вилученого Алюмінію у каналах каркасу, що не буде сприяти сорбції іонів Pb^{2+} [205,206,216].

Для можливості моделювання сорбції іонів металів на природному клиноптилоліті необхідно відшукати кореляційні зв'язки між величинами сорбції та характеристиками металів. Дослідження проводили у статичних умовах при вихідній концентрації ВМ у розчині рівній 1 ммоль/л.

Величини сорбції, заряди ядер та іонні радіуси [217] досліджуваних металів наведені у таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Величини сорбції, заряди ядер та іонні радіуси досліджуваних металів

Метал	Манган	Купрум	Цинк
$A \cdot 10^3$ ммоль/г	14.19	17.62	15.96
Заряд ядра(N)	25	29	30
Іонний радіус(r), нм	0.091	0.080	0.083
N/r	274.73	362.50	361.45

Як видно з таблиці 4.2, при прямолінійній залежності величини сорбції з зарядами ядер чи іонними радіусами елементів, величина сорбції іонів Цинку мала б перевищувати сорбцію іонів Купруму, проведені ж експериментальні дослідження доводять протилежне.

Але величина сорбції добре корелює з жорткістю іона (N/r). Знайдений кореляційний зв'язок узгоджується з літературними даними[205]. Так, величина

сорбції для іонів Плюмбуму(II) при аналогічній початковій концентрації складає 0.0263 ммоль/г, а $N/r = 650.7$ (Рис 4.17). Дана залежність характеризується ще вищим коефіцієнтом кореляції $R > 0.9$ [218,219].

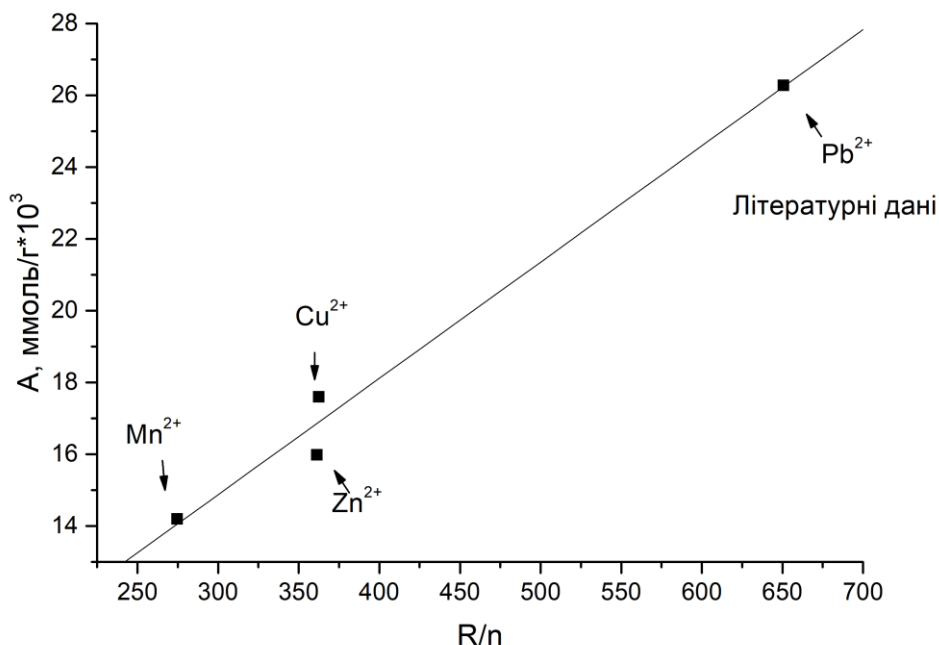


Рис 4.17. Залежність величини сорбції від жорсткості іона

Наступним етапом було дослідження процесу сорбції іонів важких металів на натрієвій формі клиноптилоліту з одночасним вимірюванням теплових ефектів.

Для дослідження теплового ефекту при сорбції іонів ВМ у розчин з відомою концентрацією іонів ВМ вносили певну кількість клиноптилоліту (10 г), температура якого відповідала температурі калориметра. Протягом 5 хв, перемішуючи розчин знімали покази термометра (головний період), після чого розчин декантували і визначали коцентрацію іонів ВМ у декантаті. Крім того, для визначення максимальної сорбції при умовах проведення досліді, проводили сорбцію протягом 24 годин при аналогічних умовах.

За рахунок гідратації каркасу клиноптилоліту (та інших процесів) при його контакті з водою виділяється тепло. Дану кількість тепла визначали досліджуючи зміну температури, при взаємодії 10 г клиноптилоліту з 300 мл дистильованої

води. Розрахунок кількості тепла, що відділяється (поглинається) під час взаємодії клиноптилоліту з водою проводили по формулі (4.1.).

$$Q_{\text{вз.з вод.}} = C_{\text{сист.}} \cdot \Delta t_{\text{вз.з вод.}}, \quad (4.1.)$$

Дані досліджень констант калориметра при взаємодії клиноптилоліту з водою представлені у таблиці 4.3.

Таблиця 4.3

Характеристики калориметричної системи¹

$Q_{\text{теор}}$	$Q_{\text{експ}}$	$C_{\text{сист}}$	$C_{\text{к}}$	$Q_{\text{вз.з вод}}$
259.92	219.93	354.55	54.55	18.80

Аналогічно були досліджені теплові ефекти при сорбції іонів досліджуваних металів, а саме іонів Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} та Cd^{2+} при взаємодії їх водних розчинів з клиноптилолітом.

Результати калориметричних досліджень представлені у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4

Характеристики калориметричної системи [221]

Іон	$Q_{\text{теор}}$	$Q_{\text{експ}}$	$C_{\text{сист}}$	$C_{\text{к}}$	$Q_{\text{проц}}$
Cu^{2+}	259.92	193.23	403.54	103.54	27.68
Ni^{2+}	259.92	210.45	370.50	70.50	25.19
Pd^{2+}	259.92	202.17	385.69	85.69	21.48
Cd^{2+}	259.92	232.20	335.80	35.80	27.17

Як видно з таблиці 4.4. теплові ефекти процесу взаємодії клиноптилоліту з розчинами металів знаходяться у межах від 21 до 28 кал. Більш інформативними є

¹ В даній таблиці і надалі (де не зазначено одиниць вимірювання) результати представлені в калоріях для зручності розрахунків.

вельчина теплового ефекту процесу віднесена до моля адсорбованого іону. Дану величину можна розрахувати:

$$Q_{\text{мол}} = (Q_{\text{проц}} - Q_{\text{вз.з вод.}})/n, \quad (4.2.)$$

де n - кількість молей сорбованого іона.

Величин сорбції іонів ВМ та розрахунки $Q_{\text{мол}}$ при контакті клиноптилоліту з розчинами іонів ВМ представлені у таблиці 4.5.

Таблиця 4.5

Величини сорбції та молярних теплових ефектів [221]

Іон	A ммоль/г	$Q_{\text{проц.}}$, кал	$Q_{\text{проц}} - Q_{\text{вз.з вод.}}$ кал (Дж)	$Q_{\text{мол.}}$, кДж/моль
Cu^{2+}	0.045	27.68	2.68 (11.26)	25.01
Ni^{2+}	0.053	25.19	8.88 (37.30)	69.86
Pd^{2+}	0.117	21.48	6.39 (26.84)	22.94
Cd^{2+}	0.050	27.17	8.73 (36.67)	73.33

Як видно з таблиці 4.5 сумарний тепловий ефект взаємодії клиноптилоліту з розчинами, що містять іони ВМ для досліджуваних іонів є додатнім (екзотермічний процес). Необхідно відмітити, що $Q_{\text{мол}}$ для іонів Ніколу та Кадмію є значно вищими за теплові ефекти Купруму та Плюмбуму.

Оскільки, сорбція іонів проходить за іонообмінним механізмом, то кількість теплоти, що виділяється (поглинається) при сорбції 1 моля іону ВМ ($Q_{\text{мол}}$) можна розкласти на 4 складові.

1. Тепловий ефект дегідратації сорбованого іону ($Q_{\text{дегідр}}$).

2.Тепловий ефект гідратації іону, що виділився в розчин внаслідок іонного обміну ($Q_{\text{гдр}}$).

3.Тепловий ефект відриву обмінного іону від каркасу клиноптилоліту $Q_{\text{відр}}$.

4.Тепловий ефект взаємодії сорбованого іону з каркасом клиноптилоліту $Q_{\text{карк}}$.

Тоді $Q_{\text{мол}}$ можна представити як алгебраїчну суму зазначених теплових ефектів [220,221].

$$Q_{\text{мол}} = Q_{\text{дегідр}} + Q_{\text{гдр}} + Q_{\text{відр}} + Q_{\text{карк}}, \quad (4.3.)$$

Останні два теплові ефекти відповідають тепловому ефекту іонного обміну.

$$Q_{\text{i.o.}} = Q_{\text{відр}} + Q_{\text{карк}}, \quad (4.4.)$$

Якщо припустити, що при сорбції іонів ВМ у розчин виділяються однакові обмінні іони (наприклад іони Na^+) можна розрахувати $Q_{\text{i.o.}}$.

$$Q_{\text{i.o.}} = Q_{\text{мол}} - Q_{\text{дегідр}} + Q_{\text{гдр}}, \quad (4.5.)$$

Теплоти гідратації (дегідратації) використані для розрахунків представлені у таблиці 4.6 [219].

Таблиця 4.6

Теплоти гідратації деяких іонів

Іон	$-\Delta H = Q,$ (кДж/моль)
Cu^{2+}	2080
Ni^{2+}	2139
Pd^{2+}	1516
Cd^{2+}	1838
Na^+	423

Оскільки, для дослідження використовувалась натрієва форма клиноптилоліту, то вважалось, що обмінними іонами є тільки іони Натрію. Тоді було розраховано тепловий ефект іонного обміну (таблиця 4.7).

Таблиця 4.7

Теплові ефекти іонного обміну іонів металів в ідеальних умовах
(обмінний іон Na^+) [221]

Іон	A ммоль/г (час конт. 5хв)	A ммоль/г (час конт. 24год)	$Q_{i.o.}$ кДж/моль
Cu^{2+}	0.045	0.455	-1208.99
Ni^{2+}	0.076	0.624	-1223.14
Pb^{2+}	0.117	0.822	-647.06
Cd^{2+}	0.050	0.303	-918.67

Найбільша величина сорбції, як за 5 хвилин, так і за 24 години контакту клиноптилоліту з розчином спостерігається для іонів Pb^{2+} . Найменше кількість за 24 години контакту сорбується іонів Cd^{2+} , а за 5 хвилин – іонів Cu^{2+} .

Значення теплових ефектів іонного обміну для всіх досліджених іонів ВМ є негативними (таблиця 4.7). Разом з тим, тепловий ефект іонного обміну не є визначальним для сумарного теплового ефекту процесу контактування клиноптилоліту з розчином, так як його величина є у кілька разів меншою за теплоти гідратації більшості іонів. Загальний тепловий ефект процесу визначається, за таких умов, складом рідкої фази.

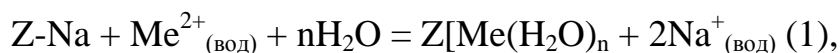
Провівши регресійний аналіз, виявилось, що між величиною сорбції та тепловим ефектом іонного обміну існує кореляційний зв'язок: прямолінійна залежність описується коефіцієнтом кореляції $R = 0.7$, що свідчить про суттєвий зв'язок між величинами, але дані зв'язки потребують подальших досліджень з використанням більшої кількості досліджуваних іонів [220,221].

4.2. Термодинамічні розрахунки іонообмінних процесів Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} на клиноптилоліті

Для квантово-хімічних розрахунків було використано програму MORAS2012 [175]. Використовувався напівемпіричний метод PM7. Проводилось дослідження в межах елементарної комірки «модельного» клиноптилоліту, в якому була підібрана ціла кількість атомів Силіцію та Алюмінію. В якості катіонів використовувалися лише іони Натрію. Кількість молекул води відповідала кількості води згідно з рентгеноструктурними даними.

Оптимізацію геометрії проводили до рекомендованого для таких систем значення норми градієнту $gnorm=4-5$. При подальшому розрахунку гессіана (другої похідної енергії) були знайдені частоти коливання та розрахована ентропія, яка в подальшому входила у розрахунок енергії Гіббса системи [175].

Результати дослідження можливості самовільного перебігу реакції (1) свідчать, що для іонів Кадмію реакція може протікати з зменшенням енергії Гіббса ($\Delta G < 0$) тільки при $n=5-6$, у інших випадках $\Delta G > 0$. Для іонів Плюмбуму – реакція можлива при $n=4-6$.



де, Z-Na - натрієва форма клиноптилоліту, Me^{2+} - іон металу.

Для іонів Купруму аналогічна реакція протікає самовільно при всіх значеннях n [222,223] (таблиця 4.8).

Таблиця 4.8

Зміна енергії Гіббса процесу в залежності від кількості води

Кількість H_2O (n)	ΔG , ккал/моль		
	Cd^{2+}	Cu^{2+}	Pb^{2+}
0	68.5	-58.0	31.5
1	44.7	-117.5	17.7
2	32.4	-44.8	8.3
3	14.4	-39.7	0.2
4	6.6	-9.0	-3.8
5	-20.6	-44.4	-17.0
6	-26.5	-42.3	-26.6

4.3. Термодинамічні розрахунки та дослідження сорбції іонів Феруму на клиноптилоліті

Однією з проблем побутового та промислового використання вод є підвищений вміст іонів Феруму. Для дослідження сорбції Феруму використовували модельний розчин $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Результати визначення концентрацій іонів Феруму, Натрію, Калію, Кальцію та Магнію при сорбції на природному клиноптилоліті зазначені в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9

Концентрація іонів металів у модельному розчині після сорбції

Час сорбції, хв	$\text{C}_{\text{Fe}^{2+}}$, мг/л	$\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}$, мг/л	C_{Fezag} , мг/л	C_{Na^+} , мг/л	C_{K^+} , мг/л	$\text{C}_{\text{Mg}^{2+}}$, мг/л	$\text{C}_{\text{Ca}^{2+}}$, мг/л
0	35.56	42.00	77.56	1.10	0.10	5.00	3.60
5	25.20	33.60	58.80	3.50	0.10	0.50	7.01
10	19.60	30.80	50.40	4.10	0.10	0.70	9.00
30	19.00	22.40	41.40	4.60	0.10	1.30	13.00
60	14.00	17.36	31.36	6.20	0.10	2.20	20.04
120	11.76	15.40	27.16	6.40	0.10	3.50	35.10
240	10.36	6.70	17.06	7.20	0.20	3.70	39.00
480	5.60	5.30	10.90	11.70	0.20	3.90	40.00
1440	3.36	1.70	5.06	17.90	0.70	4.00	42.00

Пониження концентрації іонів Феруму призводить до виділення у розчин іонів Кальцію, Магнію, Натрію та Калію. Найбільше серед обмінних іонів – іонів Кальцію.

Пониження концентрації Феруму може відбуватися за двома механізмами:

1. Сумісна сорбція іонів Fe^{3+} та Fe^{2+}
2. Окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} з послідуною сорбцією останніх.

За вісім годин величина сорбції досягає майже максимального значення [224-226].

Слід зазначити, що спостерігається значне пониження концентрації як іонів Fe^{2+} , так і загального вмісту Fe при сорбції.

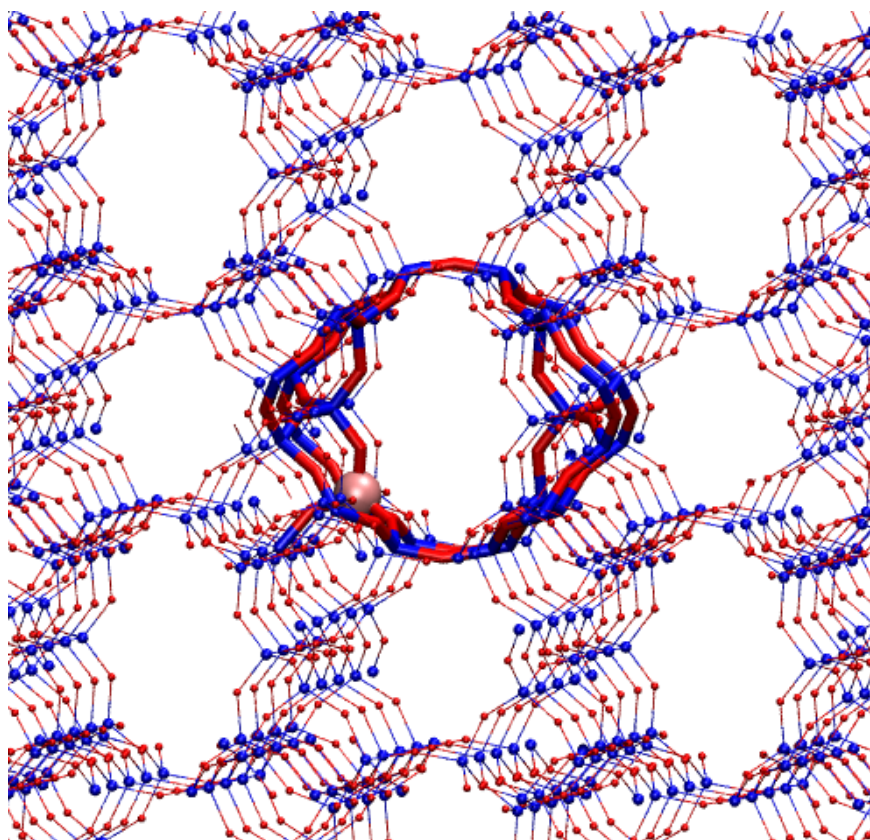


Рис. 4.18. Фрагмент клиноптилоліту для розрахунків

Для моделювання процесу сорбції було обрано фрагмент великої порожнини, із локалізацією атома Алюмінію у положенні T1 (Рис 4.18), так як згідно [176] саме це положення є енергетично вигідним у цеолітах типу HEU. Так як цеоліт має полімерну структуру, то вільні зв'язки, які утворюються при «обрізці» модельованого кластеру заповнювали атомами Гідрогену. Положення цих «закриваючих Гідрогенів» фіксували при оптимізації геометрії, що дає змогу забезпечити моделювання впливу зовнішнього жорсткого каркасу.

Обмінні катіони Ca^{2+} або Na^+ розміщували поряд з тетраедром $[\text{AlO}_4]$ у великій порожнині, таким чином, щоб забезпечити координацію по трьом атомам Оксигену (Рис. 4.19-4.20). Максимальна кількість молекул води, через геометричні обмеження, обумовлені самою коміркою, була рівна чотирьом для першої сольватної оболонки. Також, було розглянуто варіант із трьома молекулами води, що також реалізує координаційне число металу рівне шести, за рахунок координації на кисень цеолітного каркасу.

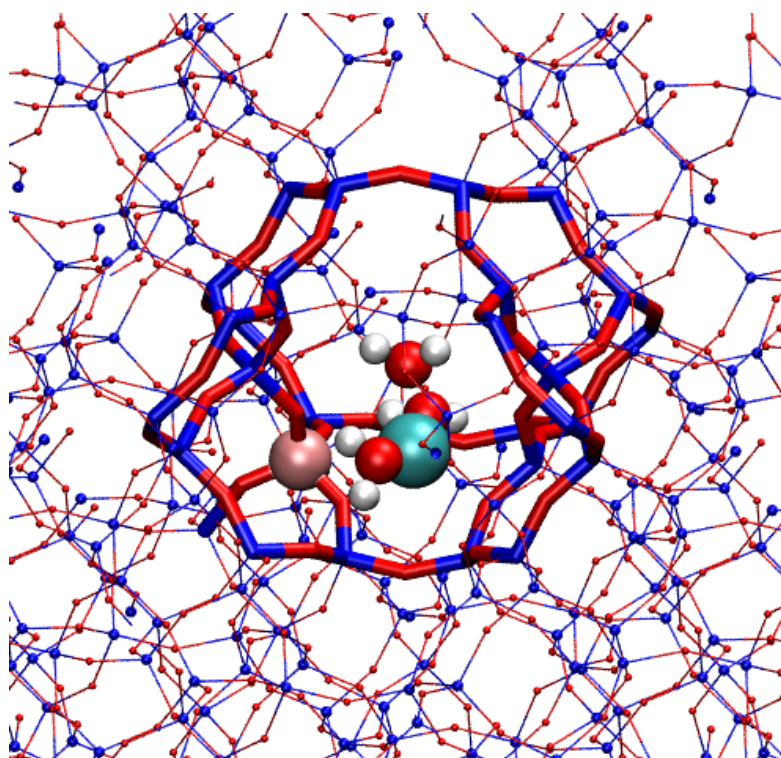
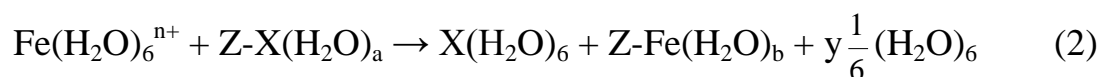


Рис. 4.19. Фрагмент клиноптилоліту з обмінним іоном Натрію координованим 3 молекулами води

Розрахунки проводили для обмінної реакції 2.



де $n = 2$ або 3 , $\text{X} = \text{Na}$ або Ca , $a = 3$ або 4 , $b = 3$ або 4 , $y = -1, 0$ або 1

Іони металів, не зв'язаних з клиноптилолітом, розглядались у вигляді гексагідратів. Молекули води, які можуть додатково сорбуватися або навпаки виділятися у процесі іонного обміну розглядались у вигляді $(\text{H}_2\text{O})_6$, оскільки за звичайних умов у рідкому стані вода має кластерну структуру.

Ферум розглядався у характерних ступенях окиснення +2 та +3, для яких розглянуто можливі електронні стани кожного із іонів до та після сорбції (низькоспіновий стан – мультиплетність 1 (Fe^{2+}) та мультиплетність 2 (Fe^{3+}); високоспіновий стан – мультиплетність 5 (Fe^{2+}) та мультиплетність 6 (Fe^{3+})).

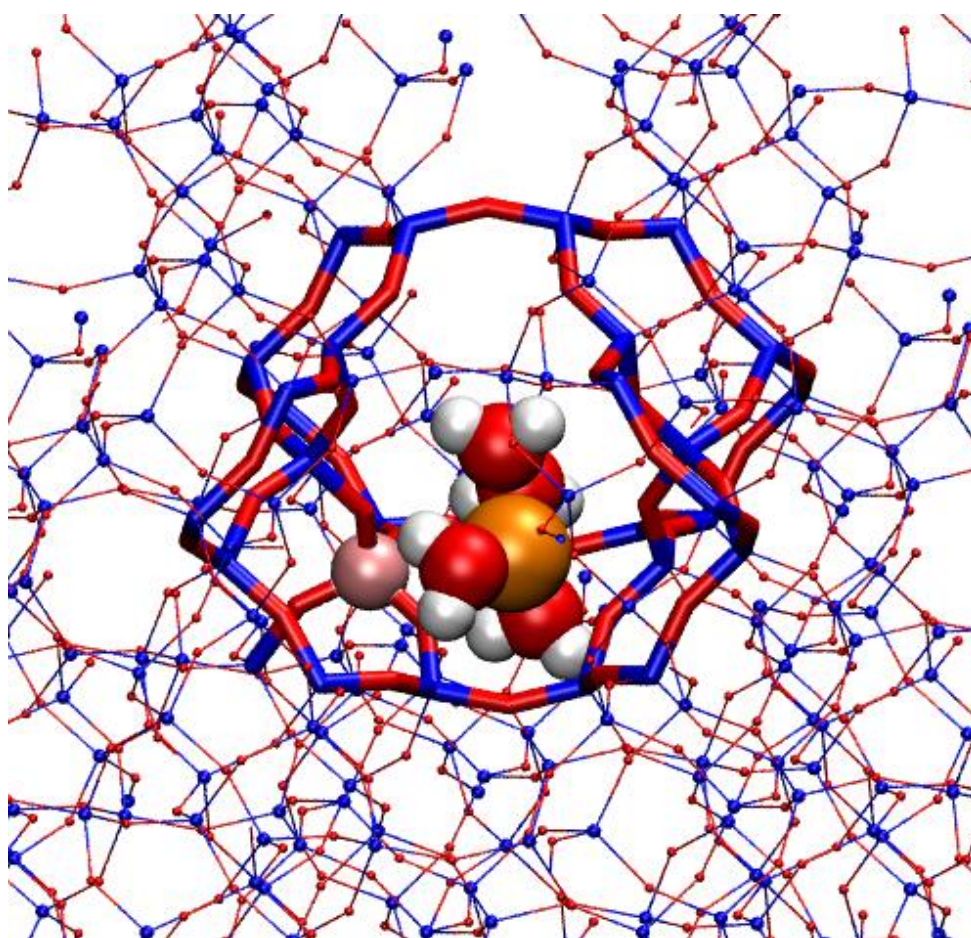


Рис 4.20. Фрагмент клиноптилоліту з іоном Феруму координованим
3 молекулами води

Розраховані значення зміни енергії Гіббса реакції іонного обміну наведено у таблицях 4.10-4.11. Слід відмітити, що у випадку іонів Натрію, іонний обмін можливий як у випадку Fe^{2+} так і у випадку Fe^{3+} . Тоді, як у випадку обміну з

катионами Кальцію, енергетично вигідною є лише реакція за участю Fe^{3+} . Також, у обох випадках іонний обмін за участю Fe^{3+} є набагато більш вигідним у порівнянні із Fe^{2+} [226].

Таблиця 4.10

Зміна енергії Гіббса при іонообмінній сорбції іонів Феруму при обміні на іон Na^+

Обмінний іон Na				
Кількість молекул H_2O , іон Na	Кількість молекул H_2O , іон Fe	Заряд Fe	Мульти-плетність	ΔG , ккал/моль
3	3	2	1	-99.1291
3	3	2	5	-116.893
3	3	3	2	-276.768
3	3	3	6	-311.212
4	4	2	1	-94.918
4	4	2	5	-120.114
4	4	3	2	-271.525
4	4	3	6	-314.938
3	4	2	1	-101.200
3	4	2	5	-126.396
3	4	3	2	-277.806
3	4	3	6	-321.220
4	3	2	1	-92.848
4	3	2	5	-110.611
4	3	3	2	-270.486
4	3	3	6	-304.930

Таблиця 4.11

Зміна енергії Гіббса при іонообмінній сорбції іонів Феруму при обміні на іон Ca^{2+}

Обмінний іон Ca				
Кількість гмолекул H_2O , іон Na	Кількість гмолекул H_2O , іон Fe	Заряд Fe	Мульти- плетність	ΔG , ккал/моль
3	3	2	1	27.296
3	3	2	5	9.532
3	3	3	2	-150.343
3	3	3	6	-184.787
4	4	2	1	40.923
4	4	2	5	15.727
4	4	3	2	-135.684
4	4	3	6	-179.097
3	4	2	1	25.225
3	4	2	5	0.0293
3	4	3	2	-151.381
3	4	3	6	-194.795
4	3	2	1	42.993
4	3	2	5	25.230
4	3	3	2	-134.645
4	3	3	6	-169.089

Розрахунки проведено з використанням програми xTB (Version 6.0.1 SAW181210) [176,177]. Застосовано напівемпіричний метод GFN2-xTB, який базується на модифікованій теорії функціоналу густини, а саме DFTB (Density Functional based Tight Binding) підході, що обумовлює його перевагу для моделювання систем за участю перехідних металів у порівнянні, наприклад, із методами Стюарта PM7 та PM6. Візуалізацію проводили програмою VMD [178].

4.4. Переваги та рекомендації використання клиноптилоліту при очистці вод

Враховуючи, що клиноптилоліт є обмінником кальцієвої форми, у процесах де збільшення твердості води є небажаним (вода для парогенераторів, для харчової промисловості, тощо) краще застосовувати модифіковані форми, наприклад натрієву.

При переході до динамічних умов іонний обмін протікає інтенсивніше, що призводить до підвищення швидкості вилучення металів.

При сорбції Феруму перевагою є те, що при використанні натрієвої форми сорбція можлива як у випадку Fe^{2+} так і у випадку Fe^{3+} . Тоді, як у випадку обміну з катіонами Кальцію (природний клиноптилоліт), енергетично вигідною є лише реакція за участю Fe^{3+} . Тому при використанні природного клиноптилоліту, слід додатково використовувати окиснювачі (H_2O_2).

Ще однією перевагою при незалізненні з використанням клиноптилоліту у порівняння з класичними методами (Birm) є простіше технологічне облаштування процесу, а саме, немає необхідності у відстоюванні чи фільтруванні.

До загальних переваг слід віднести також низьку вартість природного клиноптилоліту та можливість регенерації сорбенту, тому можна рекомендувати природний клиноптилоліт Сокирницького родовища та його модифіковані форми, як технологічний матеріал для процесів водопідготовки.

РОЗДІЛ 5. ВПЛИВ КЛИНОПТИЛОЛІТУ НА ВЛАСТИВОСТІ ҐРУНТІВ

5.1. Пробопідготовка ґрунту та рослин

5.1.1. Методики відбору проб ґрунту

Ґрунт висушували, добре перемішували, подрібнювали у фарфоровій ступці за допомогою товканчика і просіювали через сито з отворами 1 мм. Ґрунт, що не пройшов через сито знову подрібнювали і просіювали до тих пір, поки на ситі не залишаться лише кам'яні частинки. Просіяний ґрунт добре перемішували та розрівнювали тонким шаром на аркуші паперу. Проби відбирали методом конверту [227].

5.1.2. Методика мінералізації

100 г біологічного матеріалу (або ґрунту), подрібнювали, поміщали в колбу К'ельдаля на 500 мл і заливали 75 мл суміші, яка складається з однакових об'ємів концентрованих нітратної та сульфатної кислот та дистильованої води. На слабкому вогні проводили деструкцію біологічного матеріалу. Деструкція триває 30 - 40 хв, при цьому має утворитися прозорий розчин жовтого (бурого) забарвлення. Після деструкції, на сильному вогні з періодичним додаванням розчину нітратної кислоти проводили повну мінералізацію біоматеріалу. Мінералізація вважається закінченою тоді, коли при нагріванні (без додавання нітратної кислоти) над рідиною виділяється біла пара сульфатної кислоти, а мінералізатор перестає темніти. Після закінчення мінералізації до охолодженого мінералізату додавали 10-15 мл води, нагрівали до кипіння і для проведення денітрації по краплями додавали формалін. Для перевірки повноти денітрації краплю мінералізату наносили на фарфорову пластинку і додавали краплю розчину дифеніламіну (у концентрованій H_2SO_4). При появі синього забарвлення проведення денітрації продовжували. Після повної денітрації надлишок

формаліну усували нагріванням рідини протягом 5-10 хв. Об'єм мінералізату доводили водою до 180-200 мл [228].

5.1.3. Одержання водної витяжки

На хіміко-технічних терезах зважували 50–100 г повітряно-сухого ґрунту, просіяного через сито з отворами 1 мм, переносили в конічну колбу на 500–1000 см³ і заливали п'ятикратною кількістю прокип'яченої води (вільної від CO₂). Збовтували 3 хв і фільтрували крізь ватний фільтр. Перші порції, як правило, каламутні і їх фільтрували знову. Фільтрат збирали у суху колбу [227].

5.1.4. Одержання ацетатно-амонійної витяжки

Співвідношення ґрунт:розчин = 1:10; час дії – одна доба.

Для приготування 1 л буферного розчину використовували 108 см³ 98% розчину ацетатної кислоти і 75 см³ 25% розчину амоніаку. Вимірюючи ареометром густину CH₃COOH і NH₄OH, і за таблицею довідника знаходили їх масові частки у масових відсотках. Якщо вони відрізнялися від вищевказаних, об'єми розчинів для буферу розраховували за формулою:

$$V_2 = V_1 \frac{C_1 d_2}{C_2 d_1}, \quad (5.1.)$$

V_2 - шуканий об'єм реактиву, см³;

V_1 - необхідний об'єм реактиву, см³;

C_2 - знайдена масова частка речовини, мас.%;

C_1 - необхідна масова частка речовини, мас.%;

d_2 - густина яка відповідає знайденій масовій частці речовини, г/см³;

d_1 - густина знайденої масової частки, г/см³.

Знайдені об'єми ацетатної кислоти і розчину амоніаку приливають до 500 – 600 см³ бідистильованої води і доводять об'єм до 1 л [227].

5.2. Вплив клиноптилоліту на вміст важких металів у ґрунті та рН

Для дослідження впливу внесення клиноптилоліту на вміст Купруму у ґрунті та рН ґрунту, зразки ґрунту попередньо забруднювали іонами Купруму.

Початкова концентрація Купруму в ґрунті (ацетатно-амонійна витяжка) складала 151 мг/кг, рН=3.7. Вміст доданого клиноптилоліту становив 10%. Аналіз ґрунту проводився через кожні 10 діб, кожні п'ять діб ґрунт зволожували. Результати представлені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Залежність вмісту Купруму у ґрунті та рН від часу контактування

Дні	Концентрація іонів Cu^{2+} , мг/кг	рН _{актуальна}
0	151	3.70
10	144	4.05
20	138	4.25
30	132	4.45
40	129	4.70
50	126	5.10

З результатів даного етапу роботи видно, що додавання клиноптилоліту призводить до пониження валового вмісту Купруму у ґрунті. За 60 діб контакту концентрація іонів Купруму знижується з 151 мг/кг до 126 мг/кг, що складає 16%. Одночасно рН зростає з 3.7 до 5.1, що дає можливість використовувати клиноптилоліт Сокирницького родовища для зниження актуальної кислотності кислих ґрунтів.

На Рис.5.1 зображено зміну концентрації Cu^{+2} при різних температурах, досліді проводилися при температурах +5°C, +25°C, +35°C.

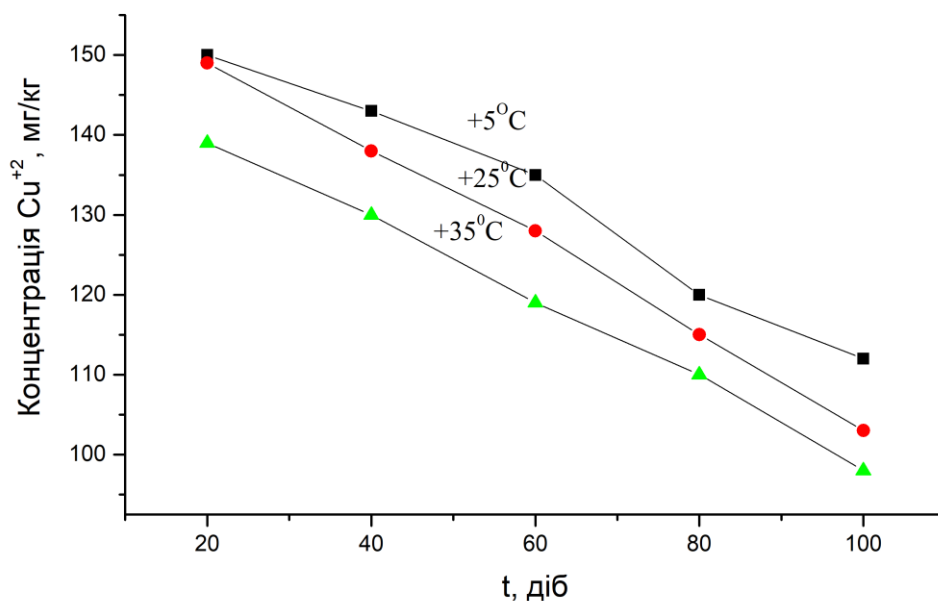


Рис.5.1. Зміна концентрації іонів Cu^{+2} від температури

Пониження концентрації іонів Cu^{+2} залежить від температури проведення досліду. Збільшення інтенсивності вилучення іонів Cu^{+2} (Рис.5.1) свідчить про те, що пониження концентрації проходить за іонообмінним механізмом, оскільки, саме швидкість іонного обміну зростає при підвищенні температури, а для процесів адсорбції дана закономірність не характерна.

Вміст ВМ у рослинах залежить від його вмісту у ґрунті, тому, було проведено дослідження впливу внесення клиноптилоліту на вміст ВМ у рослинній продукції (на прикладі Купруму), а саме вплив клиноптилоліту на транслокацію іонів Купруму у рослини, що вирощені на забруднених ґрунтах [229-233].

Для дослідження ґрунт було розділено на 7 частин по 200 г. Досліджувана рослина – цибуля ріпчата. Концентрація внесеного Купруму та кількість доданого клиноптилоліту наведена у таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

Вміст Cu^{2+} та клиноптилоліту у досліджуваних ґрунтах

Номер проби	Cu^{2+} , мг/кг	Клиноптилоліт, %
1	0	0
2	400	0
3	400	2
4	400	4
5	400	6
6	400	8
7	400	10

Після вирощування цибулі (час культивування 60 діб) було проведено визначення вмісту іонів Купруму у ґрунті та в рослинній продукції. Результати відображені на Рис.5.2-5.4.

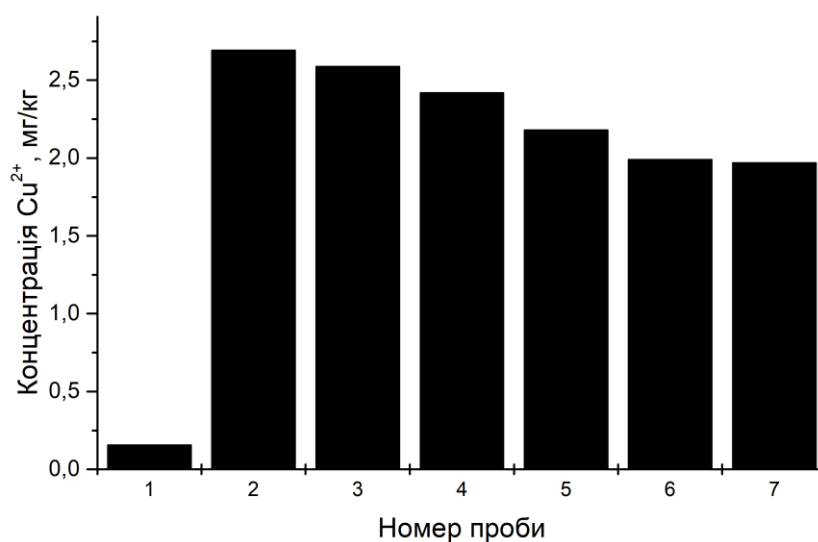


Рис.5.2. Концентрація іонів Купруму у водній витяжці

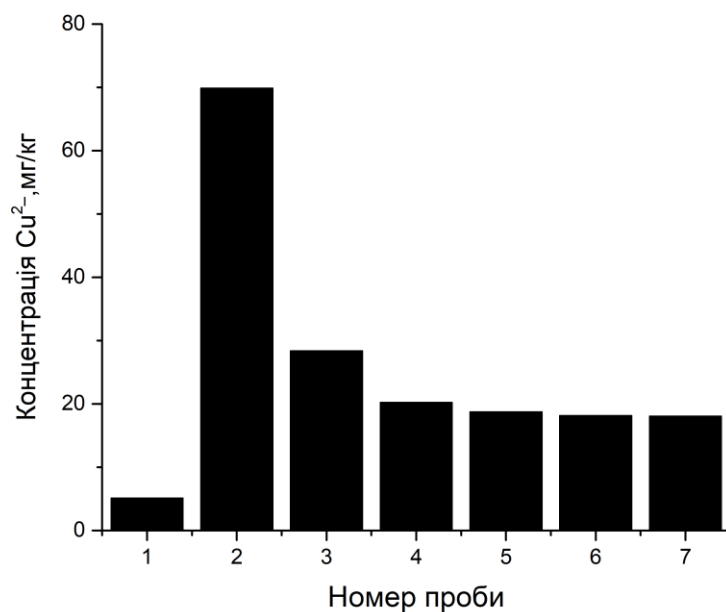


Рис.5.3. Концентрація іонів Купруму у ацетатно-амонійній витяжці

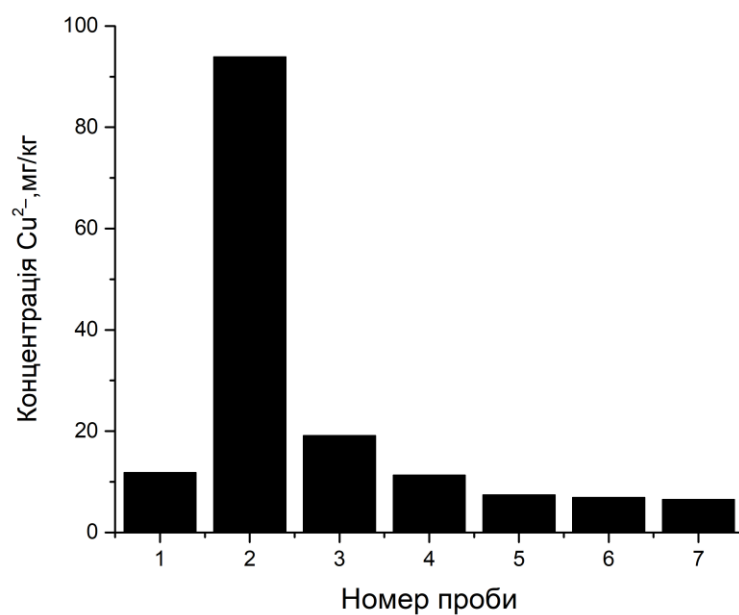


Рис.5.4. Концентрація іонів Купруму в рослинах

Співставивши дані Рис.5.3 та Рис.5.4, був розрахований транслокаційний коефіцієнт Купруму: $K_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{C_{(\text{рослина})}}{C_{(\text{грунт})}} \times 100$, який вказує на відсоток Купруму,

який перейшов у рослини з ґрунту. Значення транслокаційних коефіцієнтів представлені у таблиці 5.3.

Таблиця 5.3

Коефіцієнт транслокації Купруму у системі ґрунт–рослина

Номер проби	1	2	3	4	5	6	7
Коефіцієнт транслокації, %	2.95	23.48	4.78	2.83	1.85	1.70	1.63

Вміст іонів Cu^{2+} у водній витяжці штучно забруднених ґрунтів коливається в межах від 2.690 до 1.977 мг/кг ґрунту (Рис 5.2) та зі збільшенням вмісту клиноптилоліту знижується. У останніх двох пробах, при вмісті клиноптилоліту 8% та 10% концентрація Cu^{2+} майже не змінюється і складає ~ 2 мг/кг ґрунту.

У ацетатно-амонійній витяжці (Рис 5.3), яка відображає потенційно рухомі форми Купруму, відбувається поступове зменшення концентрації іонів Купруму при збільшенні вмісту клиноптилоліту в ґрунті. При цьому різке зменшення концентрації іонів Купруму спостерігається вже при додаванні до ґрунту 2–4% клиноптилоліту, а подальше збільшення вмісту клиноптилоліту (до 6% і більше) істотно на концентрацію Купруму не впливає. Так відносне пониження вмісту Купруму складає в пробі 3 – 59%, у пробі 4 – 71%, у пробі 5 – 73%, у пробах 6,7 – 74%.

Концентрація іонів Купруму в рослинній продукції також зменшується при збільшенні вмісту клиноптилоліту в ґрунті (Рис 5.4). Слід відмітити, що вже у 4-ій пробі, де вміст цеоліту складає 4%, концентрація іонів Купруму є меншою, ніж у пробі без забруднення іонами Купруму. Відносне пониження концентрації Купруму становить в пробі 3 – 80%, у пробі 4 – 88%, у пробі 5 – 92%, у пробах 6,7 – 93%. Тобто, клиноптилоліт ефективно впливає на транслокацію іонів Купруму з ґрунту в рослини, суттєво зменшуючи її.

Транслокаційний коефіцієнт (таблиця 5.3) зменшується з 23.48% (при відсутності клиноптилоліту в пробі) до 1.63% (при його вмісті 10%). А вже при вмісті клиноптилоліту 4% досягається така ж величина транслокації, як і у незабрудненому ґрунті [229-233].

Аналогічне дослідження проведено для іонів Плюмбуму. Досліджувався вплив додавання клиноптилоліту на рН ґрунту (вміст клиноптилоліту у ґрунті складає 5%, внесено Pb^{2+} 200 мг/кг).

Результати дослідження представлені на Рис. 5.5.

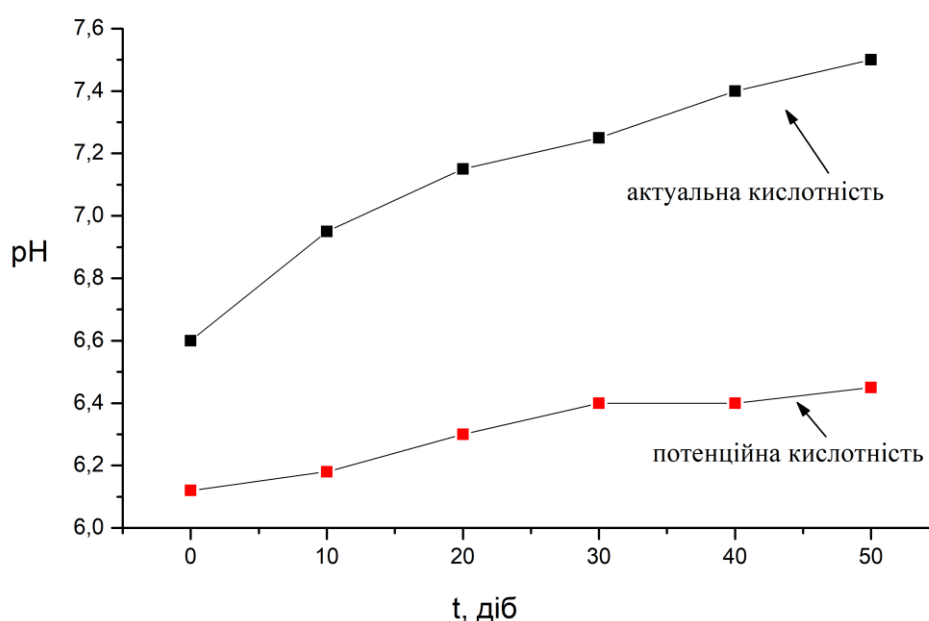


Рис.5.5. Вплив часу контактування на рН ґрунту забрудненого іонами Pb^{2+}

Актуальна кислотність ґрунту зростає майже на одиницю за 50 діб контакту. В той же час, зростає і потенційна кислотність, яка є важливою характеристикою при вирішенні питання про доцільність вапнування та розрахунку доз вапна. Отже, внесення клиноптилоліту може якщо не замінити вапнування, то хоча б зменшити дозу вапна.

Вище значення рН після забруднення іонами Плюмбуму у порівнянні з іонами Купруму (таблиця 5.1), можна пояснити невисокою початковою концентрацією Pb^{2+} , а також використанням для забруднення ґрунту ацетату

Плюмбуму. При внесенні у ґрунт 400 мг/кг значення транслокаційних коефіцієнтів представлені у таблиці 5.4.

Таблиця 5.4

Коефіцієнт транслокації Плюмбуму у системі ґрунт–рослина

Вміст клиноптилоліту	Контроль (без забруднення і клиноптилоліту)	0	2,5	5	7,5	10
Коефіцієнт транслокації, %	5.35	49.2	10.53	5.02	4.80	4.65

Транслокаційний коефіцієнт (таблиця 5.4) зменшується з 49.2% (при відсутності клиноптилоліту в пробі) до 4.65% (при його вмісті 10%). А вже, при вмісті клиноптилоліту 5%, досягається така ж величина транслокації, як і у незабрудненому ґрунті.

При штучному забрудненні ґрунту іонами Кадмію (концентрація у ґрунті 0.1 моль/кг ґрунту, не враховуючи, фоновий вміст), рН водної витяжки протягом 30 діб змінюється з 3.5 до 5.1 (Рис 5.6). рН контрольного зразка без забруднення склав 5.7.

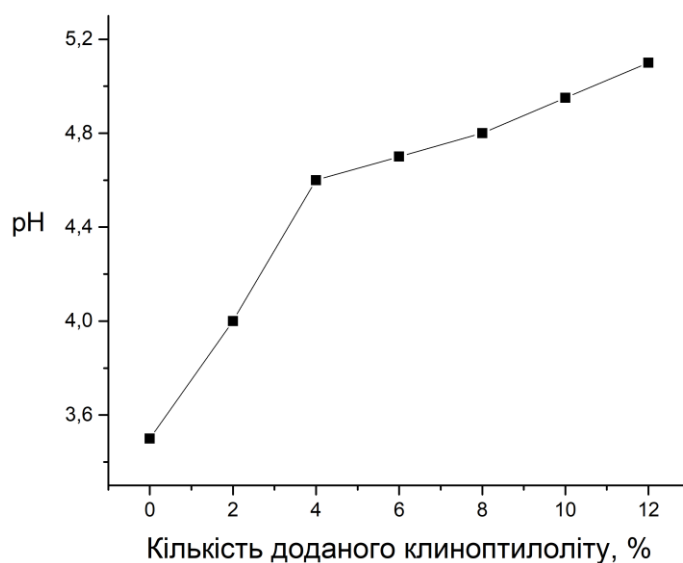


Рис.5.6. Зміна рН ґрунту забрудненого іонами Кадмію при додаванні клиноптилоліту

Водневий показник водної витяжки з ґрунту після забруднення іонами Cd^{2+} (проба 1) рівний 3.5, що обумовлено гідролізом внесених солей. рН водної витяжки зростає з 3.5 до 5.1, що дає можливість використовувати клиноптилолітовий туф для зниження кислотності кислих ґрунтів. Слід зазначити, що швидке зростання рН спостерігається до проби де вміст клиноптилоліту складає 4% (проба 3), після чого зростання продовжується, але не так стрімко.

Для дослідження впливу клиноптилоліту Сокирницького родовища на вміст Cd^{2+} у ґрунті та рослинах, ґрунт забруднювали різними кількостями іонів Cd^{2+} . Після чого додавали клиноптилоліт у кількості 1:20 (5% мас.). Схема досліду представлена у таблиці 5.5.

Таблиця 5.5

Схема досліду (вплив клиноптилоліту на вміст Кадмію) [236]

Умовне позначення проби	Додано клиноптилоліту, г	Кількість внесеного Cd^{2+} , мг/кг	Маса ґрунту, г	Тривалість Дослід, діб
1	0	0	400	30
2	20	10	400	30
3	20	20	400	30
4	20	40	400	30
5	20	60	400	30
6	20	80	400	30
7	20	150	400	30
8	0	150	400	30

Зміна концентрації іонів Кадмію представлена у таблиці 5.6. Як видно з таблиці 5.6 внесення клиноптилоліту призводить до вилучення Кадмію з ґрунту, тобто вміст Кадмію знижується для всіх досліджуваних зразків.

Так, у пробі 8 (при відсутності клиноптилоліту) вміст рухомих форм Cd^{2+} (водна витяжка) рівний 0.091 мг/г. Тоді, як у пробі 7 (при наявності клиноптилоліту) вміст знижується до 0.040 мг/г, що становить більше ніж 50%) [233-235].

Таблиця 5.6

Зміна концентрації іонів Кадмію [236]

Умовне позначення проби	Кількість внесеного Cd^{2+} , мг/кг	Концентрація у водній витяжці, мг/кг	Концентрація у ацетатно- амонійній витяжці, мг/кг	Валовий вміст, мг/кг
1	0	-	0.007	0.008
2	10	0.009	6.2	8.4
3	20	0.012	11.5	14.3
4	40	0.017	22.7	31.0
5	60	0.020	29.3	49.4
6	80	0.026	51.2	65.5
7	150	0.040	68.7	119.7
8	150	0.091	79.6	148.4

Ізотерма сорбції кадмію представлена на Рис.5.7.

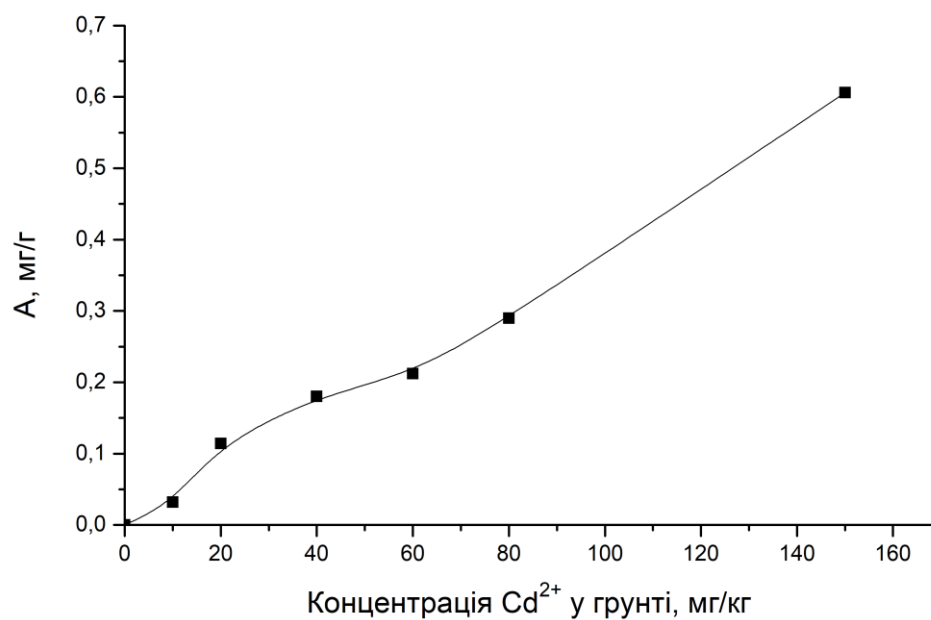


Рис 5.7. Ізотерма сорбції іонів Кадмію

При вихідній концентрації іонів Cd^{2+} у ґрунті 10 мг/кг величина сорбції іонів Кадмію складає 0.032 мг/г сорбенту. Величина сорбції, при збільшенні початкового вмісту Cd^{2+} у ґрунті зростає. Про можливість подальшої сорбції іонів Cd^{2+} при збільшенні часу контактування, свідчить відсутність насичення на ізотермі (Рис 5.7).

Геометричних перепон для процесу іонообмінної сорбції Cd^{2+} немає, так як радіус іону Cd^{2+} у негідратованому стані є набагато меншим за розмір вхідних вікон каналів клиноптилоліту. Низьку величину сорбції іонів Cd^{2+} можна пояснити рухливістю іонів Cd^{2+} у ґрунтах, тобто лімітуючим фактором процесу буде «доставка» іону Cd^{2+} до місця іонного обміну.

Вміст Кадмію у рослинах цибулі представлено на Рис. 5.8.

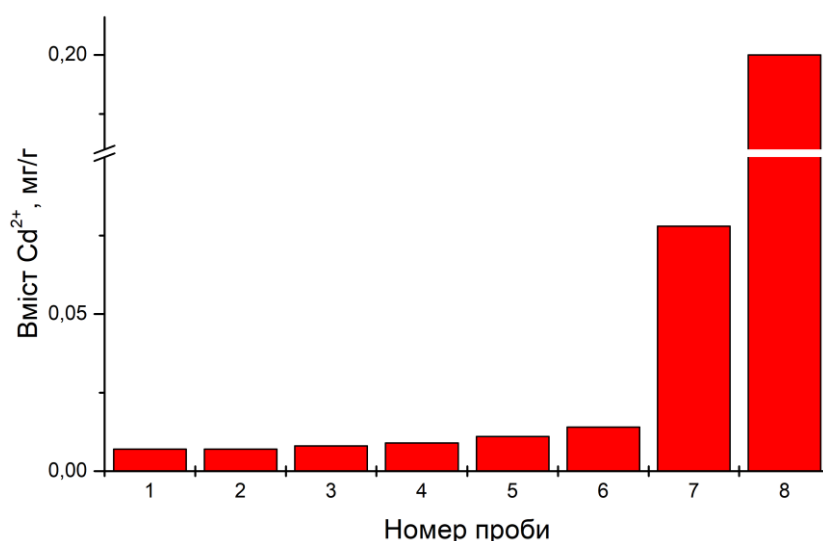


Рис 5.8. Вміст іонів Кадмію у рослинах при проростанні у забрудненому ґрунті

Незважаючи, на високий вміст іонів Cd^{2+} у ґрунті (Рис. 5.8) його вміст у рослинах є невисоким, тобто транслокація іонів Cd^{2+} у рослини є незначною. Так, наприклад, вміст іонів Cd^{2+} у рослинах цибулі складає 0.2 мг/г при вмісті іонів Cd^{2+} у ґрунті 150 мг/кг. Це можна пояснити з одної сторони малою рухливістю

іонів Cd^{2+} у ґрунті, а з іншої ліофільністю іонів Cd^{2+} , а отже і поганою засвоюваністю зазначених іонів рослинами.

Знизити вміст іонів Cd^{2+} до рівня контрольного зразка (без забруднення іонами Cd^{2+}), вдається тільки у пробах 2 і 3, при вихідних концентраціях іонів Cd^{2+} 10 та 20 мг/кг ґрунту.

Часто забруднені ґрунти містять кілька важких металів. Для дослідження таких випадків ґрунт забруднювали іонами Cu^{2+} та Pb^{2+} із розрахунку, щоб їх валовий вміст у ґрунті склав 200 мг/кг ґрунту (без врахування фонового вмісту). Схему дослідіу приведено у таблиці 5.7.

Таблиця 5.7

Схема дослідіу [231]

Умовне позначення проби	Додано клиноптилоліту % (мас.)	Кількість внесеного Pb^{2+} , мг/кг	Кількість внесеного Cu^{2+} , мг/кг	Тривалість дослідіу, діб
1	0	200	200	30
2	2	200	200	30
3	4	200	200	30
4	6	200	200	30
5	8	200	200	30
6	10	200	200	30
7	12	200	200	30
8 (Контроль)	0	0	0	30

При наявності таких кількостей іонів ВМ (таблиця 5.7) водневий показник водної витяжки з ґрунту збільшується з 3.9 до 5.2, що підтверджує можливість використання клиноптилоліту Сокирницького родовища для пониження кислотності ґрунтів. Стрімке зростання рН спостерігається до проби з вмістом клиноптилоліту 4% (Рис. 5.9), як і при наявності одного металу у ґрунті, після чого зростання продовжується, але з меншою швидкістю. рН контрольного зразка складало 5.9.

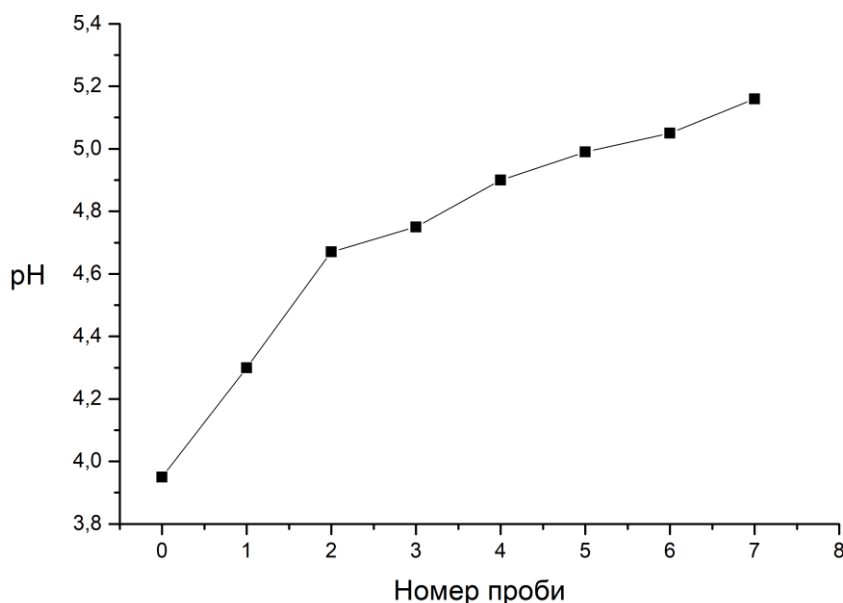


Рис.5.9. Зміна pH ґрунту забрудненого Cu^{2+} та Pb^{2+} при додаванні клиноптилоліту
Зміна концентрації іонів Купруму представлена у таблиці 5.8.

Таблиця 5.8

Зміна концентрації іонів Купруму [231]

Умовне позначення проби	Кількість внесеного Cu^{2+} , мг/кг	Концентрація у водній витяжці, мг/кг	Концентрація у ацетатно-амонійній витяжці, мг/кг	Валовий вміст, мг/кг
1	200	2.6	50.7	211.4
2	200	2.3	42.1	195.6
3	200	1.9	36.4	183.2
4	200	1.7	32.6	167.3
5	200	1.5	28.3	158.7
6	200	1.3	24.7	150.4
7	200	1.3	23.2	144.5
Контроль	0	0.09	0	15.1

Для іонів Купруму (таблиця 5.8) також відбувається зниження вмісту іонів у ґрунті, причому знижується вміст іонів Cu^{2+} у всіх формах (водна витяжка, ацетатно-амонійна витяжка, валовий вміст). Зниження концентрації іонів Cu^{2+} у водній витяжці рівне 50%. Концентрація потенційно рухомих форм Cu^{2+} зменшується на 54%, а вміст іонів Cu^{2+} у мінералізаті (валовий вміст) знижується на 31%.

Зміна концентрації іонів Pb^{2+} представлена у таблиці 5.9.

Таблиця 5.9

Зміна концентрації іонів Плюмбуму [231]

Умовне позначення проби	Кількість внесеного Pb^{2+} , мг/кг	Концентрація у водній витяжці, мг/кг	Концентрація у ацетатно-амонійній витяжці, мг/кг	Валовий вміст, мг/кг
1	200	3.0	40.1	220.6
2	200	2.6	36.5	207.3
3	200	2.2	24.3	185.4
4	200	1.9	19.1	169.5
5	200	1.6	17.1	155.8
6	200	1.4	15.8	144.4
7	200	1.3	13.6	139.5
Контроль	0	0.1	0	16.9

Як видно з таблиці 5.9, як і для іонів Cu^{2+} відбувається зниження як валового вмісту Pb^{2+} , так і потенційно рухомих (ацетатно-амонійна витяжка) та рухомих форм (водна витяжка) Плюмбуму. Для іонів Плюмбуму зниження вмісту складає: у водній витяжці – 56%, у ацетатно-амонійній витяжці – 66%, валовий вміст Плюмбуму зменшується на 36%.

Аналізуючи таблиці 5.8-5.9, бачимо, що відносне зниження вмісту для іонів Pb^{2+} завжди перевищує цей показник для іонів Cu^{2+} . Так як, зниження вмісту іонів ВМ відбувається за іонообмінним механізмом, більш повну, для аналізу результатів, картину дає пониження вмісту представлене у молях чи еквівалентах.

Частку (у відсотках) використання адсорбційної ємності клиноптилоліту γ виражають формулою:

$$\gamma = \frac{a_c \cdot 100}{a_{заг.}}, \quad (5.2.)$$

де a_c – сорбція відповідного іону, ммоль/г; $a_{заг.}$ – сумарна сорбція всіх іонів, ммоль/г.

Результати дослідження сорбції представлені на Рис. 5.10.

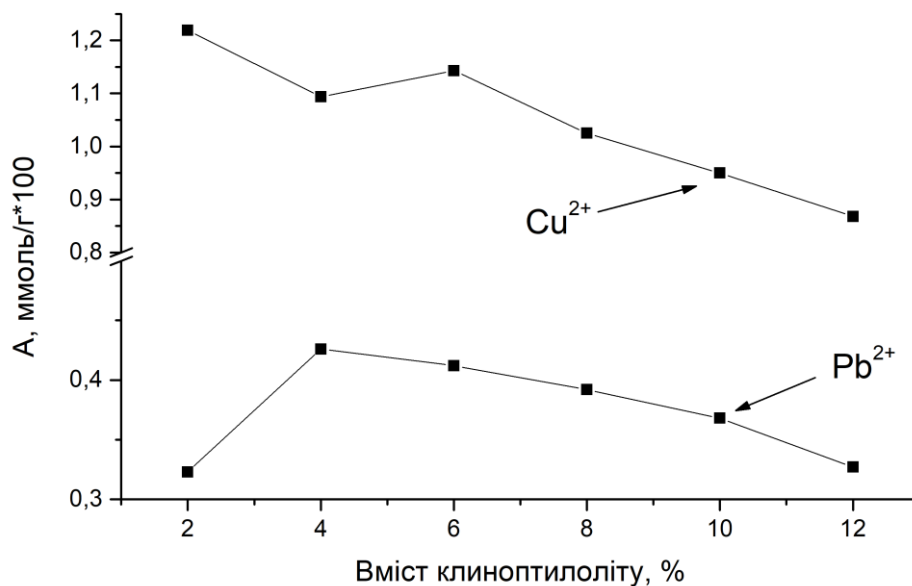


Рис.5.10. Залежність величини сорбції іонів Cu^{2+} та Pb^{2+} від кількості доданого клиноптилоліту

Як видно з Рис. 5.10 сорбція іонів Cu^{2+} перевищує сорбцію іонів Pb^{2+} приблизно у три рази. Збільшення вмісту клиноптилоліту (більше 6%) призводить до зниження величини сорбції у розрахунку на одиницю маси сорбенту, що обумовлено збільшенням кількості сорбенту на одиницю маси ВМ у ґрунті. Максимальна величина сорбції для іонів Cu^{2+} в умовах проведення дослідів спостерігається при вмісті клиноптилоліту 2% і складає 0.0120 ммоль/г. Для іонів Pb^{2+} максимальна сорбція сягає 0.0043 ммоль/г при вмісті клиноптилоліту 4%.

Більшу сорбцію іонів Купруму у порівнянні з іонами Плюмбуму можна пояснити вищою початковою концентрацією Cu^{2+} (у моль/л). Крім того, більшість солей Плюмбуму є нерозчинними (хлорид, сульфат), що гальмує їх вилучення з ґрунту у порівнянні з іонами Купруму.

Аналізуючи частку використання адсорбційної ємності клиноптилоліту (Рис.5.11) бачимо, що вміст клиноптилоліту майже не впливає на неї, а іони Плюмбуму використовують близько 27-28 % ємності.

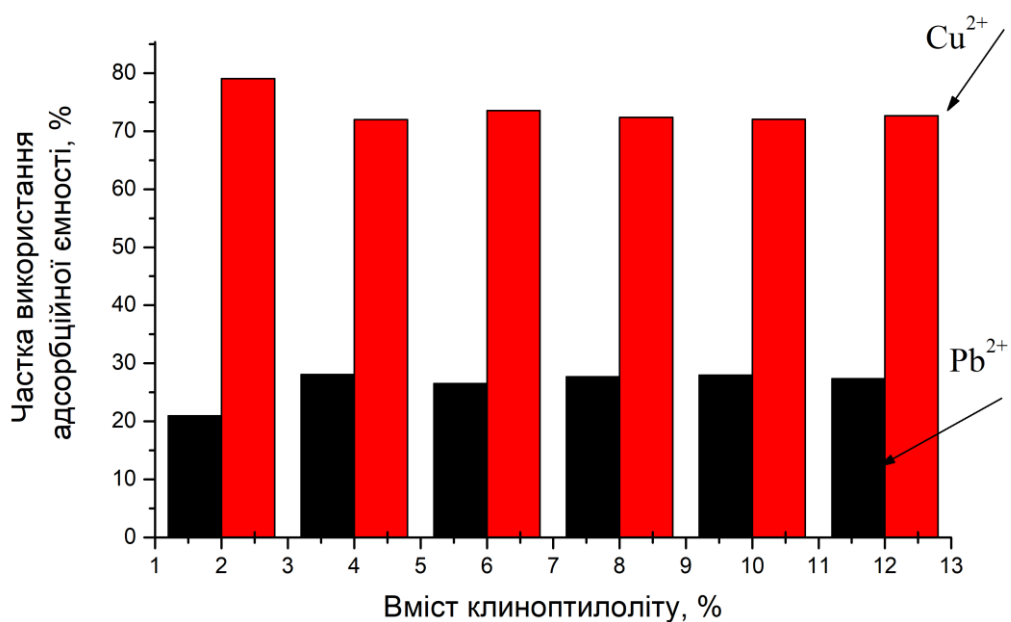


Рис.5.11. Залежність частки використання адсорбційної ємності іонів Cu^{2+} та Pb^{2+} від вмісту клиноптилоліту у ґрунті

Вміст іонів Cu^{2+} та Pb^{2+} у рослинах представлено на Рис.5.12.

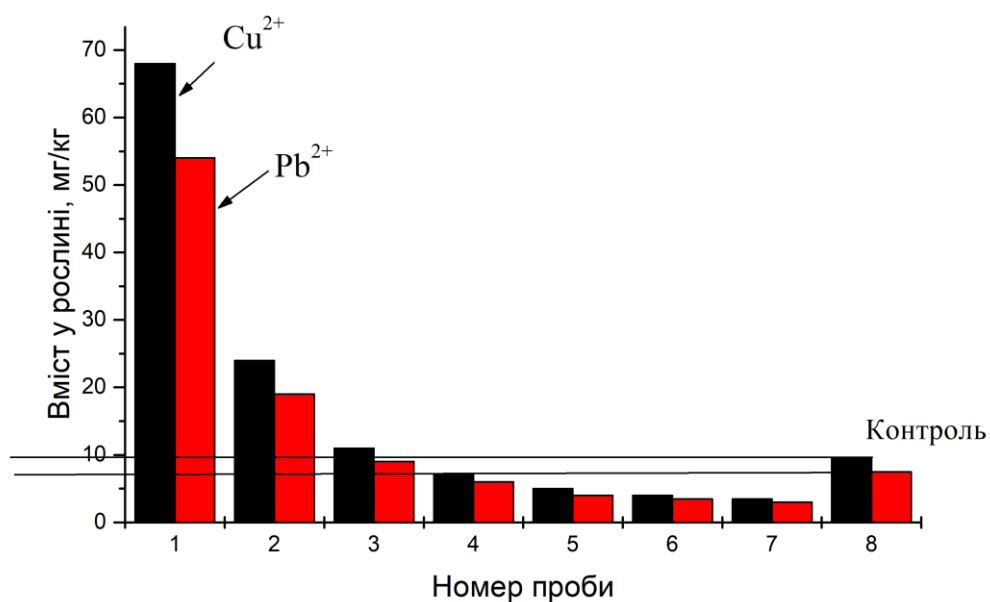


Рис.5.12. Вміст іонів Cu^{2+} та Pb^{2+} у рослинах при проростанні у забрудненому ґрунті

Як видно з Рис. 5.12 при проростанні на забрудненому іонами ВМ ґрунті (проба 1) вміст іонів Cu^{2+} та Pb^{2+} у рослинах складає відповідно 68 та 54 мг/кг. Цей показник приблизно у 7 разів перевищує значення у контрольному досліді.

Збільшення вмісту доданого клиноптилоліту призводить до зниження вмісту іонів Cu^{2+} та Pb^{2+} у рослинах. Досягти вмісту іонів Cu^{2+} та Pb^{2+} у рослинах, на рівні контрольного зразку (без забруднення) вдається при вмісті клиноптилоліту близько 5% [211,229,233].

Наступний етап роботи полягав у дослідженні штучно забруднених ґрунтів іонами Cu^{2+} та Cd^{2+} при однакових вихідних концентраціях у ґрунті (0.01 моль/кг ґрунту не враховуючи фоновий вміст ВМ).

Схему дослідіу приведено у таблиці 5.10.

Таблиця 5.10

Схема дослідіу

Умовне позначення проби	Додано клиноптилоліту % (мас.)	Кількість внесеного Cd^{2+}		Кількість внесеного Cu^{2+}		Тривалість Дослідіу, діб
		моль/кг	г/кг	моль/кг	г/кг	
1	0	0.01	0.635	0.01	1.124	30
2	2	0.01	0.635	0.01	1.124	30
3	4	0.01	0.635	0.01	1.124	30
4	6	0.01	0.635	0.01	1.124	30
5	8	0.01	0.635	0.01	1.124	30
6	10	0.01	0.635	0.01	1.124	30
7	12	0.01	0.635	0.01	1.124	30
(Контроль)	0	0	0	0	0	30

Зміна концентрації іонів Купруму представлена у таблиці 5.11.

Таблиця 5.11

Зміна концентрації іонів Купруму

Умовне позначення проби	Кількість внесеного Cu^{2+} , мг/кг	Концентрація у водній витяжці, мг/кг	Концентрація у ацетатно-амонійній витяжці, мг/кг	Валовий вміст, мг/кг
1	635	2.31	168.3	611.2
2	635	2.25	160.1	596.6
3	635	1.96	135.3	583.2
4	635	1.78	111.7	568.3
5	635	1.61	100.6	553.7
6	635	1.49	95.3	540.4
7	635	1.36	90.9	530.4
Контроль	0	0.10	7.2	12.3

Як видно з таблиці 5.11 відбувається пониження як валового вмісту іонів Купруму, так і різних по рухливості форм Cu^{2+} : рухомих (водна витяжка) та потенційно рухомих форм (ацетатно-амонійна витяжка). Пониження концентрації іонів Cu^{2+} у водній витяжці рівне 41%. Концентрація потенційно рухомих форм Cu^{2+} знижується на 45%. Валовий вміст іонів Cu^{2+} також понижується, пониження становить 13%.

Зміна концентрації іонів Кадмію представлена у таблиці 5.12.

Таблиця 5.12

Зміна концентрації іонів Кадмію

Умовне позначення проби	Кількість внесеного Cd^{2+} , мг/кг	Концентрація у водній витяжці, мг/кг	Концентрація у ацетатно-амонійній витяжці, мг/кг	Валовий вміст, мг/кг
1	1124	1.10	328.2	1112.2
2	1124	0.99	310.1	1080.6
3	1124	0.93	296.7	1069.3
4	1124	0.88	281.4	1035.6
5	1124	0.81	269.3	1001.1
6	1124	0.76	256.9	973.8
7	1124	0.74	240.6	940.1
Контроль	0	0.002	0.009	0.040

Дані таблиці 5.12 свідчать, що відбувається пониження як валового вмісту Cd^{2+} , так і рухомих та потенційно рухомих форм Кадмію. Незважаючи на високий початковий вміст, пониження концентрації іонів Кадмію у водній витяжці складає 32%, а концентрація потенційно рухомих форм Кадмію зменшується на 26%. Валовий вміст іонів Кадмію понижується тільки на 15%. Таке незначне пониження валового вмісту іонів Кадмію, можна пояснити сорбційною ємністю клиноптилоліту, або стійкістю сполук, що утворюють іони Кадмію у ґрунті.

Аналізуючи таблиці 5.11-5.12, бачимо, що відносне пониження концентрації для іонів Кадмію у всіх випадках є нижчим за пониження концентрації для іонів Купруму.

Як видно з Рис. 5.13 сорбція іонів Купруму перевищує сорбцію іонів Кадмію при малих вмістах клиноптилоліту у ґрунті. Сорбція іонів Купруму при всіх вмістах клиноптилоліту майже не змінюється і становить близько 0.011 ммоль/г сорбенту. Сорбція іонів Кадмію при малих вмістах клиноптилоліту значно менша за сорбцію іонів Купруму. Так, для проби з вмістом клиноптилоліту

2% , величина сорбції Кадмію менша за величину сорбції купруму у 10 разів. При підвищенні вмісту клиноптилоліту у ґрунті величина сорбції іонів Кадмію зростає і при вмісті 12% майже рівна сорбції іонів Купруму.

Низьку величину сорбції Кадмію можна пояснити тільки рухливістю даного іону у ґрунті, тобто при низьких вмістах клиноптилоліту лімітуючим фактором швидкості буде «доставка» іону Cd^{2+} до місця іонного обміну.

Аналізуючи частку використання адсорбційної ємності клиноптилоліту (Рис. 5.13) бачимо, що при малих вмістах клиноптилоліту іони Кадмію використовують лише 5% адсорбційної ємності, і дана величина поступово зростає сягаючи майже 50% при вмісті клиноптилоліту 12%. Це можна пояснити зазначеними вище факторами.

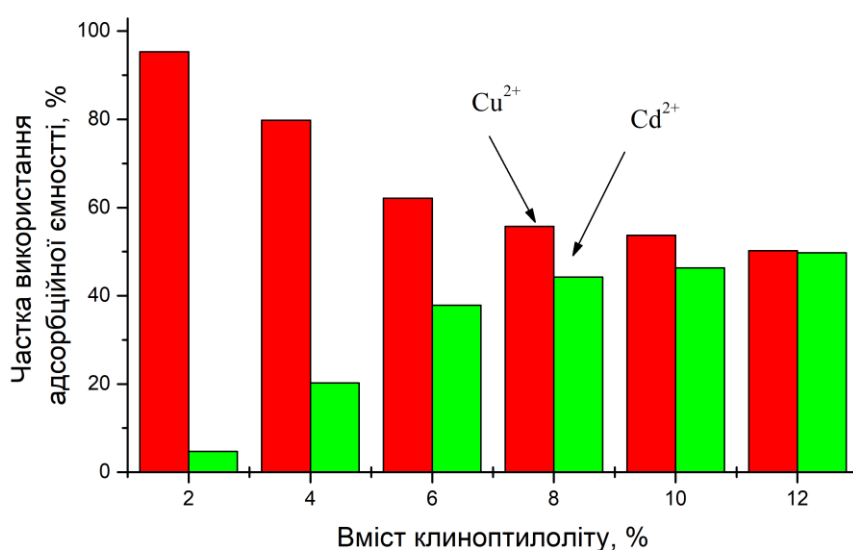


Рис.5.13. Залежність частки використання адсорбційної ємності іонів Cd^{2+} та Cu^{2+} від вмісту клиноптилоліту у ґрунті

Вміст іонів Купруму та Кадмію у рослинах представлено на Рис. 5.14.

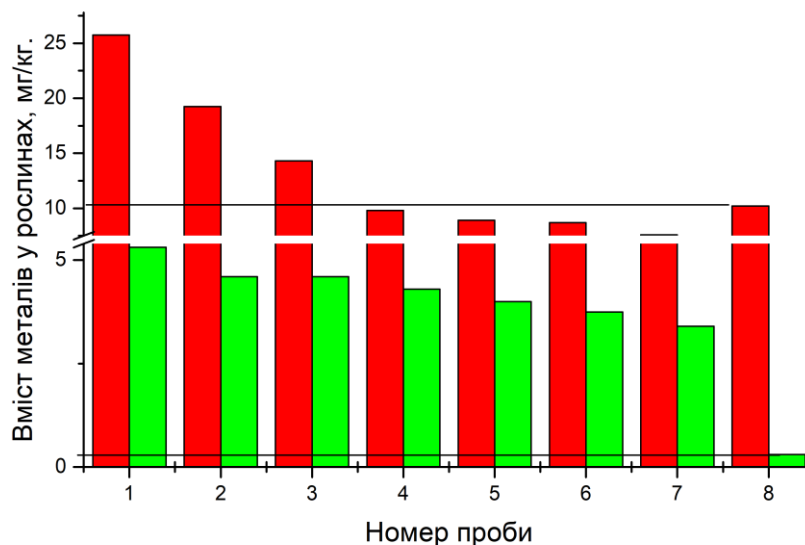


Рис.5.14. Вміст іонів Cd^{2+} та Cu^{2+} у рослинах при проростанні у забрудненому ґрунті (досліджувана рослина Овес (лат. *Avena*))

При проростанні на штучно забрудненому ґрунті (проба 1) вміст іонів Купруму та Кадмію у рослинах складає 26.3 та 5.3 мг/кг сухої біомаси відповідно. Цей показник для Купруму у 2.5 разів перевищує значення у контрольному досліді, а для Кадмію більше ніж у 100 разів, що можна пояснити значно нижчим вмістом Кадмію у природному ґрунті.

Як видно з Рис. 5.14, збільшення вмісту клиноптилоліту призводить до пониження вмісту іонів Купруму та Кадмію у рослинах. Досягти вмісту іонів Купруму на рівні контрольного зразку вдається при додаванні 6% клиноптилоліту. Для Кадмію хоч і відбувається пониження вмісту, досягти значення контрольного досліді не вдається, навіть при максимальному вмісті клиноптилоліту.

Слід відмітити низьку транслокацію Кадмію у рослини (вміст у ґрунті 1112.2 мг/кг, а у рослинах 5.3 мг/кг). Це можна пояснити з одної сторони малою рухливістю іонів Кадмію у ґрунті, як зазначалось раніше, а з іншої – ліофільністю іонів Cd^{2+} , а отже і поганою засвоюваністю рослинами [229,234,235].

5.3. Дослідження та термодинамічні розрахунки модельних систем Me-грунт-клиноптилоліт

Іони ВМ у ґрунтах можуть знаходитися у різних станах: у вигляді іонів, нерозчинних сполук, комплексів з органічними та неорганічними лігандами. Значна частина іонів ВМ у ґрунтах знаходиться у вигляді комплексів з гуміновими і фульвокислотами [236]. Більшість гумінових та фульвокислот у вільному вигляді не виявлені, тому для моделювання їх поведінки використовують кислоти простішої будови, що містять аналогічні функціональні групи. Саліцилова кислота може моделювати комплексоутворення по гідроксильним та карбоксильним групам, а галова по гідроксильним поліфенольним групам [180-181].

Хімічні процеси протікають самовільно при від'ємному значенні зміни енергії Гіббса. Тому було проведено розрахунок термодинамічних характеристик дезактивації ґрунтів за допомогою клиноптилоліту.

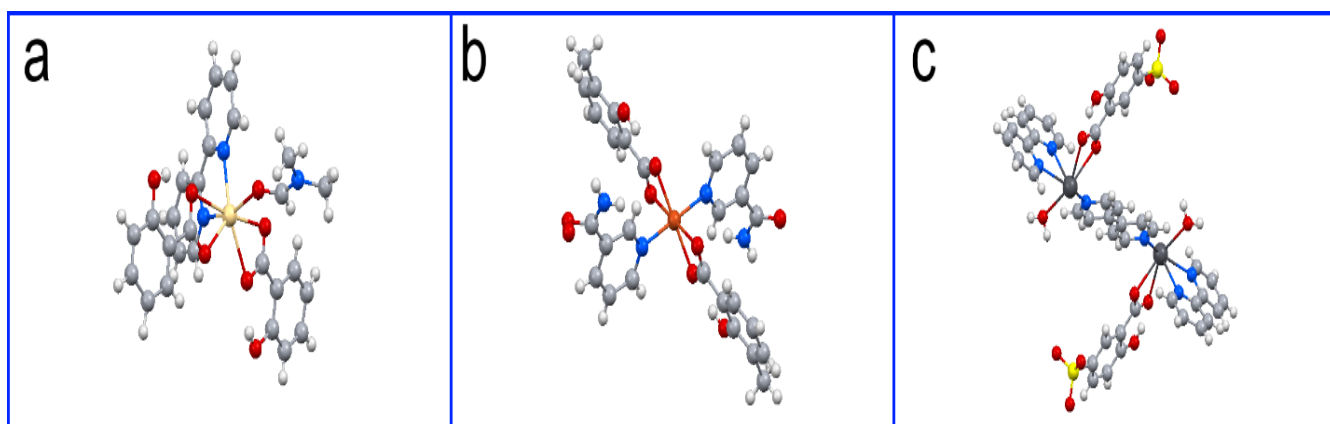


Рис.5.15. Обрані вихідні структури саліцилатів: а) Cd; б) Cu; в) Pb

При термодинамічних розрахунках початкові структури досліджених саліцилатів (Рис. 5.15) та галатів металів були обрані на основі рентгеноструктурних досліджень обраних металів та заміщених кислот [237-241]. Cu та Pb – шести координовані, а Cd – семи координований у випадку саліцилової кислоти, і всі шести координовані у випадку галової кислоти. Обрані вихідні

структури саліцилатів представлені на Рис. 5.15, модельні структури для DFT розрахунків будувались на основі цих структур, тільки, всі замісники не саліцилати були замінені на молекули води.

Оптимізовані структури галатів представлені на Рис. 5.16.

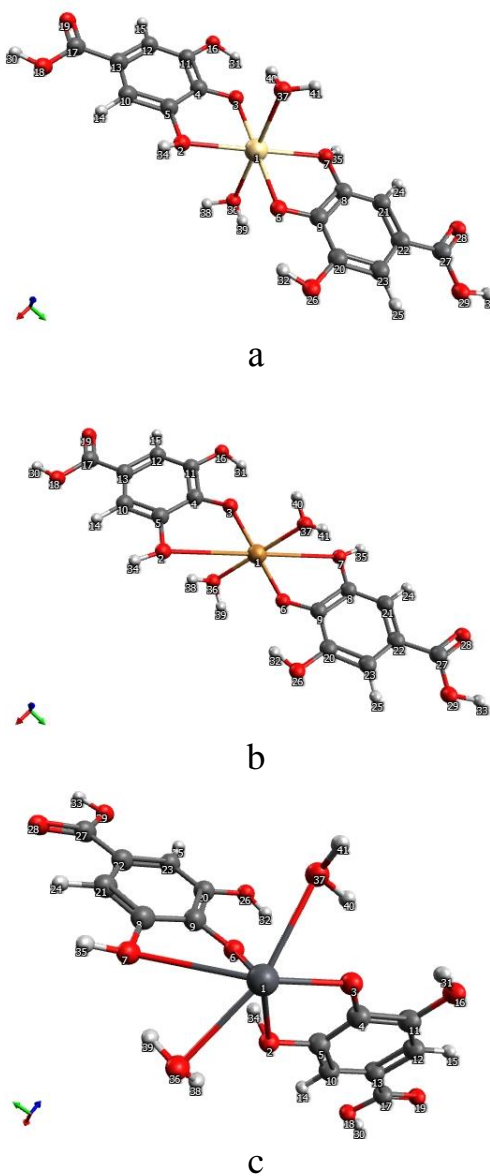
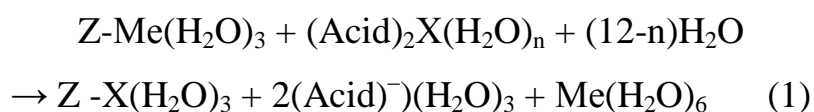


Рис.5.16. Оптимізовані структури галатів: а) Cd; б) Cu; в) Pb

Для врахування можливого координування металів по поліфенольним гідроксильним групам, було досліджено комплекси металів з галовою кислотою з координацією металу по двом фенольним групам та двома молекулами води (Рис.5.16).

Фрагмент цеоліту з атомом Алюмінію у положенні T1, був змодельований на основі клиноптилоліту [176]. В якості протикатіону було використано катіони лужних та лужноземельних металів. Для врахування гідратації, додано три молекули води.

Після повної оптимізації всіх комплексів металів з саліциловою та галовою кислотами, було оптимізовано фрагмент клиноптилоліту з відповідними обмінними катіонами, та розглянуто обмінну реакцію (1):



де Z – фрагмент клиноптилоліту; Acid – залишок кислоти (саліцилат чи галат); X = Cd, Cu чи Pb. n = 3 при X = Cd та Acid = саліцилат, у всіх інших випадках n = 2, Me = обмінний катіон клиноптилоліту.

Оптимізацію геометрії та розрахунок термодинамічних параметрів проводили, як зазначено у розділі 2.3.

Розрахунки зміни енергії Гібса реакції (1), вказують на можливість самовільного перебігу реакції (таблиця 5.13).

Оскільки, обмінними іонами клиноптилоліту можуть бути як однозарядні (Натрій, Калій), так і двозарядні (Магній, Кальцій) проведено розрахунки зміни енергії Гіббса на модельованій реакції з використанням всіх зазначених іонів.

Як видно з таблиці 5.13, реакція обміну (1) може протікати самовільно для всіх металів ($\Delta G < 0$), крім того, вона можлива як при однозарядних обмінних катіонах, так і при двозарядних. Тобто, реакція обміну протікає самовільно незалежно від типу обмінного іону клиноптилоліту, оскільки обмінними іонами у клиноптилоліті можуть бути тільки іони Натрію, Калію, Магнію та Кальцію [222].

Таблиця 5.13

Зміни енергії Гіббса для реакції обміну (1)

ΔG , ккал/моль				
Саліцилова кислота				
Іон ВМ	Обмінний іон Na	Обмінний іон K	Обмінний іон Ca	Обмінний іон Mg
Cd^{2+}	-39.92	-40.78	-182.68	-188.27
Cu^{2+}	-18.93	-19.78	-161.68	-167.28
Pb^{2+}	-22.93	-23.78	-165.69	-171.28
Галова кислота				
Cd^{2+}	-21.33	-22.19	-164.09	-169.68
Cu^{2+}	-26.72	-27.58	-169.48	-175.07
Pb^{2+}	-21.87	-22.72	-164.63	-170.22

Слід відзначити, що у випадку двозарядних обмінних іонів чисельне значення зміни енергії Гіббса для обмінної реакції (1) є на порядок більшим порівняно з однозарядними.

Це дає можливість сподіватися, що при внесенні клиноптилоліту у ґрунт, аналогічний обмін буде проходити і між комплексами іонів важких металів з фульвокислотами та клиноптилолітом.

Для дослідження сорбції іонів металів у присутності саліцилової та галової кислот, що моделюють поведінку фульвокислот ґрунту, готували розчини з вихідним вмістом металу 0.02 моль/л та співвідношеннями Me^{2+} : Sal, що рівні 1:0, 1:1, 1:2 для саліцилової кислоти та концентрацією металу 0.002 моль/л і аналогічними співвідношеннями Me^{2+} : Gal – для галової.

Результати впливу саліцилової кислоти на сорбцію іонів Купруму на клиноптилоліті Z-Na представлені на Рис. 5.17.

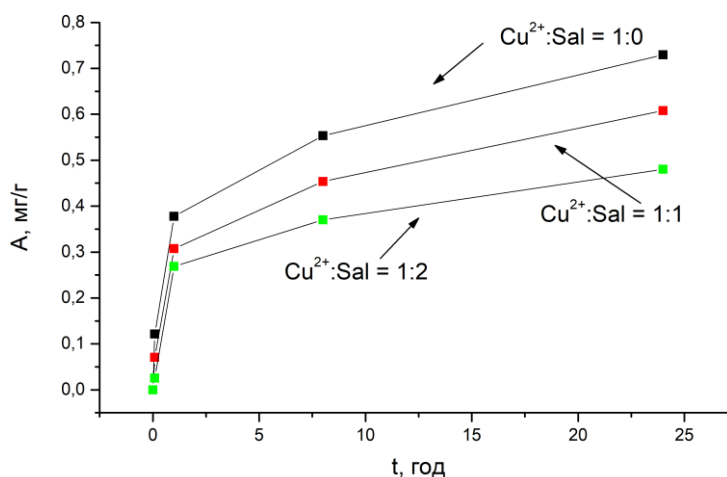


Рис. 5.17. Кінетика сорбції іонів Cu^{2+} при контакті з клиноптилолітом
 $C = 0.02$ моль/л

Як видно з Рис. 5.17, найкраще сорбція проходить при відсутності саліцилової кислоти. Збільшення вмісту саліцилової кислоти призводить до пониження величини сорбції. Разом з тим, при будь яких вмістах саліцилової кислоти сорбція протікає самовільно, що підтверджують квантово-хімічні розрахунки. Навіть при відношенні $\text{Cu}^{2+}:\text{Sal}$, рівному 1:2 (кількість саліцилової кислоти вдвічі більша за вміст іонів Купруму) вдається знизити вміст Cu^{2+} майже у два рази. При відсутності саліцилової кислоти це пониження складає 65% [222].

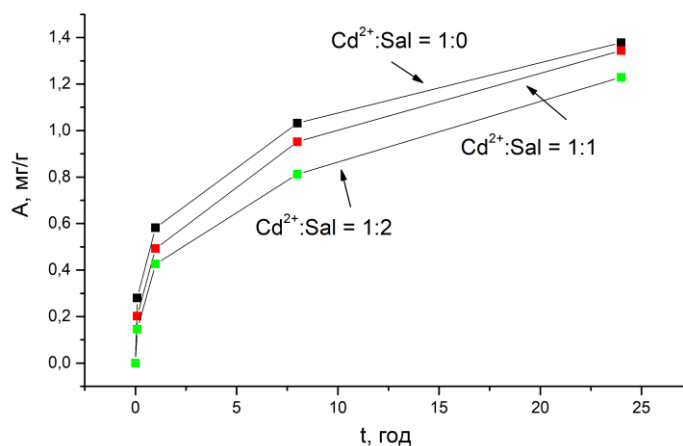


Рис 5.18. Кінетика сорбції іонів Cd^{2+} при контакті з клиноптилолітом
 $C = 0.02$ моль/л

Результати впливу саліцилової кислоти на сорбцію іонів Кадмію представлені на Рис. 5.18.

Як видно з Рис. 5.18, найкраще сорбція проходить при відсутності саліцилової кислоти. Збільшення вмісту саліцилової кислоти призводить до пониження величини сорбції, хоча це пониження є і незначним. При будь яких вмістах саліцилової кислоти сорбція протікає самовільно, що підтверджують квантово-хімічні розрахунки.

Навіть при відношенні $\text{Cd}^{2+}:\text{Sal}$, рівному 1:2 (кількість саліцилової кислоти вдвічі більша за вміст іонів Кадмію) вдається знизити вміст Cd^{2+} на 70%. При відсутності саліцилової кислоти пониження концентрації складає 75% при часі контактування 24 години [224].

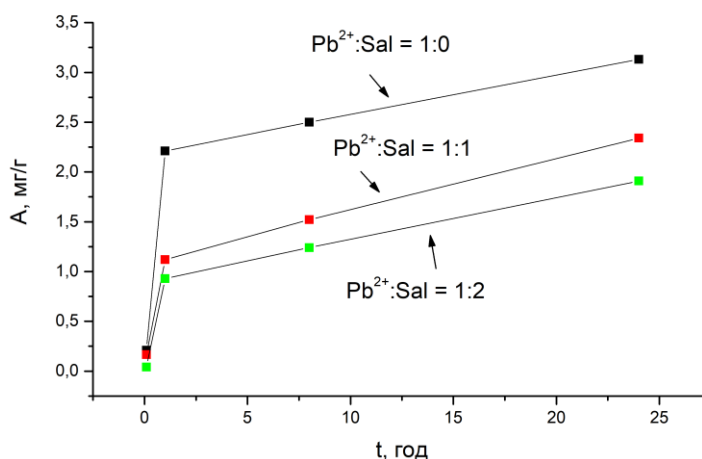


Рис 5.19. Кінетика сорбції іонів Pb^{2+} при контакті з клиноптилолітом
 $C = 0.02$ моль/л

Для іонів Плюмбуму за відсутності саліцилової (Рис. 5.19) кислоти вилучається 70% іонів Pb^{2+} , при співвідношенні Pb^{2+} та саліцилової кислоти рівному 1:1– 52%, а при двократному надлишку саліцилової кислоти, вдається знизити початкову концентрацію Pb^{2+} на 42% за 24 години контакту розчину з клиноптилолітом.

Менший вплив саліцилової кислоти на процес сорбції іонів Кадмію у порівнянні з іонами Купруму можна пояснити, можливо, меншою стійкістю

комплексів Кадмію з саліциловою кислотою згідно рядів Ірвінга-Вільямса (стійкість комплексів d-металів) [224].



Результати дослідження сорбції іонів Купруму на природному клиноптилоліті та його натрієвій формі у присутності галової кислоти приведені на Рис. 5.20-5.21.

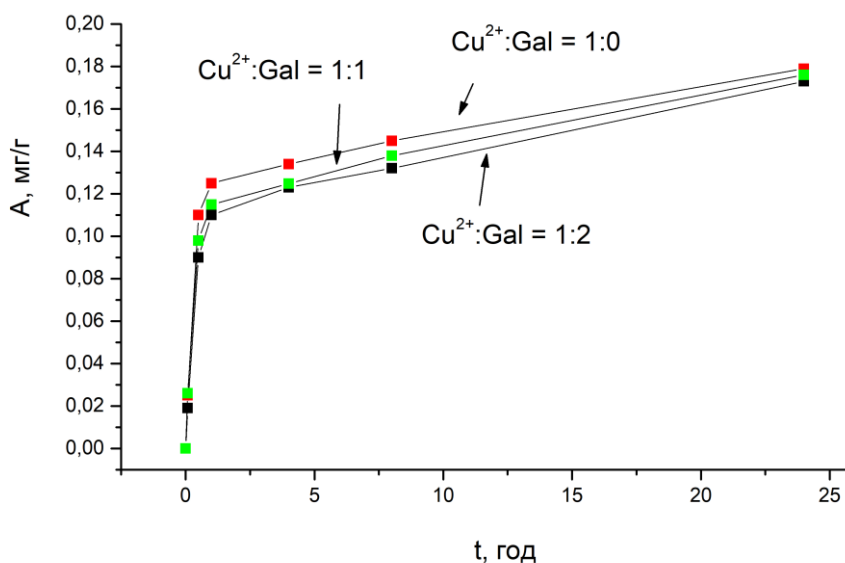


Рис. 5.20. Кінетика сорбції іонів Cu^{2+} при наявності галової кислоти на клиноптилоліті Z-0

Результати досліджень сорбції (Рис. 5.20) на природному клиноптилоліті та його натрієвій формі (Рис. 5.21) свідчать про можливість сорбції іонів Cu^{2+} , навіть, при співвідношенні Cu^{2+} : галова кислота рівному 1:2. Наявність галової кислоти в розчині призводить до зниження величини сорбції при невеликому часі контактування. Вплив наявності галової кислоти нівелюється при збільшенні часу контактування. Величина сорбції іонів Cu^{2+} при часі контактування 24 години є майже однаковою як при наявності галової кислоти, так і при її відсутності.

У період швидкої сорбції (до однієї години) наявність галової кислоти більш суттєво впливає на величину сорбції.

При великому часі контактування (24 години) наявність галової кислоти майже не впливає на величину сорбції, і вона складає в умовах проведення

досліду для клиноптилоліту Z-Na біля 0.25 мг/г сорбенту, що майже в 1.5 рази перевищує аналогічний показник для природного клиноптилоліту Z-0.

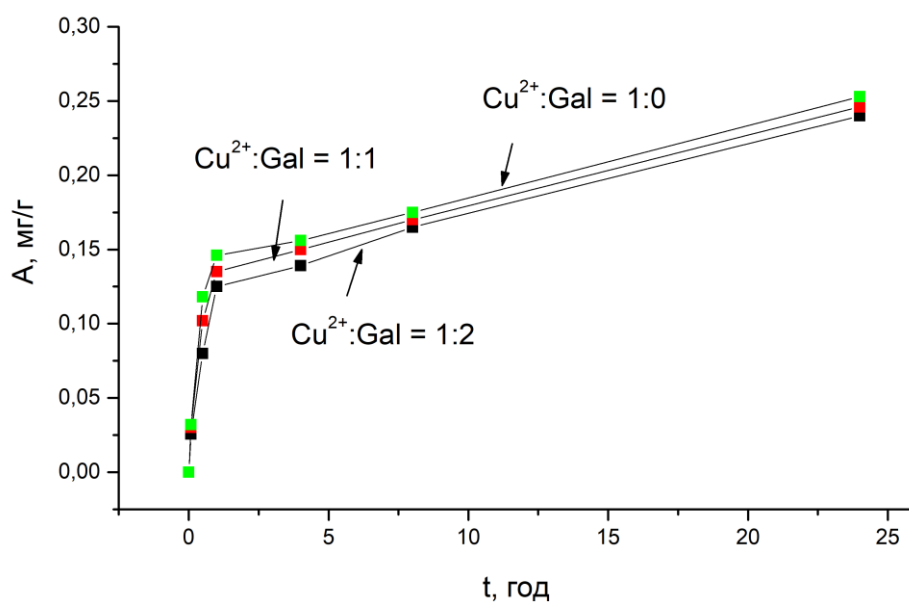


Рис. 5.21. Кінетика сорбції іонів Cu^{2+} при наявності галової кислоти на клиноптилоліті Z-Na

Відсутність чіткого насичення на кінетиичній кривій (Рис. 5.21) свідчить про можливість подальшої сорбції іонів Купруму.

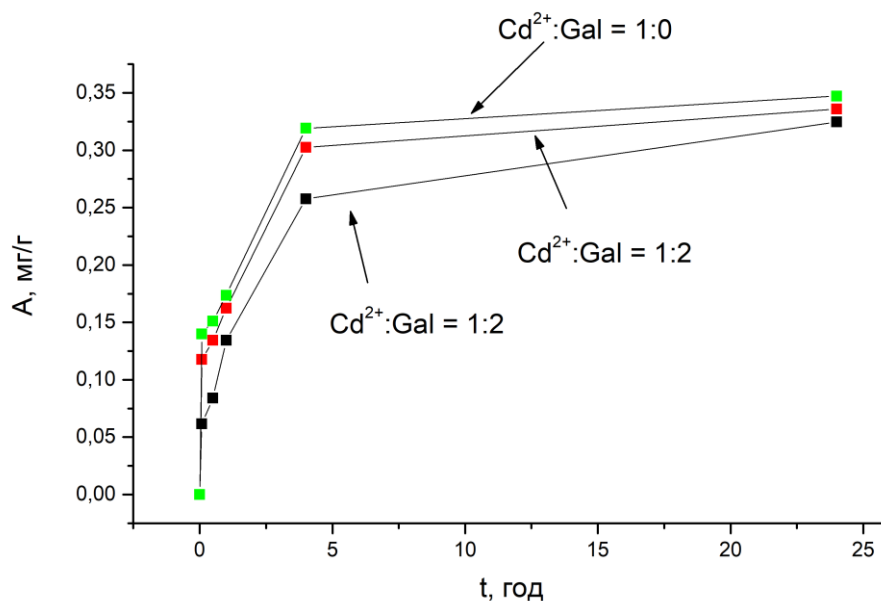


Рис. 5.22. Кінетика сорбції іонів Cd^{2+} при наявності галової кислоти на клиноптилоліті Z-0

Наявність галової кислоти хоча і має більший вплив на сорбцію іонів Кадмію, ніж на іони Купруму, але цей вплив є дуже незначним (Рис. 5.22). Так, навіть при часі контактування 24 години величина сорбції іонів Cd^{2+} із водного розчину складає 0.35 мг/г сорбенту, а при наявності галової кислоти в кількості 1:2 – 0.32 мг/г сорбенту.

Слід відзначити, вплив галової кислоти на сорбцію як Купруму, так і Кадмію є набагато меншим порівняно із саліциловою кислотою, і для іонів Cd^{2+} при часі контактування 24 години зниження сорбції при наявності галової кислоти в кількості 1:2 складає всього 6 %.

Для іонів Плюмбуму, як і для іонів Кадмію, наявність у розчині галової кислоти впливає на величину сорбції тільки в період швидкої сорбції. Зі збільшенням часу контактування цей вплив нівелюється, і при часі контактування рівному 24 години різниця між величинами сорбції іонів Pb^{2+} при наявності галової кислоти в кількості Pb^{2+} : галова кислота рівному 1:2 складає близько 4 % (Рис. 5.23).

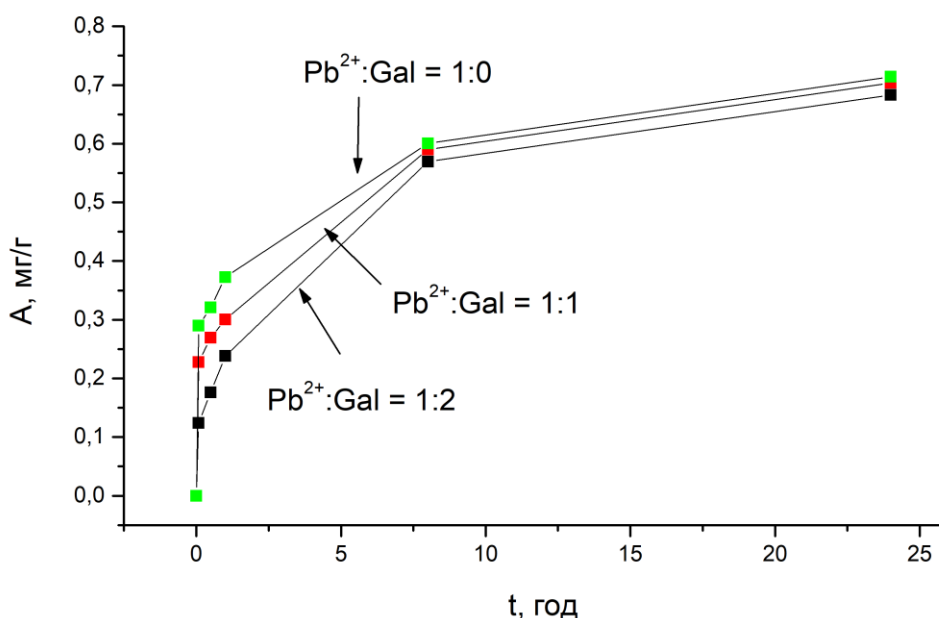


Рис. 5.23. Кінетика сорбції іонів Pb^{2+} при наявності галової кислоти на клиноптилоліті Z-0

Аналізуючи кількість вилученого металу (таблиця 5.14) можна зазначити, що в умовах експерименту, найбільше вилучення на природному необробленому клиноптилоліті досягається для іонів Плюмбуму і складає 97%.

Найменшу кількість серед досліджуваних іонів вдається вилучити іонів Купруму. Так, при вмісті галової кислоти у співвідношенні Cu^{2+} : галова кислота рівному 1:2 вдається вилучити 56% від початкового вмісту Купруму. Для Плюмбуму цей показник складає 93%, а для Кадмію – 72%.

Таблиця 5.14

Частка вилученого металу при сорбції на природному клиноптилоліті Z-0

	Cu^{2+}			Pb^{2+}			Cd^{2+}		
Час, хв	1:0	1:1	1:2	1:0	1:1	1:2	1:0	1:1	1:2
5	0.09	0.08	0.06	0.39	0.31	0.17	0.31	0.26	0.14
30	0.36	0.32	0.29	0.44	0.37	0.24	0.34	0.30	0.19
60	0.41	0.38	0.35	0.51	0.41	0.32	0.39	0.36	0.30
480	0.48	0.45	0.43	0.82	0.81	0.77	0.71	0.68	0.58
1440	0.59	0.58	0.56	0.97	0.96	0.93	0.78	0.75	0.72

Можливим поясненням того, що вилучення Купруму при наявності галової чи саліцилової кислот проходить найгірше, є стійкість комплексів металів згідно з рядами Ірвінга-Вільямса. Так, комплекси Купруму є стійкішими за комплекси Кадмію, а Плюмбум (із досліджуваних металів) має найменшу здатність до комплексоутворення.

Переведення клиноптилоліту в натрієву форму призводить до покращення сорбційних властивостей (таблиця 5.15).

Так, на натрієвій формі клиноптилоліту при відсутності галової кислоти вдається вилучити з розчину 82% іонів Cu^{2+} , тоді як на необробленому

клинотилоліті цей показник складає 59%. Загалом на клинотилоліті Z-Na вдається вилучити на 21-22% більше іонів Купруму, ніж на клинотилоліті Z-0.

Таблиця 5.15

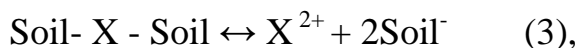
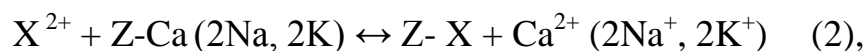
Частка вилученого Купруму при сорбції на природному клинотилоліті Z-0 та його модифікованій формі Z-Na

	Z-0			Z-Na		
Час, хв	1:0	1:1	1:2	1:0	1:1	1:2
5	0.09	0.08	0.06	0.11	0.10	0.08
30	0.36	0.32	0.29	0.38	0.33	0.26
60	0.41	0.38	0.35	0.48	0.44	0.41
480	0.48	0.45	0.43	0.58	0.56	0.54
1440	0.59	0.58	0.56	0.82	0.80	0.78

Враховуючи, що реакція іонного обміну між іонами важких металів та обмінними іонами клинотилоліту також протікає самовільно, можна припустити: зниження концентрації важких металів у ґрунті може відбуватися за двома механізмами.

Перший:

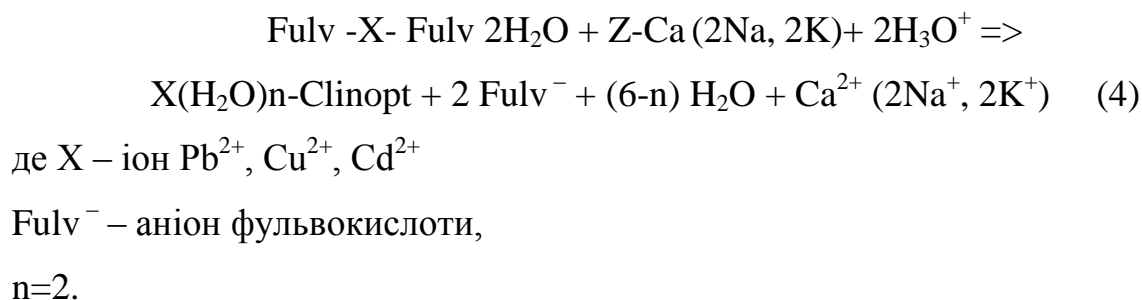
іонообмінна сорбція іону Me^{2+} з порового розчину (2), що призводить до заміщення рівноваги (3) у праву сторону [222,229,234]:



де X – іон Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} ,

Soil негативно заряджена частина ґрунту, що містить функціональні групи (наприклад фульвокислота) та зв'язана з важким металом X.

Другим механізмом є прямий обмін між комплексом металу з фульвокислотами та обмінними іонами клиноптилоліту по реакції (4) [222].



5.4. Ґрунтові суміші та добрива на основі клиноптилоліту

Враховуючи сорбційні властивості клиноптилоліту та склад ґрунтів, проведено дослідження можливості використання клиноптилоліту у якості компонента штучного ґрунту та органо-мінерального добрива. Для одержання штучного ґрунту використовували клиноптилоліт Сокирницького родовища, лігніт Ільницького родовища, курячий послід, пісок, торф. Клиноптилоліт та пісок – мінеральна частина; лігніт, торф та курячий послід – органічна частина ґрунту.

Таблиця 5.16

Іонний склад водних витяжок компонентів штучного ґрунту

N	Компоненти ґрунту	Концентрація іонів, мг/л				
		Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	pH
1	Клиноптилоліт	1.0	0	0	0	6.8
2	Торф	5.9	2.1	0.9	6.6	7.6
3	Пісок	0.005	0.05	0	4.6	7.6
6	Лігніт	2.0	4.1	0	621.4	5.5
7	Курячий послід	199.0	938.2	10.1	5.8	8.0

Як видно з таблиці 5.16, клиноптилоліт практично не виділяє у водний розчин майже ніяких іонів, тоді як торф і пісок дають деяку кількість іонів Ca^{2+} . В

той же час лігніт містить велику кількість рухомих іонів Кальцію, які легко переходять у водний розчин, створюючи розчин з концентрацією іонів Ca^{2+} біля 620 мг/л. Курячий послід є дуже багатим на рухливі іони Натрію (~ 200 мг/л) і особливо велику кількість іонів Калію (~940 мг/л) і відносно невелику кількість іонів амонію (~10 мг/л).

Провівши дослідження іонного обміну окремими компонентами ґрунту, було виготовлено три штучні ґрунти, на яких і проводились подальші дослідження. Наявність у водній витяжці з піску іонів Кальцію можна пояснити домішками глини чи мулу у його складі [242,243].

Після цього були виготовлені взірці штучного ґрунту з різним співвідношенням компонентів (таблиця 5.17).

Таблиця 5.17

Склад штучного ґрунту (% мас.)

Компоненти	Клинопти лоліт	Пісок	Лігніт	Торф	Курячий послід
Штучний ґрунт-1	25	50	10	10	5
Штучний ґрунт-2	30	50	10	-	10
Штучний ґрунт-3	30	50	7	10	3

Результати дослідження водних витяжок ґрунтових сумішей представлені у таблиці 5.18.

Таблиця 5.18

Іонний склад водних витяжок штучних ґрунтів

Тип ґрунту	Вміст іонів у водній витяжці, мг/л			
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	NH_4^+
Штучний ґрунт-1	47.6	48.8	65.4	0.6
Штучний ґрунт-2	18.4	94.5	61.04	1.0
Штучний ґрунт-3	10.9	24.1	42.3	0.6
Природний ґрунт	5.1	18.3	53.2	0.2

Для дослідження іонообмінних властивостей проводили обробку штучних ґрунтів розчинами хлоридів Калію, Натрію, Кальцію та амонію. Час контакту ґрунту з розчином складав 24 години. Для порівняння використовували природний ґрунт, відібраний у Івано-Франківській області, м. Коломия.

Результати іонного обміну іонів K^+ на штучних та природному ґрунті представлені у таблиці 5.19.

Таблиця 5.19

Склад обмінних іонів при контактуванні ґрунтів із розчином KCl
(вихідна концентрація іонів $K^+ = 465.8$ мг/л)

№	Природа ґрунту	Рівноважна концентрація іонів, мг/л			
		Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}
1	Штучний ґрунт-1	75.8	375.3	0.0	101.3
2	Штучний ґрунт-2	105.3	368.2	0.1	94.3
3	Штучний ґрунт-3	68.1	355.4	0.1	82.5
4	Природний ґрунт	29.3	376.9	0.0	76.4
5	Клиноптилоліт	61.3	187.6	0.1	108.4

З приведеної таблиці 5.19 видно, що іони K^+ при контакті з ґрунтами обмінюються переважно на рухливі іони Натрію і Кальцію. Крім клиноптилоліту, у всіх випадках на штучних ґрунтах майже однакова кількість іонів Калію (~100 мг/л) обмінюється на іони Натрію або Кальцію. В той же час склад іонів при контакті клиноптилоліту і природного ґрунту з розчином KCl суттєво відрізняється від штучних ґрунтів: природний ґрунт менше виділяє іонів Натрію у розчин, тоді як клиноптилоліт більшу частину іонів Калію обмінює на іони Кальцію.

Аналогічно було досліджено обмін рухливих іонів різними ґрунтами при дії на них розчином NaCl. Результати дослідження обміну іонів Na^+ на досліджуваних зразках представлені в таблиці 5.20.

Таблиця 5.20

Склад обмінних іонів при контактуванні ґрунтів із розчином NaCl
(вихідна концентрація іонів $\text{Na}^+ = 826.3$ мг/л)

№	Природа ґрунту	Концентрація іонів, мг/л			
		Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}
1	Штучний ґрунт-1	475.2	38.4	0.1	156.3
2	Штучний ґрунт-2	456.7	28.3	0.1	171.1
3	Штучний ґрунт-3	611.5	18.6	0.0	98.1
4	Природний ґрунт	661.5	11.6	0.1	76.5
5	Клиноптилоліт	729.4	2.2	0.0	47.1

Приведені дані вказують на те, що найбільшу кількість обмінних іонів Ca^{2+} виділяють у розчин штучний ґрунт - 1 і штучний ґрунт - 2 (більше 150 мг/л). Штучний ґрунт - 3 і природний ґрунт виділяють приблизно однакові кількості іонів Калію і Натрію. В той же час, чистий клиноптилоліт виділяє значно меншу кількість іонів Кальцію і практично не виділяє іонів Калію. Оскільки, одним з методів меліорації ґрунтів є вапнування, було проведено дослідження процесів іонного обміну при обробці ґрунтів розчином CaCl_2 . Результати дослідження обміну іонів Кальцію на досліджуваних зразках представлені в таблиці 5.21.

Таблиця 5.21

Склад обмінних іонів при контактуванні ґрунту з розчином CaCl_2
(вихідна концентрація іонів $\text{Ca}^{2+} = 82$ мг/л)

№	Природа ґрунту	Концентрація іонів, мг/л			
		Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}
1	Штучний ґрунт-1	36.8	15.8	0.1	38.3
2	Штучний ґрунт-2	51.2	29.5	0.6	54.1
3	Штучний ґрунт-3	31.1	4.3	0.2	69.8
4	Природний ґрунт	0.7	1.5	0.1	64.2
5	Клиноптилоліт	6.8	18.8	0.8	46.9

Обмін іонів Кальцію показав, що наявність курячого посліду у штучному ґрунті призводить до збільшення обмінних іонів Калію та Натрію: із збільшенням кількості посліду у ґрунті збільшується концентрація вилучених іонів K^+ .

Результати дослідження обміну іонів амонію приведені у таблиці 5.22.

Таблиця 5.22

Склад обмінних іонів при контактуванні ґрунту з розчином NH_4Cl
(вихідна концентрація іонів $NH_4^+ = 264$ мг/л)

№	Природа ґрунту	Концентрація іонів, мг/л			
		Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}
1	Штучний ґрунт-1	56.1	91.8	224.0	81.2
2	Штучний ґрунт-2	23.8	85.6	266.2	79.3
3	Штучний ґрунт-3	15.6	28.1	183.1	105.1
4	Природний ґрунт	2.9	11.6	215.9	94.2
5	Клиноптилоліт	31.1	9.7	152.2	40.1

Усі запропоновані штучні ґрунти володіють доброю сорбційною здатністю по відношенню до іонів NH_4^+ , у «штучному ґрунті – 3» спостерігається синергічна дія компонентів при сорбції NH_4^+ [242,243].

5.5. Польові доослідження органо-мінерального добрива на основі клиноптилоліту

Для вивчення впливу штучного органо-мінерального добрива на основі Сокирницького клиноптилоліту проведені польові дослід.

Склад органо-мінерального добрива: 70% - Сокирницький клиноптилоліт, 20% - нітроамофоска, 10% - курячий послід (перегній) [243,244].

Як показали попередні дослідження, внесення клиноптилоліту та добрив на його основі призводить до зниження швидкості збіднення ґрунту на рухомі форми Калію та Нітрогену, тобто запобігає їх вимиванню.

Норма внесення добрив визначалась з розрахунку 40 кг/га азоту та його вмісту в нітроамофосці, курячому посліді та цеоліті, і становила 1150 кг/га для запропонованого добрива. Добрива вносились у передпосівну культивуацію, для озимої пшениці та під оранку для картоплі. Апробацію природного клиноптилоліту у якості добрива (складової частини добрива) проводили відповідно до схеми представленої у таблиці 5.23

Таблиця 5.23

Схема внесення добрив на дослідних ділянках.

№ ділянки	Внесені добрива
1	Контроль (без добрив)
2	Клиноптилоліт
3	Курячий послід
4	Клиноптилоліт + курячий послід
5	70-20-10
6	Нітроамофоска
7	Нітроамофоска + клиноптилоліт

Під впливом запропонованого добрива (ділянка №5) збільшувалась кількість зерен у колосі, а також суттєво зростала маса 1000 зерен (таблиця 5.24).

Таблиця 5.24

Вплив добрив на біометричні показники рослин пшениці та продуктивність

№ ділянки	Висота рослин, см	Кількість продуктивних стебел, млн/га	Кількість зерен у колосі, шт	Маса 1000 зерен, г	Урожайність, ц/га
1	84	3.82	31.9	42.0	43.0
2	87	4.06	37.1	43.3	44.9
3	89	4.69	38.3	43.4	45.7
4	88	4.80	38.9	44.2	46.4
5	96	5.61	40.5	46.5	55.8
6	85	4.74	37.8	43.7	51.1
7	86	4.42	37.6	44.0	51.1
НІР _{0,5}	3	0.26	1.5	1.7	2.0

Аналіз результатів, представлений у таблиці 5.24, вказує на позитивний вплив добрива на урожайність пшениці. Внесення цеоліту з нітроамофоскою забезпечило суттєвий приріст урожайності зерна – 8.1 ц/га.

Найвища урожайність спостерігається при внесенні добрива – приріст до контролю становила 12.8 ц/га.

Необхідно відмітити, що комплексне органо-мінеральне добриво значно перевищувало по ефективності як окремо внесені компоненти, так і їх сумісне внесення з цеолітом.

Добриво має позитивний вплив на такі показники як вміст сирої клейковини, який зростав на 6.3% порівняно з контролем) та на 4.5-5.5% у порівнянні з ділянками №4 та №7, де цеоліт вносився сумісно з курячим послідом та нітроамофоскою. Площа листків картоплі та активна діяльність листового апарату визначають продуктивність фотосинтезу і в кінцевому результаті урожайність.

Результати визначення площі листків (таблиця 5.25) куща показали, що достовірне збільшення цього показника спостерігалось при внесенні будь-якого з добрив. Найбільша площа листків відмічена при внесенні запропонованого органо-мінерального добрива – 42 дм² на один кущ. Найбільша маса картоплиння спостерігались також на ділянці, де вносили запропоноване добриво.

Таблиця 5.25

Вплив добрив на біометричні показники рослин картоплі в фазу цвітіння

№ ділянки	Висота головного стабла, см	Площа листків, дм ²	Маса картоплиння 1 куща, г
1	63.1	30	330.5
2	64.8	31	336.1
3	66.2	33	339.3
4	67.9	34	342.2
5	72.9	42	365.2
6	68.7	35	348.8
7	68.8	34	347.7
НІР _{0.5}	2.1	0.9	9.8

Інтегральним показником ефективності застосування добрив є урожайність [245]. На урожайність впливає багато факторів: продуктивність фотосинтезу, умови живлення, інтенсивність формування листової поверхні, тощо. Результати дослідження впливу різних добрив на урожайність представлено у таблиці 5.26.

Достовірний приріст урожайності одержано на ділянках №5, №6, №7. На ділянках № 5-7 найкраще зростає товарність урожаю та середня маса товарної бульби, що має велике господарське значення

Таблиця 5.26

Вплив добрив на біометричні показники рослин картоплі у фазі цвітіння

№ ділянки	Урожайність, ц/га	+до контролю	Товарність, %	Середня вага товарної бульби, г
1	163	-	77	65.1
2	169	6	81	69.2
3	176	13	80	72.1
4	178	15	82	77.3
5	244	81	89	84.9
6	212	49	86	81.2
7	219	56	85	80.3
НІР _{0,5}	24	—	3.0	2.8

Внесення запропонованого добрива забезпечило урожайність 244 ц/га (приріст 81 ц/га до контролю) [243,244].

Проведені польові дослідження дають можливість рекомендувати для практичного використання запропоноване органо-мінеральне добриво на основі клиноптилоліту Сокирницького родовища.

ВИСНОВКИ

1. Сучасними фізико-хімічними методами досліджень встановлено елементний склад Сокирницького клиноптилоліту, хімічний склад якого відповідає формулі $1.4(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \times (\text{Ca},\text{Mg})\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 28\text{SiO}_2 \times 22\text{H}_2\text{O}$, співвідношення Si/Al – 4.7. Показано, що при модифікації (HCl, NaCl, NH₄Cl) не відбувається повної заміни обмінних іонів клиноптилоліту на катіони модифікатора. Найбільші зміни складу природного клиноптилоліту відбуваються при обробці хлоридною кислотою. Методом порошку розраховано кристалохімічні параметри ґратки клиноптилоліту Сокирницького родовища: моноклінна сингонія, просторова група $C 1 2/m 1$, $a=17.595$, $b=17.593$, $c=7.415 \text{ \AA}$, $\beta=117.01^\circ$, $V=2044.95 \text{ \AA}^3$). Модифікація клиноптилоліту призводить до зростання об'єму елементарної комірки.

2. Досліджено сорбцію іонів ВМ на клиноптилоліті та його модифікованих формах. Визначено, що домінантним обмінним іоном клиноптилоліту є Ca^{2+} , на який обмінюється ~80% іонів ВМ. Досліджені іони ВМ по сорбційній здатності можна розташувати у ряд $\text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Встановлено, що найкращими сорбційними властивостями володіє натрієва форма (Z-Na) клиноптилоліту. Показано вплив кислотної обробки на властивості клиноптилоліту. Знайдено прямолінійну залежність між кількістю вилученого Алюмінію із каркасу та сорбційними властивостями водневих форм клиноптилоліту. Термодинамічними розрахунками підтверджена можливість самовільного протікання іонного обміну іонів ВМ на клиноптилоліті ($\Delta G < 0$).

3. Вперше, проведено термодинамічні розрахунки процесу сорбції іонів Феруму на клиноптилоліті Сокирницького родовища та встановлено, що у випадку однозарядних обмінних іонів, іонний обмін можливий для Fe^{2+} і Fe^{3+} , а у випадку двозарядних – тільки для Fe^{3+} .

4. Вперше термодинамічними розрахунками та експериментально доведено можливість іонообмінної сорбції іонів важких металів з ґрунту (при моделюванні

гумінових та фульвокислот за допомогою саліцилової та галової кислот), на основі чого запропоновано механізми зниження концентрації іонів ВМ у ґрунтах.

5. Досліджено можливість зниження концентрацій іонів ВМ у водних розчинах до рівня ГДК (для Pb^{2+} за 200 хв контакту при вихідній концентрації 50 мг/л, для Cu^{2+} за 300 хв контакту при вихідній концентрації 10 мг/л, для Cd^{2+} за 250 хв при вихідній концентрації 25 мг/л). Внесення клиноптилоліту у ґрунт призводить до зниження концентрації іонів ВМ та підвищення рН ґрунту. Доведено зниження транслокації іонів важких металів з ґрунту у рослини при внесенні клиноптилоліту Сокирницького родовища. Запропоновано органо-мінеральне добриво на основі клиноптилоліту, що позитивно впливає на врожайність та якість овочевих (картопля) та злакових (пшениця) культур.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Corma A., Kumar D. Micro- and Meso-Porous Materials as Catalysts. *New Trends in Material Chemistry*. 1997. Vol. 498. P.403.
2. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. Москва: Мир, 1976. 781 с.
3. Ахалбедашвили Л.Г. Каталитические и ионообменные свойства модифицированных цеолитов и сверхпроводящих купратов: дис...д-ра хим. наук: 02.00.04 / Тбилисский государственный университет им. И.А. Джавахишвили. Тбилиси, 2006. 248 с.
4. Смит Дж.В. Структура и химия цеолитов. В кн. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / ред. Дж. Рабо. Москва: Мир, 1980. 506 с.
5. Smith J.V. Structural classification of zeolites. *Mineral. Soc. Am. Spec. Paper*. 1963. Vol. 1. P. 281–290.
6. Лазаренко, Е.К., Супрычѐв В.А. Современные представления о составе, структуре и свойствах природных цеолитов. *Минералогия*. 1980. № 34. С. 19–27.
7. Челищев Н.Ф., Беренштейн Б.Г., Володин В.Ф. Цеолиты – новый тип минерального сырья. Москва: Недра, 1978. 174 с.
8. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филозова Л.Д. Природные цеолиты. Москва: Химия, 1985. 396 с.
9. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессе очистки вод. Київ: Наукова думка, 1981. 208 с.
10. Амиров С.Т. Некоторые вопросы кристаллохимии цеолитов. *Геохимия*. 1968. № 11. С. 1297–1307.
11. Челищев Н.Ф. Беренштейн Б.Г. Клиноптилолит. Москва: ВИЭМС, 1974. 40 с.
12. Wanga S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 156. P. 11–24.
13. Mumpton F.A. Zeolite mineral type is clinoptilolite in the lower tuffs heulandite. *Amer. Mineral.* Vol.45, №1960. P. 351–369.
14. M.M.J.Treacy and J.B.Higgins. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Elsevier, 2001. 388 p.

15. Жданов С.П., Хвощев С.С., Самулевич Н.Н. Синтетические цеолиты. Москва: Химия, 1981. 230 с.
16. Тарасевич Ю.И. Поверхностные явления на дисперсных материалах. Киев: Наукова думка, 2011. 390 с.
17. Термомодификация нанопорошка природного клиноптилолита / Н.П. Дикий та ін. *Вісник Харківського університету*. 2009. Т. 880. С.84–90.
18. Закарпатський клиноптилоліт як сорбент для вилучення слідових кількостей Кобальту (II) методом твердофазної екстракції / В. Василечко та ін. *Вісник Львівського університету. Серія хімічна*. 2017. №58. С. 198–208.
19. Голубчик Х.О. Модифіковані природні кліноптилоліт і трепели. отримання, властивості та використання: автореф. дис на здобуття наук. ступеня канд. хім. наук: 02.00.01. Одеса, 2019. 25 с.
20. Structural and physicochemical properties of natural zeolites: clinoptilolite and mordenite / O. Korkuna et al. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2006. Vol. 87. P. 243–254
21. Ионообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений / Ю.И. Тарасевич и др. *Химия и технология воды*. 1991. Т.13, № 2. С. 132–140.
22. Мальований М.С., Одноріг З.С. Кислотна модифікація клиноптилоліту. *Вісник Державного ун-ту "Львівська політехніка"*. 2000. №395. С. 108–110.
23. Merkle A.B., Slaughter M. Determination and refinement of the structure of Heulandite. *Amer. Mineral.* Vol. 53, №1968. P. 1120–1138.
24. Koyama K., Takeushi Y. Clinoptilolite: the distribution of Potassium atoms and its role in thermal stability. *Z.Kristallogr.* Vol. 145, №1977. P. 216–239.
25. Armbruster T., Simoncic P., Dübelin N., Malsy A., Yang P. Cu²⁺-acetate and Cu²⁺-ammine exchanged heulandite:a structural comparison. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 57, №2. P. 121–131.
26. Hernandez M.A. Adsorption characteristics of natural erionite, clinoptilolite and mordenite zeolites from Mexico. *Adsorption*. 2000. Vol. 6, №1. P. 33–45.

27. Armbuster T. A dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite. *American Mineralogis*. 1993. Vol. 78, №3. P. 260–264.
28. Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. Vol. 77. P. 47–53.
29. Dziedzicka A., Sulikowski B., Ruggiero-Mikołajczyk M. Catalytic and physicochemical properties of modified natural clinoptilolite. *Catalysis Today*. 2016. Vol. 135, №1. P. 50–58.
30. Uzunova E.L., Mikosch H. Adsorption and Activation of Ethene in Transition Metal Exchanged Zeolite Clinoptilolite: a Density Functional Study. *ACS Catalysis*. 2013. Vol. 3, №12. P. 2759–2767.
31. Гречановська О.Є. Мінералогія та умови утворення родовищ породоутворюючих цеолітів Закарпаття: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. геол. наук: 04.00.20. Київ, 2011. 23 с.
32. Alietti A. Polymorphism and crystal chemistry of heulandites and clinoptilolites. *American Mineralogis*. 1972. Vol. 2. P. 1437–1462.
33. International Zeolite Association: веб-сайт. URL: <http://www.iza-online.org> (дата звернення: 28.10.2018).
34. Колесникова Л.Г., Ланкин С.В., Юрков В.В.. Ионный перенос в клиноптилолите. Благовещенск: Изд-во БГПУ, 2007. 113 с.
35. Uzunova E. L., Mikosch H. Adsorption and Activation of Ethene in Transition Metal Exchanged Zeolite Clinoptilolite: a Density Functional Study. *ACS Catalysis*. 2013. Vol. 3, №12. P. 2759–2767.
36. Perraki Th., Kakali G., Kontori E. Characterization and pozzolanic activity of thermally treated zeolite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005. Vol. 82. P. 109–113.
37. Gomonaj V, Szekeres K, Gomonaj P., Golub N. Ion-exchange properties of transcarpathian natural zeolites. *Adsorp. Sci. Technol.* 1999. Vol. 17, №5. P. 409–415.
- 38 M.M.J.Treacy and J.B.Higgins. Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites. Elsevier, 2007. 762 p.

39. Armbruster T., Gunter M.E. Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A single-crystal X-ray study at 100 K. *American Mineralogist*. 1991. Vol. 76. P.1872–1883.
40. Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite / V.O. Vasylechko et al. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2003. Vol.60. P. 183–196.
41. Verboekend D., Keller T. C., Milina M., Hauert R., Perez-Ramírez J. Hierarchy Brings Function: Mesoporous Clinoptilolite and L Zeolite Catalysts Synthesized by Tandem Acid–Base Treatments. *Chemistry of Materials*. 2013. Vol. 25. P. 1947–1959.
42. Conversion of Natural Clinoptilolite Microparticles to Nanorods by Glow Discharge Plasma: A Novel Fe-Impregnated Nanocatalyst for the Heterogeneous Fenton Process / A. Khataee et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. Vol. 52. P. 18225–18233.
43. Ахлестина Е.Ф., Иванов А.В. К вопросу об особенностях морфоструктуры и диагностике цеолитов в верхнемеловых и палеогеновых отложениях Поволжья. *Труды НИИ Геологии СГУ. Новая серия*. 2002. Т. 10. С.126–131
44. Li Y., Bai P., Yan Y., Shi W., Xu R. Removal of Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Cu^{2+} from aqueous solution by synthetic clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. Vol. 237. P. 203–211.
45. Mansouri N., Rikhtegar N., Panahi, H.A. Atabi F., Shahraki B.K. Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite - clinoptilolite as a sorbent. *Environment Protection Engineering*. 2013. Vol. 39, №1. P. 139–152.
46. Clinoptilolite, a natural zeolite material: Structural characterization and performance evaluation on its dehydration properties of hydrocarbon-based fuels / T.P. Favvas et al. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. Vol. 225. P. 385–391.
47. Asgari N., Haghighia M., Shafiei S. Synthesis and physicochemical characterization of nanostructured Pd/ceria-clinoptilolite catalyst used for *p*-xylene abatement from waste gas streams at low temperature. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2012. Vol. 88, №4. P. 690–703.
48. Asgari N., Haghighia M., Shafiei S. Synthesis and Physicochemical Characterization of Nanostructured CeO₂/Clinoptilolite for Catalytic Total Oxidation of

Xylene at Low Temperature. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 2013. Vol. 32, №3. P. 587–597.

49. Talkhoncheh S.C., Haghighi M. Syngas production via dry reforming of methane over Ni-based nanocatalyst over various supports of clinoptilolite, ceria and alumina. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2015. Vol. 23. P. 16–25

50. Jamalzadeh Z., Haghighi M., Asgari N. Synthesis and physicochemical characterizations of nanostructured Pd/carbon-clinoptilolite-CeO₂ catalyst for abatement of xylene from waste gas streams at low temperature. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20, №5. P. 2735–2744.

51. Yaşyerli S., Ar I., Doğu G., Doğu T. Removal of hydrogen sulfide by clinoptilolite in a fixed bed adsorber. *Chemical Engineering and Processing*. 2002. Vol. 41, №9. P. 785–792.

52. Кораблев В.В., Чечевичкин А.В., Боричева И.К., Самонин В.В. Структура и морфологические свойства клиноптилолита, модифицированного диоксидом марганца. *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки*. 2017. Т. 10, №1. С. 100–111.

53. Porous structure of natural and modified clinoptilolites / P. Kowalczyk et al. *J. of Colloid and Interface Science*. 2006. Vol. 297, №1. P. 77–85.

54. Knowlton G.D., White T.R., McKague H.L. Thermal study of types of water associated with clinoptilolite. *Clays Clay Min.* 1981. Vol. 29. P. 403–411.124.

55. Thermal behaviour of a zeolitic tuff / O.C. Duvarci et al. *Ceram. Int.* 2007. Vol. 33. P. 795–801.

56. Akdeniz Y., Ulku S. Thermal stability of Ag-exchanged clinoptilolite rich mineral. *J. Therm Anal Calorim.* 2008. Vol. 94. P. 703–710.

57. Moreno P.V., Arellano J.J. C., Ramirez H.B. Characterization and preparation of porous membranes with a natural Mexican zeolite. *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2004. Vol. 16. P. 2345–2352.

58. Alver B.E., Sakizci B.M., Yorukogullari E. Investigation of clinoptilolite rich natural zeolites from Turkey: a combined XRF, TG/DTG, DTA and DSC study. *J. Therm Anal Calorim.* 2010. Vol. 100. P. 19–26.

59. Белоусова З.В. Физико-химические и медико-биологические свойства природных цеолитов: сб. науч. тр. Новосибирск: Изд-во ун-та геологии и геофизики, 1990. 70 с.
60. Perraki Th., Orfanoudaki A. Mineralogical study of zeolites from Pentalofos area, Thrace, Greece. *Applied Clay Science*. 2004. Vol. 25. P. 9–16.
61. Alver B.E. A comparative adsorption study of C₂H₄ and SO₂ on clinoptilolite-rich tuff: Effect of acid treatment. *Journal of Hazardous Materials*. 2013. Vol. 262. P. 627–633.
62. Ates A., Hardacre C. The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012. Vol. 372. P. 130–140.
63. Arcoya A., Gonzalez J.A., Travieso N., Seoane X.L. Physicochemical and catalytic properties of a modified natural clinoptilolite. *Clay Minerals*. 1994. Vol. 29. P. 123–131.
64. Hernandez M.A., Rojas F., Lara V.H. Nitrogen-sorption characterization of microporous structure of clinoptilolite-type zeolites. *Journal of Porous Materials*. 2000. Vol. 7. P. 443–454.
65. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece / G.E. Christidis et al. *Applied Clay Science*. 2003. Vol. 24. P. 79–91.
66. Physicochemical and structural characteristics of HEU-type zeolitic tuff treated by hydrochloric acid / A. Radosavljevic-Mihajlovic et al. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2004. Vol. 69, №3. P. 273–281.
67. Elaipoulos K, Perraki T, Grigoropoulou E. Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N₂-porosimetry analysis. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol. 134. P. 29–43.
68. Sprynsky M., Golembiewski R., Trykowski G., Buszewski B. Heterogeneity and hierarchy of clinoptilolite porosity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2010. Vol. 71. P. 1269–1277.

69. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization / Y. Garcia-Basabe et al. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol. 135. P. 187–196.
70. Barrer R.M., Makki M.B. Molecular sieve sorbents from clinoptilolite. *Canadian Journal of Chemistry*. 1964. Vol. 42, №6. P. 1481–1487.
71. Burris L.E., Juenger M.C.G. The effect of acid treatment on the reactivity of natural zeolites used as supplementary cementitious materials. *Cement and Concrete Research*. 2016. Vol. 79. P. 185–193.
72. Adsorption of Lead(II) Ions on Transcarpathian Clinoptilolite / V.I. Gomonaj et al. *Adsorp. Sci. Technol.* 2001. Vol. 19, №6. P. 465–473.
73. Pechar F., Rykl D. Infrared spectra of natural zeolites of the stilbite group. *Chem. zvesti.* 1981. Vol.35, №2. P. 189–202.
74. Адсорбция ионов 3d металлов природным и кислотно-модифицированным клиноптилолитом / Т.Л. Ракитская и др. *Вісник Одеського. Національного університету. Хімія*. 2010. Т. 15, №.2-3. С. 85–91.
75. Low temperature ozone decomposition on Cu^{2+} , Zn^{2+} and Mn^{2+} -exchanged clinoptilolite / I. Boevski et al. *Proceeding of the Bulgarian Academy of Sciences*. 2011. Vol. 64, №1. P. 33–38.
77. Surface modification of a natural zeolite by treatment with cold oxygen plasma: Characterization and application in water treatment / P.S. Velasco-Maldonado et al. *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 434. P. 1193–1199.
76. Ракитская Т.Л., Труба А.С., Раскола Л.А., Эннан А.А. Модифицированный лоридом марганца(II) природный кклинноптилолит в реакции рназложения озона. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2013. Т. 4, № 3. С. 297–304.
77. Sene R.A., Sharifnia S., Moradi G.R. On the impact evaluation of various chemical treatments of support on the photocatalytic properties and hydrogen evolution of sonochemically synthesized TiO_2 Clinoptilolite. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43, №2. P. 695–707.
78. Conversion of Natural Clinoptilolite Microparticles to Nanorods by Glow Discharge Plasma: A Novel Fe-Impregnated Nanocatalyst for the Heterogeneous Fenton Process /

A. Khataee et al. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013. Vol. 52. P. 18225–18233.

79. Step-wise dealumination of natural clinoptilolite: Structural and physicochemical characterization / Y. Garcia-Basabe et al. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. Vol. 135. P. 187–196.

80. Sene R.A., Sharifnia S., Moradi G.R. On the impact evaluation of various chemical treatments of support on the photocatalytic properties and hydrogen evolution of sonochemically synthesized TiO₂ Clinoptilolite. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43, №2. P. 695–707.

81. Valdiviés-Cruz K., Lam A., Zicovich-Wilson C.M. Full Mechanism of Zeolite Dealumination in Aqueous Strong Acid Medium: Ab Initio Periodic Study on H-Clinoptilolite. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. Vol. 121, №5. P. 2652–2660.

82. Valdiviés-Cruz K., Lam A., Zicovich-Wilson C.M. Periodic Quantum Chemical Studies on Anhydrous and Hydrated Acid Clinoptilolite. *The Journal of Physical Chemistry A*. 2014. Vol. 118, №31. P. 5779–5789.

83. Decationization and dealumination of clinoptilolite tuff and ammonium exchange on acid-modified tuff / M. Rožić et al. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2005. Vol. 284, №1. P. 48–56.

84. Структура новых цеолитных наноматериалов и возможности их применения в газовой хроматографии / Г.П. Цинцкаладзе и др. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2011. Т. 2, № 3. С. 325–328.

85. Хвощев С.С., Хасанов Б.Г., Глазун Б.Л. Исследование токов термостимулированной деполяризации в дегидратированных фожазитах и цеолитах А типа. *Известия Академии наук СССР. Серия химическая*. 1988. №9. С. 1969–1972.

86. В. Василечко, О. Вивюрська, Г. Грищук, Я. Каличак. Адсорбція Tb(III) на кислотно модифікованому закарпатському клиноптилоліті. *Вісник Львів. Ун – ту. Серія Хімія*. 2010. №51. С. 151–160.

87. В. Василечко, Г. Гришук, І. Нерода. Адсорбція Pb(II) на Закарпатському клиноптилоліті. *Вісник Львів. Ун – ту. Серія Хімія*. 2009. №50. С. 177–187.
88. Гомонай В.И., Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Адсорбция ионов тяжёлых металлов Ni^{2+} и Cr^{3+} на природном цеолите. *Экотехнология и ресурсосбережение*. 1996. № 2. С. 65–67.
89. Adsorption of Copper on asid-modified Thanscarpation Mordenite / V.O. Vasylechko et al. *Adsorp. Sci. and Technol.* 1996, Vol. 14, №5. P. 267–277.
90. Sprynskyu M., Buszewski B., Terzyk A. P., Namiesnik J. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite. *J. Colloid Interface Sci.* 2006. Vol. 304. P. 21–28.
91. Adsorption of heavy metals from wastewater graphic industry using clinoptilolite zeolite as adsorbent / E. Zanin et al. *Process Safety and Environmental Protection*. 2017. Vol. 105. P. 194–200.
92. Cakicioglu-Ozkan F., Ulku S. The effect of HCl treatment on water vapor adsorption characteristics of clinoptilolite rich natural zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2005. Vol. 77. P. 47–53.
93. Влияние воздействия импульсивного магнитного поля на гидратационные свойства клиноптилолита и глауконита / Д.Л. Котова и др. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2018. Т. 54, № 4. С. 327–331.
94. Мільович С.С., Гомонай В.І., Іляшович М.Є. Можливості сорбції мурашиної кислоти на клиноптилоліті. *Наук. вісник Ужгород. Ун-ту (Сер. Хімія)*. 2014. № 1, Вип. 31. С. 68–72.
95. Meléndrez Ethylene adsorption onto natural and transition metal modified Chilean zeolite: An operando DRIFTS approach / J. Norberto Abreu et al. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2019. Vol. 274. P. 138–148.
96. Низькотемпературний розклад озона закріпленими на клиноптилоліті ацидокомплексами Cu(II) / Ракитська Т. та ін. *Вісник Львів. ун- ту. Серія Хімія*. 2010. №51. С. 135–140.
97. Влияние условий кислотно-термального модифицирования клиноптилолита на каталитические свойства закрепленных на нем палладий- медных комплексов в

реакции окисления монооксида углерода / Т.Л. Ракитская и др. *Журнал физической химии*. 2016. Т. 90, №6. С. 842–849.

98. Закрепленные на активированном клиноптилолите галогенидные комплексы палладия и меди в реакции низкотемпературного окисления монооксида углерода / Т.Л. Ракитская и др. *Вопросы химии и химической технологии*. 2015. Т. 3, №101. С. 66–72.

99. RamónMoreno-Tosta JoséSantamaría-Gonzáleza EnriqueRodríguez-astellóna AntonioJiménez-LópezaMiguel AAutiébEdelGonzálezMarisol Carreras Glacialb Carlos De lasPozasd. Selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia over Cu-exchanged Cuban natural zeolites. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004. Vol. 50, №4. P. 279–288.

100. ZhKussainovaa M., Chernyakovab R.M., Jussipbekovb U.Z., Paşac S. Structural investigation of raw clinoptilolite over the Pb^{2+} adsorption process from phosphoric acid. *Journal of Molecular Structure*. 2019. Vol. 1184. P. 49–58.

101. Концентрування нікелю з використанням закарпатського клиноптилоліту / В. Василечко та ін. *Вісник Львів. ун- ту. Серія Хімія*. 2013. № 1, Вип. 54. С. 147–161.

102. Василечко В., Корпало Х., Грищук Г. Сорбція Sc (III) на закарпатському клиноптилоліті. *Вісник Львів. ун- ту. Серія Хімія*. 2014. № 1, Вип. 55. С. 266–274.

103. Сташків О., Василечко В., Пацай І., Грищук Г. Концентрування Gd(III) на закарпатському клиноптилоліті. *Вісник Львів. ун- ту. Серія Хімія*. 2018. № 1, Вип. 59. С. 196–209.

104. E. Chmielewská. Chapter 4 – Natural zeolite: alternative adsorbent in purification or post-treatment of waters. *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials* / ed. by M. Mercurio, B. Sarkar, A. Langella. New Jersey, 2019. P. 87–112.

105. Valcke E., Engels B., Cremers A.. The use of zeolites as amendments in radiocaesium- and radiostrontium-contaminated soils: A soil-chemical approach. Part I: Cs-K exchange in clinoptilolite and mordenite. *Zeolites*. Vol. 18, №2–3. 1997. P. 205–211.

106. The effect of pre-activation and milling on improving natural clinoptilolite for ion exchange of cesium and strontium / M.Yu. Prajitnoa et al. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. Vol. 8, №1. 2019. P. 102991.
107. Molinari Ch., Zanelli Ch., Dondi M. Chapter 12 - Zeolites and modified clays in environmentally sustainable building materials. *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials* / ed. by M. Mercurio, B. Sarkar, A. Langella. New Jersey, 2019. P. 289-307.
108. Kurudireka M., Özdemira Yü., Türkmenb I., Leveta A. A study of chemical composition and radiation attenuation properties in clinoptilolite-rich natural zeolite from Turkey. *Radiation Physics and Chemistry*. Vol.79, №11. 2010. P. 1120–1126.
109. Горбач М.М., Горбач В.М. Вплив цеолітів на фізичні властивості буроземно-підзолистого ґрунту. *Наук. вісник Ужгород. Ун-ту (Сер. Біологія)*. 1998. №5. С. 134–135.
110. Assessment of using bentonite, dolomite, natural zeolite and manure for the immobilization of heavy metals in a contaminated soil: The Cop șa Mic ă case study (Romania) / N.O. Vrînceanu et al. *Catena*. 2019. Vol. 176. P. 336–342.
111. Wei-yu Shi. Hong-bo Shao, Hua Li, Ming-an Shao, Sheng Du. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 170. P. 32–38.
112. Коркуна О.Я. Сорбційне концентрування Pd(II) на клиноптилоліті і морденіті та його застосування в аналізі: дис... канд. хім. наук: 02.00.02 / Український ДХТУ. Дніпропетровськ, 2005. 216с.
113. Дж. В. Мур, С. Рамамурти. Тяжелые металлы в природных водах. Москва: Мир, 1987. 288 с.
114. ЛинникП. Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Ленинград: Гидрометеиздат, 1986. 272 с.
115. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / под ред. Х. Зигель, А. Зигель. Москва: Мир, 1993. 366 с.

116. Вальков В.Ф., Казеев К.Ш., Колесников С.И. Экология почв. Часть 3. Загрязнение почв: учебное пособие для студентов вузов. Ростов-на-Дону: УПЛ РГУ, 2004. 54 с.
117. Назаренко І.І., Польчина С.М., Нікорич В.А. Ґрунтознавство : підручник. Чернівці: Книги-XXI, 2004. 400 с.
118. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп: справочник / под ред. А.В. Филова. Ленинград: Химия, 1988. 512 с.
119. Вергейчик Т.Х. Токсикологическая химия. Москва: МЕДпресс-информ, 2009. 400 с.
120. Гомонай В.І., Мільович С.С. Медична хімія. Вінниця: Нова книга, 2016. 672 с.
121. Граничнодопустимі значення показників якості води для рибогосподарських водойм. Загальний перелік ГДК і ОБРВ шкідливих речовин для води, рибогосподарських водойм: [(№12-04-11 чинний від 09.08.1990)]. Київ: Міністерство рибного господарства, 1990. 45 с.
122. Шилина Н.М., Котеров Л.Н., Конь И.Я. Влияние гамма-облучения на содержание трансферрина в плазме крови мышей и степень его гликозирования. *Бюлл. эксперим. биол. и мед.* 1997. Т. 123, № 1. С. 46–50.
123. Лубянова И.П., Новиченко Н.Л. К вопросу канцерогенного риска в профессии сварщика сталей. *Врачебное дело.* 1995. №1-2. С. 88–91.
124. Кучерук Т.К., Лубянова И.П. Липидный обмен, показатели обмена железа и биологический возраст у сварщиков с профессиональной патологией бронхолегочного аппарата. *Врачебное дело.* 1995. №3-4. С. 135–138.
125. Гомонай В.И., Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Адсорбция ионов ртути (II) на природном клиноптилолите. *Экотехнология и ресурсосбережение.* 1996. №1. С.64–66.
126. Badania nad przydatnoscia Zakarpatskiego klinoptilolitu do adsorbcji jonow Ag (II), Cr (III) i Ni (II) z roztworow wodnych / V.I. Gomonaj et al. *Ochrona Srodowiska.* 1998. №98. С. 3–6.

127. Gomonaj V., Golub N., Gomonaj P., Szekeresh K. Use of natural zeolites for purification of drinking water. *Environmentalne problem: II Celostatna konferencia s medynarodnou uzastou*. 13-14 maj. 1997. Kosice: Dom Techniky, 1997. P.158–161.
128. Compatible Adsorption of Strontium and Zinc ions as Well as Vitamins on Zeolites / V. Gomonaj et al. *Adsorp. Sci. Technol.* 2000. Vol. 18, №4. P. 295–306.
129. Rodríguez-Iznaga I., Rodríguez-Fuentes G., Petranovski V. Ammonium modified natural clinoptilolite to remove manganese, cobalt and nickel ions from wastewater: Favorable conditions to the modification and selectivity to the cations. *Microporous and mesoporous materials*. 2018. №255. C. 200–210.
130. Василечко В., Грищук Г., Сухнацький М. Сорбція Zn(II) на Закарпатському кліноптилоліті. *Вісник Львів. ун-ту. Серія Хімія*. 2011. № 52. С. 148–158.
131. Enhanced removal of ammonium from the aqueous solution using a high-gravity rotating packed bed loaded with clinoptilolite / Yang Wu et al. *Separation and Purification echnology*. Vol. 221. 2019. P. 378–384.
132. Oter O., Akcay H. Use of Natural Clinoptilolite to Improve Water Quality: Sorption and Selectivity Studies of Lead(II), Copper(II), Zinc(II), and Nickel(II). *Water Environment Research*. 2007. Vol.79. P. 329–335.
133. Margeta K., Stefavonic S.C., Kaucic V., Logar N.Z. The potential of cliniptilolite-rich from Croatia and Serbia for the reduction of toxic concentrations of cations and anions in aqueous solution. *Applied Clay Science*. 2015. Vol. 116–117. P. 111–119.
134. Can Ö., Balköse D., Ülkü S. Copper ion exchange studies of local zeolitic tuffs. *New Membranes and Advanced Materials for Wastewater Treatment. Chapter 6: ACS Symposium*. P. 95–112.
135. Nanomodification of a natural clinoptilolite zeolite / N. Elizondo-Villarreal et al. *Reviews on Advanced Materials Science*. 2016. Vol. 47. P.74–78.
136. Исследование состояния катионов переходных металлов в цеолитах спектроскопическими методами / В.Ф. Ануфриенко и др. *Применение цеолитов в катализе*. 1977. С. 113–154.

136. Ионе К.Г., Кузнецов П.Н., Романников В.Н., Ключева П.В. Влияние состояния переходных металлов в цеолитном каркасе на каталитические свойства цеолитов типа Y. *Применение цеолитов в катализе*. 1977. С. 31–103.
137. Каталитическая активность железосодержащих цеолитов в отношении реакции окисления окиси углерода / Н.Н. Бобров и др. *Кинетика и катализ*. 1974. №2, Вып. 15. С. 413–418.
138. Влияние условий ионного обмена на состояние и каталитические свойства меди в цеолитах / Н.Г. Максимов и др. *ДАН СССР*. 1974. №1 Вып. 217. С. 135–138.
139. Слинкин А.А. Изолированные Cu^{2+} в каналах цеолитов: связь локальной структуры центра с его каталитической активностью в окислении этана. *Кинетика и катализ*. 1992. Т. 33, № 3. С. 618–623.
140. Gallezot P., Imelic B. Location of Nickel Ions in Y Zeolites. *J. Phys. Chem.* 1973. Vol. 77, №5. P. 652–656.
141. Copper(II)-loaded HEU-type zeolite crystals: characterization and evidence of surface complexation with N,N-diethyldithiocarbamate anions / A. Godelitsas et al. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999. Vol. 33, №1-3. P. 77–87.
142. C. Colella, F.A. Mumpton. Natural Zeolites for the third Millennium. Napoli: De Frede, 2000. 481 p.
143. Zhao D., Szostak R., Kevan L. Electron Spin Resonance and Electron Spin Echo Modulation Spectroscopic Studies of Cupric Ions. *J. Phys. Chem.* 1997. Vol. 101. P. 5382–5390.
144. Doula M.K., Ioannou A. The effect of electrolyte anion on Cu adsorption–desorption by clinoptilolite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 58, №2. P. 115–130.
145. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. New York: Springer, 2005. 713 p.
146. David W.I.F., Shankland K., McCusker L.B., Baerlocher Ch. Structure determination from powder diffraction data. Oxford: OUP, 2006. 358 p.

147. T.J B Holland, S A T Redfern, Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralog. Mag.* 1997. Vol. 61. P. 65–77.
148. Kraus W. Powder cell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns / W. Kraus, G. Nolze // *J. Appl. Crystallogr.*—1996.—V.29, Part 3.—P. 301-303.
149. Koichi Momma, Fujio Izumi. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *J. Appl. Cryst.* 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.
150. Ward J.W. The nature of active sites on zeolites: XI. The effects of the silica-to-alumina ratio on the acidity and catalytic activity of synthetic faujasite-type zeolites. *J. Catal.* 1970. Vol.17, №3. P. 355–358.
151. Echlin P. Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer Science, Business Media LLC, 2009. 330 p.
152. Анищик В.М. Наноматериалы и нанотехнологии / под ред. В.Е. Борисенко, Н.К. Толочко. Минск: Изд. центр БГУ, 2008. 375 с.
153. Мазаловый Л.Н. Метод рентгеновской спектроскопии и перспективы его применения для изучения строительных материалов: Методические указания. Новосибирск: НГАСУ, ИНХ СО РАН, 2002. 21 с.
154. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок (пер. с англ.). Москва: Мир, 1989. 344 с.
155. Гременок В.Ф. Солнечные элементы на основе полупроводниковых материалов / В.Ф. Гременок, М.С. Тиванов, В.Б. Залесский. Минск: Изд. Центр БГУ, 2007. 222 с.
156. Лакович Д. Основы флуоресцентной спектроскопии. Москва: Мир, 1986. 496 с.
157. Кулакова И.И., Фёдорова О.А., Хорошутин А.В. Методы оптической спектроскопии. Москва: МГУ, 2015. 118 с.
158. Карлсон Т. Фотоэлектронная и ожеспектроскопия. Ленинград: Машиностроение, 1981. 431 с.
159. Попович Н.І. Застосування методів фотоелектронної спектроскопії для дослідження структури приповерхневих шарів нектристалічних халькогенідних

матеріалів. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. 2015. № 38. С.8–17.

160. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света. Москва: Наука, 1981. 544 с.

161. Шен И.Р. Принципы нелинейной оптики / Shen Y. R. The principles of nonlinear optics. Москва: Наука, 1989. 577 с.

162. Берг Л.Г. Введение в термографию. Москва: Наука, 1969. 395с.

163. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П., Озерова Н.И., Цуринов Г.Г. Практическое руководство по термографии. Казань: изд-во Казанского ун-та, 1967. 219 с.

164. Марченко З.И. Фотометрическое определение элементов. Москва: Мир, 1971. 500 с.

165. Васильев В. П. Аналитическая химия: В 2 кн.: Кн. 1: Титриметрические и гравиметрические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. 4-е изд. Москва: Дрофа, 2004. 368 с.

166. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. Москва: Химия, 1970. 360 с.

167. МВВ 081/12-0454-07. Води зворотні, поверхневі, підземні. Методика виконання вимірювань масової концентрації міді атомно-абсорбційним методом (електротермічна атомізація) (0,001 – 2,0 мг/дм³).

168. МВВ 081/12-0455-07. Води зворотні, поверхневі, підземні. Методика виконання вимірювань масової концентрації кадмію атомно-абсорбційним методом (електротермічна атомізація) (0,0002 – 0,20 мг/дм³).

169. МВВ 081/12-0452-07. Води зворотні, поверхневі, підземні. Методика виконання вимірювань масової концентрації свинцю атомно-абсорбційним методом (електротермічна атомізація) (0,002 – 2,0 мг/дм³).

170. МВВ 081/12-0002-01. Ґрунти. Методика виконання вимірювань масової концентрації міді методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії (2,5 – 250 мг/кг).

171. МВВ 081/12-0009-01. Ґрунти. Методика виконання вимірювань свинцю методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії (2,0 – 100 мг/кг).

172. МВВ 081/12-0010-01. Ґрунти. Методика виконання вимірювань масової концентрації кадмію методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії (0,25–25 мг/кг).
173. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 2. Физико-химические методы анализа: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по химико-технол. спец. - 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Дрофа, 2002. 384 с.
174. Гомонай В.І., Гомонай О.В. Фізична хімія. Ужгород: ВАТ «Патент», 2004. 712 с.
175. James J.P. Stewart, Stewart Computational Chemistry: *MOPAC2012*. веб-сайт. URL: <http://OpenMOPAC.net> (дата звернення: 12.10.2016).
176. Clinoptilolite-heulandite polymorphism: structural features from computer simulation / Rabdel Ruiz-Salvador A. et al. *Chem. Phys.* 2000. Vol. 2. P. 1803–1813.
177. Grimme S., Bannwarth C., Shushkov P., Comput J. A Robust and Accurate Tight-Binding Quantum Chemical Method for Structures, Vibrational Frequencies, and Noncovalent Interactions of Large Molecular Systems Parametrized for All spd-Block Elements ($Z = 1-86$). *Theory Chem.* 2017. Vol. 13. P. 1989–2009.
178. Bannwarth C., Ehlert S., Grimme S. GFN2-xTB-An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions. *J. Chem. Theory Comput.* 2019, Vol. 15, №3. P. 1652–1671.
179. Humphrey W., Dalke A., Schulten K. VMD - Visual Molecular Dynamics. *J. Molec. Graphics.* 1996. Vol. 14. P. 33–38.
180. Saar R.A.; Weber J.H. Comparison of spectrofluorometry and ion-selective electrode potentiometry for determination of complexes between fulvic acid and heavy metal ions. *Anal. Chem.* 1980. Vol. 52. P. 2095–2100.
181. Klucakova M. Comparative Study of Binding Behaviour of Cu(II) with Humic Acid and Simple Organic Compounds by Ultrasound Spectrometry. *The Open Coll. Sci. J.* 2012. Vol. 5. P. 5–12.
182. Perdew J., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996. Vol. 77. P. 3865–3868.

183. Laikov D., Ustynyuk A. PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russ. Chem. Bull.* 2005. Vol. 54. P. 820–826.
184. Laikov D. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.* 1997. Vol. 281. P. 151–156.
185. Florian J., Warshel A. Calculations of hydration entropies of hydrophobic, polar, and ionic solutes in the framework of the Langevin dipoles solvation model. *Phys J. Chem.* 1999. Vol. 103. P. 10282–10288.
186. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAOMO molecular wave functions. *Chem I. J. Phys.* 1955. Vol. 23. P. 1833–1840.
187. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. веб-сайт. URL: <http://www.jmol.org> (дата звернення: 12.10.2016).
188. Мільович С.С., Гомонай В.І., Ковальчікова А., Шепя І., Молчанова Ж., Барчій І.Є., Павлюк В.В., Стерчо І.П. Хімічний склад і кристалічна структура природного кліноптилоліту Сокирницького родовища та його модифікованих форм. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019. №2. Вип. 42. С. 73–80.
189. Мільович С.С., Гомонай В.І., Барчій І.Є., Стерчо І.П., Павлюк В.В. Ідентифікація кліноптилоліту сокирницького родовища. *XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019»*. 2-5 червня. Львів, 2019. С. Н 32.
190. S.S. Milyovich, V.I. Gomonaj, V.V. Pavlyuk, I.P. Stercho, I.E. Barchiy. Crystal structure of clinoptilolite $1.4(\text{Na},\text{K})_2\text{Ox}(\text{Ca},\text{Mg})\text{Ox}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{x}28\text{SiO}_2\text{x}22\text{H}_2\text{O}$. *XVI International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds*. 22-26 September. Lviv, 2019. P. 117.
191. Meier W.M. Molecular Sieves. *Society of Chemical Industry*. London. 1968. P. 10–27.
192. Mozgawa W. The relation between structure and vibration spectra of nature zeolite. *J. Molecular Structure*. 2001. 596. P. 129–137.
193. Mozgawa W., Bajda T. Application of vibrational spectra in the studies of cation sorption on zeolites. *J. Molecular Structure*. 2006. 792-793. P. 170–175.

194. Бацанов С.С. Экспериментальные основы структурной химии. – М.: Издательство стандартов. –1986. – 240 с.
195. Зайцев О.С. Состояния веществ и химические реакции. Москва: Химия, 1990. 352 с.
196. Паулинг Л. Природа химической связи. Ленинград: Госхимиздат, 1947. 439 с.
197. R.D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica*. 1976. A32. P. 751–767.
198. Zintl E., Harder A., Dauth B. Gitterstruktur der Oxide, Sulfide, Selenide und Telluride des Lithiums, Natriums und Kaliums. *Zeitschrift fuer Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie*. 1934. Vol. 40. 588–593.
199. Touzain P., Brisse F., Caillet M. Systemes metaux alcalins-oxygene. 3-eme partie. Polymorphisme du monoxide de potassium K_2O . *Canadian Journal of Chemistry*. 1970. Vol. 48. P. 3358–3361.
200. Shen C.H., Liu R.S., Lin J.G., Huang C.Y. Phase stability study of $La_{1.2}Ca_{1.8}Mn_2O_7$. *Mater. Res. Bul.* 2001. Vol. 36. P. 1139–1148.
201. Cooper M.J. The Analysis of Powder Diffraction Data. *Acta Crystallographica B*. 1982. Vol. 38. P. 264–269.
202. Kirfel A.; Will G. Ending the "P21/a coesite" discussion. *Z. Kristallogr.* 1983. Vol. 164. P. 67–77.
203. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Eds.), Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Minesota: Perkin-Elmer Corp., Phys. Elect. Div., 1979. 190 p.
204. Briggs D., Seah M.P. Practical Surface Analysis (2nd Ed.): Vol. 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy. New York: John Wiley, 1990. 657 p.
205. Мільович С.С., Гомонай В.І., Дзьоба О.М. Дослідження властивостей природного та модифікованого клиноптилоліту. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2010. № 23. С. 69–72.

206. Мільович С.С., Гомонай В.І. Адсорбція іонів Плюмбуму на природному та деалюмінованому клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2015. № 1, Вип. 31. С. 68–72.
207. Гомонай В.І., Мільович С.С. Сорбція йонів Cu^{2+} на деяких цеолітах. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2002. №8. С. 24–26.
208. Гомонай В.І., Мільович С.С., Гораєвський Л.Ю., Гомонай П.В. Застосування сокирницького клиноптилоліту для очистки води від іонів міді (II). *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2003. №3. С. 55–57.
209. Gomonay V.I., Golub N.P., Milyovich S., Szekeresh K.Yu., Gomonay P.V., Leboda R. Adsorption of ions Cu^{2+} ions on modified forms of Transcarpathian clinoptilolite. *VI Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications»*: Collection of abstracts. 9-13 september. Odessa. 2001. P. 71–72.
210. Szekeresh K.J., Homonnai V.I., Homonnai P.V., Holúb N.P., Milyovics Sz.Sz. A réz(II)-ionoknak a szokirnicai klinoptiloliton való szorpciója és deszorpciójának lehetősége. *10 éves jubileumi közgyűléssel egybekötött: Tudományos Előadásai* 28-29 szeptember Nyíregyháza, 2002. O.128– 134.
211. Гомонай В.І., Мільович С.С., Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Застосування клиноптилоліту в охороні довкілля. *Прикладная физическая химия: тезисы докладов научно практической конференции*. 27-30 октября. Алушта, Крым, Украина: КНЦ, 2002. С.5–6.
212. Василечко В, Грищук Г., Дерев'янка М., Скоробогатий Я., Тимошук О. Адсорбція європію на Закарпатському клиноптилоліті. *Вісник Львівського ун-ту. Серія хім.* 2008. Вип. 49, Ч. 1. С. 170–179.
213. Szekeres K., Homonai L., Holúb N., Homonai P., Milyovics Sz. A Pb^{2+} -ionok természetes zeolitokon való adszorpciójának kutatása. *Tudományos A Magyar Tudományos Akadémia Szabolcs-Szatmár-Bereg Megyei: Tudományos Előadásai - Összefoglalói*. 29 szeptember. Nyíregyháza, 2001. O. 40.

214. Milyovich S., Mariychuk R., Gomonay V. Water purification from ammonium ions. *5th International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies*. 19-20 November. Budapest, 2015. P. 67.
215. Мільович С.С., Гомонай В.І. Порівняльна характеристика іонобмінних та сорбційних властивостей природних цеолітів деяких європейських країн. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2004. № 11-12. С. 92–94.
216. Гомонай В.І., Мільович С.С., Голуб Н.П., Секереш К.Ю., Тегза М.І. Адсорбція іонів Pb^{2+} на модифікованих формах клиноптилоліту. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2001. №6. С. 187–189.
217. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. –Ленинград: Химия, 1978. 392 с.
218. Мільович С.С., В.І. Гомонай. Вплив природи іону металу на його сорбцію клиноптилолітом. Міжнародна науково-практична конференція «Карпатська конвенція з проблем охорони довкілля»: тези доповідей. 15-18 травня Мукачєво-Ужгород, 2011. С. 309.
219. Гомонай В.І., Мільович С.С., Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Сорбція іонів Zn^{2+} на сокирницькому клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2003. № 10. С. 64–66.
220. Мільович С.С., Гомонай В.І., Стадник М.В. Дослідження енергетичних ефектів при сорбції на клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2012. №28. С.94–98.
221. Мільович С.С., Гомонай В.І., Югас Г.А. Теплові ефекти при іонообмінній сорбції іонів деяких металів на клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2018. №2, Вип. 40. С. 75–78.
222. Мільович С.С., Гомонай В.І., Фізер М.М., Сідей В.І. Іонообмінна сорбція іонів деяких металів на клиноптилоліті з водних розчинів та ґрунтів. Теоретичні розрахунки та експериментальні дослідження. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019. №1, Вип. 41. С. 94–99.
223. Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Fizer M.M. Ion-exchange sorption of some metals on clinoptilolite. Theoretical calculations and experimental research. *XV Symposium on*

Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application. 12-15 September. Lviv, 2016. P. 102.

224. Мільович С.С., Гомонай В.І. Макаренко К.М. Сорбція іонів феруму на сокирницькому клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2007. №17. С. 99–104.

225. Milyovich S.S., Gomonay V.I., Leboda R. Sorption ions of iron on clinoptilolite from natural and mineral waters. IX Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application. In-t Curie-Sklodowskiej. 5-9 September. Lublin, Poland, 2005. P. 188–189.

226. Фізер М.М., Мільович С.С., Гомонай В.І. Квантово-хімічні розрахунки сорбції Феруму на клиноптилоліті. *XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: матеріали конференції*. 20-23 травня. Дніпро, 2019. С. 115–117.

227. Ґрунтознавство: лабораторний практикум / О.Ф. Гнатенко та ін. Київ: РВЦ НАУ, 2000. 170 с.

228. Крамаренко В.Ф. Химико-токсикологический анализ: практикум. Киев: «Вища школа», 1982. 272 с.

229. Мільович С.С., Гомонай В.І., Маркович О.В. Вплив клиноптилоліту на деякі властивості ґрунтів. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2011. №25. С.88–93.

230. Гомонай В.І., Мільович С.С., Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Способи модифікації сокирницького клиноптилоліту. *XX наукова конференція країн СНД «Дисперсные системы»: тези доповідей*. 23-27 вересня. Одеса, 2002. С. 76–77.

231. Milyovich S.S., Gomonay V.I., Charmas B., Leboda R. Sorption of Ca^{2+} ions on natural and modified forms of Transcarpathian clinoptilolite. VII Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications (Simultaneously with the XLVI Congress of the Polish Chemical Society). 15-18 September. Lublin, Poland, 2003, P. 152.

232. Мільович С.С., Гомонай В.І. Застосування природних цеолітів для захисту об'єктів навколишнього середовища. *XVII Українська конференція з неорганічної хімії*: тези доповідей. 20-24 вересня. Ужгород, Київ: ВПЦ, 2004, С. 242–243.
233. Milyovich S., Gomonay V. Influence of clinoptilolite to improve quality soil and agricultural products. *3rd International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies*. 21 - 22 November. Budapest, 2012. P. 44.
234. Мільович С.С., Гомонай В.І. Кондрич О.І. Вплив клиноптилоліту на вміст Cd^{2+} у ґрунтах та якість сільськогосподарської продукції. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2013. №1, Вип. 29. С. 67–70.
235. Milyovich S., Gomonay V., Fizer M., Mariychuk R. Influence of clinoptilolite on the content of Cd^{2+} in soil and quality of agricultural products. *7th International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies*. 17-19 November. Budapest, 2016. P. 30.
236. Черных Н.А., Овчаренко М.М. Тяжелые металлы и радионуклиды в биогеоценозах. Москва: Агролконсалт, 2002. 200 с.
237. Puchonová M., Repická Z., Moncol J., Ruzicková Z., Mazúr M., Valigura D. Supramolecular structure formation of molecular copper(II) methylsalicylate complexes with nicotinamide or methylnicotinamide – Crystal structure and spectral properties. *J. Molecul. Struct.* 2015. Vol. 1092. P. 1–8.
238. Mazurier A., Billy I., Lemoine P., Viossat B., Tomas A.. Crystal structure of bis(salicylato) (1,10-phenanthroline) (dimethylformamide) cadmium(II), $\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{CdN}_{307}$. NCS. 2000. Vol. 215. P. 113–114.
239. Sai-Rong Fan, Long-Guan Zhu, Syntheses, structures, and characterizations of four new lead(II) 5-sulfosalicylate complexes with both chelating and bridging neutral ligands. *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46, №16. P. 6785–6793.
240. Detailed investigations of phase transitions and magnetic structure in Fe(III), Mn(II), Co(II) and Ni(II) 3,4,5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates by neutron and X-ray diffraction / Paul J. Saines et al. *Cite this: Dalton Trans.* 2011. Vol. 40, № 24. P. 6401–6410.

241. Russell K. Feller, Anthony K. Cheetham. Fe(III), Mn(II), Co(II), and Ni(II) 3,4,5-trihydroxybenzoate (gallate) dihydrates; a new family of hybrid framework materials. *Solid State Sciences*. 2006. Vol. 8. P. 1121–1125.
242. Milyovich S.S., Gomonay V.I., Gorajevskiy L.Yu., Plastunyak I.M., Leboda R. Artificial Soils and Fertilizers on the Basis of Clinoptilolite and Their Properties. *Polish J. Chem.* 2008. Vol. 82. P. 353–359.
243. Milyovich S.S., Gomonay V.I., Gorajevskiy L.Yu., Plastunyak I.M., Leboda R.. Artificial Soils and Fertilizers on the Basis of Clinoptilolite and Their Properties. *Polish J. Chem.* 2008. Vol. 82. P. 353–359.
244. Гомонай В.І., Мільович С.С., Гораєвський Л.Ю., Пластуняк І.М. Вплив клиноптилоліту та добрив на його основі на агрохімічні властивості ґрунтів та продуктивність картоплі. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2005. № 13-14. С. 57–61.
245. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта. Москва: Колос, 1979. 416 с.

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Голуб Н.П., Секереш К.Ю., Тегза М.І. Адсорбція іонів Pb^{2+} на модифікованих формах клиноптилоліту. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2001. №6. С. 187–189. *Особистий внесок здобувача: проведення експерименту, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*
2. Гомонай В.І., **Мільович С.С.** Сорбція йонів Cu^{2+} на деяких цеолітах. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2002. №8. С. 24–26. *Особистий внесок здобувача: виконання експерименту, попередня обробка експериментальних даних, участь в обговоренні результатів і підготовці публікації.*
3. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Гораєвський Л.Ю., Гомонай П.В. Застосування сокирницького клиноптилоліту для очистки води від іонів міді (II). *Экотехнологии и ресурсосбережение*. 2003. №3. С. 55–57. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів і підготовці публікації.*
4. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Сорбція іонів Zn^{2+} на сокирницькому клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2003. № 10. С. 64–66. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*
5. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Порівняльна характеристика іонобмінних та сорбційних властивостей природних цеолітів деяких європейських країн. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2004. № 11-12. С. 92–94. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*
6. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Гораєвський Л.Ю., Пластуняк І.М. Вплив клиноптилоліту та добрив на його основі на агрохімічні властивості ґрунтів та

продуктивність картоплі. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2005. № 13-14. С. 57–61. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*

7. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Макаренко К.М. Сорбція іонів феруму на сокирницькому клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2007. №17. С. 99–104. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*

8. **Milyovich S.S.**, Gomonay V.I., Gorajevskiy L.Yu., Plastunyak I.M., Leboda R. Artificial Soils and Fertilizers on the Basis of Clinoptilolite and Their Properties. *Polish J. Chem.* 2008. Vol. 82. P. 353–359. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*

9. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Дзьоба О.М. Дослідження властивостей природного та модифікованого клиноптилоліту. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2010. № 23. С. 69–72. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*

10. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Маркович О.В. Вплив клиноптилоліту на деякі властивості ґрунтів. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2011. №25. С.88–93. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*

11. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Стадник М.В. Дослідження енергетичних ефектів при сорбції на клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2012. №28. С.94–98. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*

12. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Кондрич О.І. Вплив клиноптилоліту на вміст Cd^{2+} у ґрунтах та якість сільськогосподарської продукції. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2013. №1, Вип. 29. С. 67–70. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*

13. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Адсорбція іонів Плюмбуму на природному та деалюмінованому клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2015. № 1, Вип. 31. С. 68–72. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*

14. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Югас Г.А. Теплові ефекти при іонообмінній сорбції іонів деяких металів на клиноптилоліті. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2018. №2, Вип. 40. С. 75–78. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*

15. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Фізер М.М., Сідей В.І. Іонообмінна сорбція іонів деяких металів на клиноптилоліті з водних розчинів та ґрунтів. Теоретичні розрахунки та експериментальні дослідження. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019. №1, Вип. 41. С. 94–99. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації. Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка одержаних даних, участь в обговоренні результатів, підготовка публікації.*

16. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Ковальчікова А., Шепя І., Молчанова Ж., Барчій І.Є., Павлюк В.В., Стерчо І.П. Хімічний склад і кристалічна структура природного клиноптилоліту Сокирницького родовища та його модифікованих форм. *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту (Сер. Хімія)*. 2019. №2. Вип. 42. С. 73–80.

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

17. Gomonay V.I., Golub N.P., **Milyovich S.**, Szekeresh K.Yu., Gomonay P.V., Leboda R. Adsorption of ions Cu^{2+} ions on modified forms of Transcarpathian clinoptilolite. VI Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications»: Collection of abstracts. 9-13 september. Odessa. 2001. P.71–72. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез. (стендова доповідь)*
18. Szekeres K., Homonai L., Holúb N., Homonai P., **Milyovics Sz.** A Pb^{2+} -ionok természetes zeolitokon való adszorpciójának kutatása. Tudományos A Magyar Tudományos Akadémia Szabolcs-Szatmár-Bereg Megyei: Tudományos Előadásai - Összefoglalói. 29 szeptember. Nyíregyháza, 2001. O. 40. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез.(стендова доповідь)*
19. Szekeresh K.J., Homonnai V.I., Homonnai P.V., Holúb N.P., **Milyovics Sz.Sz.** A réz(II)-ionoknak a szokirnicai clinoptiloliton való szorpciója és deszorpciójának lehetősége. 10 éves jubileumi közgyűléssel egybekötött: Tudományos Előadásai 28-29 szeptember Nyíregyháza, 2002. O.128– 134. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез. (стендова доповідь)*
20. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Способи модифікації сокирницького клиноптилоліту. XX наукова конференція країн СНД «Дисперсные системы»: тези доповідей. 23-27 вересня. Одеса, 2002. С. 76–77. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез. (стендова доповідь)*
21. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Застосування клиноптилоліту в охороні довкілля. Прикладная физическая химия: тезисы докладов научно практической конференции. 27-30 октября. Алушта, Крым, Украина: КНЦ, 2002. С.5–6. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні*

експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез.(заочна участь)

22. **S.S. Milyovich**, V.I. Gomonay, B. Charmas, R. Leboda. Sorption of Ca^{2+} ions on natural and modified forms of Transcarpathian clinoptilolite. *VII Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications (Simultaneously with the XLVI Congress of the Polish Chemical Society)*. 15-18 September. Lublin, Poland, 2003, P. 152. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез. (заочна участь)*

23. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Застосування природних цеолітів для захисту об'єктів навколишнього середовища. *XVII Українська конференція з неорганічної хімії: тези доповідей*. 20-24 вересня. Ужгород, Київ: ВПЦ, 2004, С. 242–243. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез.(стендова доповідь)*

24. **Milyovich S.S.**, Gomonay V.I., Leboda R.. Sorption ions of iron on clinoptilolite from natural and mineral waters. *IX Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application. In-t Curie-Sklodowskiej*. 5-9 September. Lublin, Poland, 2005. P.188–189. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез.(стендова доповідь)*

25. **Milyovich S.S.**, Gomonay V.I., Gorajevskiy L.Yu., Plastunyak I.M., Leboda R.. Influence of clinoptilolite and fertilizers prepared on its basis on soil properties and wheat productivity. *X Ukrainian-Polish Symposium. Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application: Proceedings*. 26-30 September. Lviv - Uzliissia, Ukraine. Lviv 2006. Proceeding, P.248–249. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез.(заочна участь)*

26. **Мільович.С.С.**, Гомонай В.І. Вплив природи іону металу на його сорбцію

клиноптилолітом. Міжнародна науково-практична конференція «Карпатська конвенція з проблем охорони довкілля»: тези доповідей. 15-18 травня Мукачєво-Ужгород, 2011. С. 309. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез. (усна доповідь)*

27. **Milyovich S.**, Gomonay V. Influence of clinoptilolite to improve quality soil and agricultural products. *3rd International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies*. 21 - 22 November. Budapest, 2012. P. 44. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез. (стендова доповідь)*

28. **Milyovich S.**, Mariychuk R., Gomonay V. Water purification from ammonium ions. *5th International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies*. 19-20 November. Budapest, 2015. P. 67. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез. (стендова доповідь)*

29. **Milyovich S.**, Gomonay V., Fizer M., Mariychuk R. Influence of clinoptilolite on the content of Cd^{2+} in soil and quality of agricultural products. *7th International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies*. 17-19 November. Budapest, 2016. P. 30. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез. (стендова доповідь)*

30. **Milyovich S.S.**, Gomonaj V.I., Fizer M.M. Ion-exchange sorption of some metals on clinoptilolite. Theoretical calculations and experimental research. *XV Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application*. 12-15 September. Lviv, 2016. P.102. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез. (заочна участь)*

31. Фізер М.М., **Мільович С.С.**, Гомонай В.І. Квантово-хімічні розрахунки сорбції Феруму на клиноптилоліті. *XVII Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань сучасної хімії: матеріали конференції*.

20-23 травня. Дніпро, 2019. С. 115–117. *Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів, оформлення тез. (заочна участь)*

32. **Мільович С.С.**, Гомонай В.І., Барчій І.Є., Стерчо І.П., Павлюк В.В. Ідентифікація клиноптилоліту сокирницького родовища. *XVII наукова конференція «Львівські хімічні читання – 2019»*. 2-5 червня. Львів, 2019. С. Н 32. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез. (стендова доповідь).*

33. **Milyovich S.S.**, Gomonaj V.I., Pavlyuk V.V., Stercho I.P., Barchiy I.E. Crystal structure of clinoptilolite $1.4(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \cdot (\text{Ca},\text{Mg})\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 28\text{SiO}_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. *XVI International conference on crystal chemistry of intermetallic compounds*. 22-26 September. Lviv, 2019. P.117. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез. (стендова доповідь).*

ДОДАТОК Б

Результати розрахунків параметрів кристалічної ґратки природного клиноптилоліту та його модифікованих форм.

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: Clinoptilolite

refined in monoclinic system, using wavelength 1.540593 E

minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of sigma(2theta) = 0.005 deg

Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	17.59464	0.00074	0.00149
b	17.59340	0.00066	0.00132
c	7.41507	0.00034	0.00067
beta	117.00747	0.00300	0.00601
cell vol	2045.0200	0.1051	0.2108

residuals: standard, average, and maximum deviations:-

sd (2T) = 0.1250 aad (2T) =0.1039 maxdev (2T) =0.2948

sigmafit = 25.8934

students t = 2.01

correlation matrix :

	a	b	c	beta
a	1.000			
b	-0.190	1.000		
c	-0.149	-0.177	1.000	
beta	0.404	-0.036	0.293	1.000

Reciprocal cell parameters:

	a*	b*	c*	beta*
params	0.0637922	0.0568395	0.1513675	62.9925
sigma	0.0000025	0.0000021	0.0000069	0.0030

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	0	2	0	8.90031	8.79670	0.10361	9.930	10.047	-0.117
2	2	0	0	7.76931	7.83795	-0.06864	11.380	11.280	0.100
3	-2	0	1	6.77342	6.79622	-0.02280	13.060	13.016	0.044
4	2	2	0	5.83572	5.85199	-0.01627	15.170	15.128	0.042
5	1	3	0	5.50405	5.49268	0.01137	16.090	16.124	-0.034
6	0	2	1	5.22056	5.28258	-0.06202	16.970	16.769	0.201
7	1	1	1	5.06650	5.06486	0.00164	17.490	17.496	-0.006
8	3	1	0	5.00686	5.00904	-0.00218	17.700	17.692	0.008
9	-1	3	1	4.61419	4.59857	0.01562	19.220	19.286	-0.066
10	-4	0	1	4.33935	4.34601	-0.00666	20.450	20.418	0.032
11	1	3	1	3.95014	3.92753	0.02262	22.490	22.621	-0.131
12	4	0	0	3.93288	3.91897	0.01391	22.590	22.671	-0.081
13	-4	2	1	3.89040	3.89642	-0.00602	22.840	22.804	0.036
14	2	2	1	3.77627	3.78907	-0.01280	23.540	23.459	0.081
15	-2	0	2	3.71102	3.70505	0.00597	23.960	23.999	-0.039
16	-3	1	2	3.54221	3.56042	-0.01821	25.120	24.989	0.131
17	-5	1	1	3.42428	3.44971	-0.02542	26.000	25.805	0.195
18	-2	2	2	3.40626	3.41454	-0.00828	26.140	26.076	0.064
19	3	1	1	3.33118	3.35056	-0.01938	26.740	26.582	0.158
20	0	0	2	3.30931	3.30322	0.00609	26.920	26.971	-0.051
21	-4	2	2	3.15975	3.16983	-0.01008	28.220	28.128	0.092
22	-4	4	1	3.11117	3.09143	0.01973	28.670	28.857	-0.187
23	-1	3	2	3.05589	3.05345	0.00244	29.200	29.224	-0.024
24	-3	5	1	2.97233	2.96180	0.01053	30.040	30.149	-0.109
25	0	6	0	2.95503	2.93223	0.02280	30.220	30.461	-0.241 *
26	4	0	1	2.86710	2.85014	0.01695	31.170	31.360	-0.190
27	4	2	1	2.72098	2.71138	0.00960	32.890	33.010	-0.120
28	-2	6	1	2.70103	2.69233	0.00869	33.140	33.250	-0.110
29	2	0	2	2.63841	2.64438	-0.00597	33.950	33.871	0.079
30	6	2	0	2.52462	2.50452	0.02010	35.530	35.825	-0.295 *
31	1	7	0	2.48406	2.48165	0.00241	36.130	36.166	-0.036
32	3	5	1	2.44742	2.44987	-0.00245	36.690	36.652	0.038
33	-2	0	3	2.41817	2.42630	-0.00813	37.150	37.021	0.129
34	2	6	1	2.39886	2.40399	-0.00512	37.460	37.377	0.083
35	-4	2	3	2.36241	2.36356	-0.00114	38.060	38.041	0.019
36	3	1	2	2.34169	2.33048	0.01120	38.410	38.602	-0.192
37	-3	7	1	2.27733	2.28495	-0.00762	39.540	39.403	0.137
38	3	7	0	2.26033	2.26496	-0.00463	39.850	39.765	0.085
39	5	3	1	2.24896	2.24976	-0.00080	40.060	40.045	0.015

40	0	8	0	2.19903	2.19917	-0.00014	41.010	41.007	0.003
41	3	3	2	2.17569	2.18234	-0.00665	41.470	41.338	0.132
42	-7	1	3	2.12056	2.10970	0.01086	42.600	42.830	-0.230 *
43	6	2	1	2.07512	2.06305	0.01207	43.580	43.848	-0.268 *
44	4	6	1	2.05008	2.04376	0.00632	44.140	44.284	-0.144
45	-7	5	2	2.00444	2.00384	0.00060	45.200	45.214	-0.014
46	8	0	0	1.95416	1.95949	-0.00533	46.430	46.296	0.134
47	1	9	0	1.93606	1.93980	-0.00374	46.890	46.794	0.096
48	6	4	1	1.90543	1.91137	-0.00594	47.690	47.533	0.157
49	-2	8	2	1.88940	1.89113	-0.00172	48.120	48.073	0.047
50	5	1	2	1.86897	1.87543	-0.00646	48.680	48.501	0.179
51	-9	3	2	1.84655	1.84902	-0.00246	49.310	49.240	0.070
52	-3	1	4	1.82953	1.82206	0.00746	49.800	50.018	-0.218 *
53	-7	5	3	1.81622	1.81904	-0.00282	50.190	50.107	0.083
54	-8	4	3	1.80446	1.80225	0.00221	50.540	50.606	-0.066
55	-3	7	3	1.75781	1.76169	-0.00388	51.980	51.857	0.123
56	-7	7	2	1.74563	1.74987	-0.00424	52.370	52.234	0.136
57	6	6	1	1.71615	1.71920	-0.00304	53.340	53.238	0.102
58	0	10	1	1.70314	1.70009	0.00306	53.780	53.885	-0.105
59	-10	0	3	1.69093	1.69016	0.00077	54.200	54.227	-0.027

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
30	6	2	0	0.072	-0.689	-2.471	24.7692	-4.3
42	-7	1	3	0.122	-0.726	-1.945	25.2622	-2.4
43	6	2	1	0.099	-0.752	-2.263	24.9743	-3.5
46	8	0	0	0.153	0.477	1.123	25.8320	-0.2
50	5	1	2	0.138	0.602	1.503	25.6020	-1.1
51	-9	3	2	0.153	0.249	0.585	26.0497	0.6
52	-3	1	4	0.243	-1.124	-1.986	25.2271	-2.6
58	0	10	1	0.164	-0.389	-0.881	25.9464	0.2
59	-10	0	3	0.226	-0.126	-0.233	26.1189	0.9
limit :				0.136	0.521	2.000		

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	db	dc	dbeta	dV
1	0	2	0	34	-179	32	7	-78
2	2	0	0	144	-32	-64	-43	61
3	-2	0	1	38	-20	74	69	47

4	2	2	0	38	33	-28	-15	38
5	1	3	0	5	-71	17	5	-35
6	0	2	1	-189	124	297	-124	260
9	-1	3	1	40	-104	-70	-18	-96
10	-4	0	1	109	-22	3	65	42
11	1	3	1	113	-161	-110	176	-212
12	4	0	0	-244	55	109	73	-103
13	-4	2	1	105	2	-1	65	54
14	2	2	1	-25	13	55	-177	130
15	-2	0	2	34	32	-184	-45	-88
16	-3	1	2	44	-90	542	303	291
17	-5	1	1	866	-136	-115	376	317
18	-2	2	2	-59	-8	270	67	150
19	3	1	1	74	-87	47	-458	276
20	0	0	2	104	42	-223	79	-122
21	-4	2	2	145	-28	294	279	214
22	-4	4	1	-382	-324	62	-260	-361
23	-1	3	2	40	-14	-90	6	-60
24	-3	5	1	-66	-335	13	-108	-231
25	0	6	0	227	-1195	211	44	-521
26	4	0	1	-247	169	36	656	-388
27	4	2	1	-136	40	33	395	-259
28	-2	6	1	55	-479	10	-55	-267
29	2	0	2	-132	-79	260	-299	218
30	6	2	0	-1342	163	636	416	-640
31	1	7	0	36	-214	40	9	-96
32	3	5	1	-7	89	-10	-86	95
33	-2	0	3	-319	-174	1031	53	493
34	2	6	1	-74	309	-15	-133	220
35	-4	2	3	-4	-17	133	60	71
36	3	1	2	220	195	-505	898	-587
37	-3	7	1	-2	711	-78	98	398
38	3	7	0	2	438	-121	-43	237
39	5	3	1	27	0	-12	-54	39
41	3	3	2	-163	-11	303	-580	426
42	-7	1	3	-1091	376	-1161	-1448	-898
43	6	2	1	-800	231	343	1172	-796
44	4	6	1	-41	-419	111	386	-442
45	-7	5	2	-68	-19	-6	-53	-48
46	8	0	0	977	-219	-437	-293	412
47	1	9	0	-144	809	-148	-33	358

48	6	4	1	399	59	-219	-644	512
49	-2	8	2	-78	267	73	20	185
50	5	1	2	57	-257	255	-1158	686
51	-9	3	2	641	-64	-52	327	265
52	-3	1	4	787	446	-2784	-277	-1338
53	-7	5	3	302	73	326	442	360
54	-8	4	3	-379	14	-235	-420	-292
55	-3	7	3	-235	434	604	153	577
56	-7	7	2	534	460	-2	444	544
57	6	6	1	202	218	-163	-389	384
58	0	10	1	228	-1008	108	63	-485
59	-10	0	3	-298	69	-67	-229	-136

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: Z-pr

refined in monoclinic system, using wavelength 1.540593 E

minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of $\sigma(2\theta) = 0.005$ deg

Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	17.59654	0.00105	0.00213
b	17.56887	0.00103	0.00209
c	7.40939	0.00043	0.00087
beta	117.23057	0.00402	0.00818
cell vol	2036.7589	0.1449	0.2948

residuals: standard, average, and maximum deviations:-

sd (2T) = 0.1733 aad (2T) = 0.1412 maxdev (2T) = 0.3838

sigmafit = 36.6475

students t = 2.03

correlation matrix :

	a	b	c	beta
a	1.000			
b	-0.220	1.000		
c	-0.149	-0.215	1.000	

beta 0.429 -0.080 0.251 1.000

Reciprocal cell parameters:

	a*	b*	c*	beta*
params	0.0639126	0.0569189	0.1517859	62.7694
sigma	0.0000035	0.0000033	0.0000091	0.0040

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	0	2	0	8.79430	8.78443	0.00987	10.050	10.061	-0.011
2	2	0	0	7.76931	7.82318	-0.05387	11.380	11.301	0.079
3	-2	0	1	6.67170	6.80059	-0.12889	13.260	13.008	0.252
4	2	2	0	5.75279	5.84223	-0.08944	15.390	15.153	0.237
5	0	2	1	5.17816	5.27061	-0.09245	17.110	16.808	0.302 *
6	1	1	1	5.03225	5.04810	-0.01585	17.610	17.554	0.056
7	-1	3	1	4.61657	4.59297	0.02360	19.210	19.310	-0.100
8	-4	0	1	4.30602	4.34845	-0.04243	20.610	20.407	0.203
9	1	3	1	3.92773	3.91752	0.01021	22.620	22.680	-0.060
10	2	2	1	3.78419	3.77714	0.00706	23.490	23.535	-0.045
11	-2	0	2	3.68676	3.70158	-0.01482	24.120	24.022	0.098
12	-3	1	2	3.52427	3.56028	-0.03601	25.250	24.990	0.260
13	-5	1	1	3.42947	3.45012	-0.02065	25.960	25.802	0.158
14	-2	2	2	3.38717	3.41111	-0.02394	26.290	26.102	0.188
15	3	1	1	3.30931	3.33936	-0.03004	26.920	26.673	0.247
16	0	0	2	3.28893	3.29411	-0.00518	27.090	27.047	0.043
17	-4	2	2	3.15100	3.17102	-0.02003	28.300	28.118	0.182
18	-4	4	1	3.09321	3.09018	0.00304	28.840	28.869	-0.029
19	-1	3	2	3.04976	3.04795	0.00181	29.260	29.278	-0.018
20	-3	5	1	2.95886	2.95963	-0.00078	30.180	30.172	0.008
21	0	6	0	2.93889	2.92814	0.01074	30.390	30.504	-0.114
22	4	2	1	2.70420	2.70303	0.00117	33.100	33.115	-0.015
23	2	0	2	2.64219	2.63517	0.00702	33.900	33.993	-0.093
24	6	2	0	2.51367	2.49990	0.01377	35.690	35.893	-0.203
25	1	7	0	2.46625	2.47816	-0.01191	36.400	36.219	0.181
26	3	5	1	2.44164	2.44390	-0.00226	36.780	36.745	0.035
27	-2	0	3	2.41253	2.42235	-0.00982	37.240	37.084	0.156
28	3	1	2	2.34463	2.32228	0.02235	38.360	38.744	-0.384 *
29	3	7	0	2.26852	2.26159	0.00693	39.700	39.827	-0.127
30	5	3	1	2.24145	2.24333	-0.00188	40.200	40.165	0.035
31	0	8	0	2.18274	2.19611	-0.01337	41.330	41.067	0.263
32	-7	1	3	2.11961	2.11142	0.00820	42.620	42.794	-0.174

33	-7	5	2	2.01076	2.00395	0.00682	45.050	45.212	-0.162
34	8	0	0	1.94782	1.95579	-0.00797	46.590	46.389	0.201
35	6	4	1	1.90581	1.90625	-0.00044	47.680	47.668	0.012
36	-7	5	3	1.81792	1.81949	-0.00157	50.140	50.094	0.046
37	-8	4	3	1.81217	1.80320	0.00897	50.310	50.578	-0.268
38	-3	7	3	1.76986	1.75964	0.01021	51.600	51.922	-0.322 *

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
27	-2	0	3	0.217	0.508	0.964	36.6858	0.1
28	3	1	2	0.169	-1.110	-2.463	34.1896	-6.7
31	0	8	0	0.253	0.993	1.706	35.6587	-2.7
32	-7	1	3	0.216	-0.563	-1.072	36.5671	-0.2
34	8	0	0	0.291	0.842	1.317	36.2586	-1.1
37	-8	4	3	0.218	-0.896	-1.698	35.6733	-2.7
38	-3	7	3	0.170	-0.909	-2.011	35.1087	-4.2
limit :				0.211	0.649	2.000		

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	db	dc	dbeta	dV
2	2	0	0	160	-37	-65	-38	70
3	-2	0	1	315	-192	537	514	283
4	2	2	0	277	296	-228	-116	349
5	0	2	1	-420	313	560	-323	526
6	1	1	1	-61	-12	104	-135	92
7	-1	3	1	97	-249	-118	-12	-214
8	-4	0	1	1014	-246	4	608	342
9	1	3	1	80	-122	-59	124	-144
10	2	2	1	22	-19	-41	140	-101
11	-2	0	2	-117	-127	610	119	234
12	-3	1	2	137	-299	1400	754	628
13	-5	1	1	1034	-190	-147	467	353
14	-2	2	2	-246	-33	1024	192	504
15	3	1	1	163	-167	122	-1005	609
16	0	0	2	-130	-51	264	-116	123
17	-4	2	2	419	-107	741	731	496
18	-4	4	1	-80	-79	22	-53	-87
19	-1	3	2	44	-18	-88	14	-57
20	-3	5	1	5	40	-5	9	29

21	0	6	0	212	-967	207	77	-488
22	4	2	1	-24	5	4	68	-47
23	2	0	2	232	128	-442	546	-337
24	6	2	0	-1384	162	613	352	-704
25	1	7	0	-379	1884	-422	-161	971
26	3	5	1	-17	139	-21	-121	145
27	-2	0	3	-589	-345	1793	-28	699
28	3	1	2	668	522	-1504	2761	-1635
29	3	7	0	53	-1134	337	144	-686
30	5	3	1	92	8	-39	-184	146
31	0	8	0	-778	3536	-761	-284	1783
32	-7	1	3	-1312	534	-1212	-1616	-824
33	-7	5	2	-1142	-340	-15	-859	-811
34	8	0	0	2454	-568	-1002	-587	1071
35	6	4	1	44	11	-23	-70	62
36	-7	5	3	250	60	229	343	272
37	-8	4	3	-2413	162	-1248	-2529	-1615
38	-3	7	3	1041	-1958	-2047	-302	-2252

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: Z-NH4

refined in monoclinic system, using wavelength 1.540593 E

minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of sigma(2theta) = 0.005 deg

Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	17.69856	0.00112	0.00229
b	17.70839	0.00137	0.00280
c	7.43759	0.00040	0.00081
beta	116.78128	0.00507	0.01036
cell vol	2080.9936	0.1728	0.3527

residuals: standard, average, and maximum deviations:-

sd (2T) = 0.1688 aad (2T) =0.1410 maxdev (2T) =0.3544

sigmafit = 35.8810

students t = 2.04

correlation matrix :

	a	b	c	beta
a	1.000			
b	-0.297	1.000		
c	-0.002	-0.280	1.000	
beta	0.426	-0.120	0.240	1.000

Reciprocal cell parameters:

	a*	b*	c*	beta*
params	0.0632908	0.0564704	0.1506074	63.2187
sigma	0.0000038	0.0000044	0.0000091	0.0051

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	0	2	0	9.06421	8.85420	0.21002	9.750	9.982	-0.232
2	2	0	0	7.98617	7.90005	0.08613	11.070	11.191	-0.121
3	-2	0	1	6.82022	6.81591	0.00430	12.970	12.978	-0.008
4	2	2	0	5.96074	5.89476	0.06599	14.850	15.017	-0.167
5	0	2	1	5.26057	5.31207	-0.05150	16.840	16.676	0.164
6	1	1	1	5.14237	5.09864	0.04372	17.230	17.379	-0.149
7	3	1	0	5.08091	5.04816	0.03275	17.440	17.554	-0.114
8	-1	3	1	4.67199	4.62258	0.04941	18.980	19.185	-0.205
9	-4	0	1	4.36682	4.36793	-0.00112	20.320	20.315	0.005
10	1	3	1	3.98690	3.95351	0.03339	22.280	22.471	-0.191
11	4	0	0	3.97106	3.95002	0.02104	22.370	22.491	-0.121
12	-4	2	1	3.92773	3.91721	0.01052	22.620	22.682	-0.062
13	2	2	1	3.79694	3.81687	-0.01993	23.410	23.286	0.124
14	-2	0	2	3.70492	3.71665	-0.01172	24.000	23.923	0.077
15	-3	1	2	3.56456	3.57073	-0.00617	24.960	24.916	0.044
16	-5	1	1	3.42428	3.46970	-0.04542	26.000	25.654	0.346 *
17	-2	2	2	3.39224	3.42697	-0.03474	26.250	25.979	0.271
18	3	1	1	3.35582	3.37689	-0.02107	26.540	26.371	0.169
19	-4	2	2	3.17851	3.18050	-0.00199	28.050	28.032	0.018
20	-4	4	1	3.13257	3.10930	0.02326	28.470	28.688	-0.218
21	-1	3	2	3.08379	3.06777	0.01602	28.930	29.084	-0.154
22	-3	5	1	2.98592	2.97895	0.00697	29.900	29.972	-0.072
23	4	2	1	2.73962	2.73292	0.00670	32.660	32.742	-0.082
24	2	0	2	2.68450	2.66205	0.02245	33.350	33.640	-0.290 *
25	6	2	0	2.53083	2.52408	0.00675	35.440	35.538	-0.098
26	3	5	1	2.46037	2.46762	-0.00724	36.490	36.379	0.111
27	-2	0	3	2.43397	2.43522	-0.00124	36.900	36.880	0.020

28	-3	7	1	2.28399	2.29888	-0.01489	39.420	39.154	0.266
29	3	7	0	2.28232	2.28035	0.00197	39.450	39.485	-0.035
30	-7	1	3	2.13346	2.11656	0.01690	42.330	42.684	-0.354 *
31	-7	5	2	2.01798	2.01426	0.00373	44.880	44.968	-0.088
32	8	0	0	1.96416	1.97501	-0.01085	46.180	45.912	0.268
33	-3	1	4	1.82507	1.82854	-0.00347	49.930	49.829	0.101
34	-7	5	3	1.82199	1.82649	-0.00449	50.020	49.889	0.131
35	-3	7	3	1.76826	1.77014	-0.00188	51.650	51.591	0.059

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
16	-5	1	1	0.099	0.714	2.149	33.9546	-5.4
24	2	0	2	0.197	-0.928	-1.873	34.5127	-3.8
28	-3	7	1	0.251	1.023	1.769	34.7082	-3.3
29	3	7	0	0.256	-0.133	-0.226	36.4431	1.6
30	-7	1	3	0.270	-1.521	-2.500	33.1801	-7.5
32	8	0	0	0.340	1.379	1.920	34.4210	-4.1
33	-3	1	4	0.332	0.483	0.685	36.1919	0.9
limit :				0.229	0.676	2.000		

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	db	dc	dbeta	dV
1	0	2	0	220	-740	207	89	-438
2	2	0	0	-247	75	60	97	-132
4	2	2	0	-149	-276	161	143	-346
5	0	2	1	-233	247	219	-268	337
6	1	1	1	154	9	-229	506	-293
7	3	1	0	-327	51	98	141	-215
8	-1	3	1	248	-690	-120	34	-550
10	1	3	1	321	-554	-72	576	-628
11	4	0	0	-530	161	129	209	-284
12	-4	2	1	-272	5	-16	-173	-120
13	2	2	1	-81	98	76	-555	378
14	-2	0	2	-19	-116	428	76	110
15	-3	1	2	65	-64	222	136	59
16	-5	1	1	2419	-619	15	1119	681
17	-2	2	2	-167	-21	1275	203	561
18	3	1	1	104	-111	84	-987	561
19	-4	2	2	56	-15	73	80	32

20	-4	4	1	-549	-765	173	-403	-806
21	-1	3	2	332	-245	-606	240	-492
22	-3	5	1	3	-479	89	-69	-351
23	4	2	1	-123	12	18	561	-373
24	2	0	2	660	396	-1251	2491	-1264
25	6	2	0	-667	104	201	288	-439
26	3	5	1	-152	632	-151	-578	689
27	-2	0	3	-42	-46	190	-21	59
28	-3	7	1	-550	3494	-825	25	2305
29	3	7	0	82	-476	155	85	-329
30	-7	1	3	-3611	1628	-2915	-4011	-935
31	-7	5	2	-654	-224	-50	-517	-464
32	8	0	0	3505	-1069	-860	-1386	1879
33	-3	1	4	-310	-390	1676	-69	510
34	-7	5	3	864	205	668	1111	682
35	-3	7	3	-205	501	271	5	482

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: Z-H

refined in monoclinic system, using wavelength 1.540593 E

minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of $\sigma(2\theta) = 0.005$ deg

Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	17.73697	0.00144	0.00296
b	17.64805	0.00165	0.00339
c	7.44964	0.00059	0.00122
beta	116.72455	0.00530	0.01090
cell vol	2082.8115	0.2004	0.4125

residuals: standard, average, and maximum deviations:-

sd (2T) = 0.1391 aad (2T) = 0.1137 maxdev (2T) = 0.2661

sigmafit = 29.8849

students t = 2.06

correlation matrix :

a	b	c	beta
---	---	---	------

```

a      1.000
b     -0.267    1.000
c     -0.221   -0.375    1.000
beta   0.137   -0.129    0.288    1.000

```

Reciprocal cell parameters:

```

          a*      b*      c*      beta*
params    0.0631222 0.0566635 0.1502887  63.2755
sigma     0.0000055 0.0000053 0.0000120   0.0053

```

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	0	2	0	9.06421	8.82403	0.24019	9.750	10.016	-0.266 *
2	2	0	0	7.97181	7.92114	0.05067	11.090	11.161	-0.071
3	-2	0	1	6.82022	6.82632	-0.00610	12.970	12.958	0.012
4	2	2	0	5.90930	5.89454	0.01477	14.980	15.018	-0.038
5	0	2	1	5.25747	5.31271	-0.05524	16.850	16.674	0.176
6	1	1	1	5.15424	5.10882	0.04542	17.190	17.344	-0.154
7	3	1	0	5.13054	5.05913	0.07142	17.270	17.516	-0.246 *
8	-1	3	1	4.67199	4.61582	0.05617	18.980	19.213	-0.233 *
9	-4	0	1	4.35833	4.37653	-0.01820	20.360	20.274	0.086
10	1	3	1	3.97808	3.95284	0.02524	22.330	22.474	-0.144
11	4	0	0	3.96406	3.96057	0.00349	22.410	22.430	-0.020
12	-4	2	1	3.92089	3.92078	0.00012	22.660	22.661	-0.001
13	2	2	1	3.79694	3.82271	-0.02576	23.410	23.250	0.160
14	-3	1	2	3.55894	3.57545	-0.01650	25.000	24.883	0.117
15	-5	1	1	3.46755	3.47636	-0.00881	25.670	25.604	0.066
16	-2	2	2	3.42428	3.43000	-0.00572	26.000	25.956	0.044
17	3	1	1	3.35582	3.38538	-0.02956	26.540	26.304	0.236 *
18	0	0	2	3.32995	3.32693	0.00302	26.750	26.775	-0.025
19	-4	2	2	3.17851	3.18332	-0.00481	28.050	28.007	0.043
20	-4	4	1	3.12397	3.10714	0.01683	28.550	28.708	-0.158
21	-1	3	2	3.07963	3.06911	0.01052	28.970	29.071	-0.101
22	-3	5	1	2.97911	2.97326	0.00584	29.970	30.030	-0.060
23	4	2	1	2.73799	2.73886	-0.00087	32.680	32.669	0.011
24	2	0	2	2.68059	2.66868	0.01192	33.400	33.554	-0.154
25	3	5	1	2.45518	2.46698	-0.01180	36.570	36.389	0.181
26	-3	7	1	2.28677	2.29309	-0.00632	39.370	39.257	0.113
27	-7	1	3	2.12914	2.11976	0.00939	42.420	42.617	-0.197
28	-7	5	2	2.01713	2.01456	0.00258	44.900	44.961	-0.061
29	-7	5	3	1.81927	1.82694	-0.00766	50.100	49.875	0.225

30	-3	7	3	1.76826	1.76866	-0.00040	51.650	51.637	0.013
----	----	---	---	---------	---------	----------	--------	--------	-------

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
17	3	1	1	0.151	0.753	1.784	28.7040	-4.0
26	-3	7	1	0.359	0.706	0.943	29.9490	0.2
27	-7	1	3	0.329	-1.163	-1.662	28.9201	-3.2
29	-7	5	3	0.210	0.907	1.758	28.7521	-3.8
30	-3	7	3	0.295	0.063	0.098	30.4708	2.0
limit :				0.267	0.730	2.000		

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	db	dc	dbeta	dV
1	0	2	0	277	-1037	389	133	-515
2	2	0	0	-248	52	104	117	-129
3	-2	0	1	13	-19	34	28	6
4	2	2	0	-71	-78	78	59	-100
5	0	2	1	-298	228	361	-237	383
6	1	1	1	64	110	-352	519	-381
7	3	1	0	-1258	127	597	631	-748
8	-1	3	1	434	-875	-176	-5	-625
9	-4	0	1	562	-189	-29	200	170
10	1	3	1	186	-441	-61	446	-537
11	4	0	0	-162	34	68	77	-84
13	2	2	1	130	65	93	-793	634
14	-3	1	2	-39	-349	901	479	143
15	-5	1	1	621	-145	-134	106	221
16	-2	2	2	-108	-58	332	80	88
17	3	1	1	812	-345	8	-1687	1174
18	0	0	2	80	80	-221	79	-76
19	-4	2	2	78	-79	230	207	80
20	-4	4	1	-490	-690	390	-143	-690
21	-1	3	2	361	-79	-643	70	-338
22	-3	5	1	15	-504	169	-26	-324
23	4	2	1	60	-8	-17	-98	75
24	2	0	2	110	551	-1068	1403	-933
25	3	5	1	91	1228	-532	-1165	1391
26	-3	7	1	-322	2090	-747	-90	1184
27	-7	1	3	-1739	1461	-2094	-2355	-636

28	-7	5	2	-517	-187	109	-260	-401
29	-7	5	3	1096	202	1242	1833	1263
30	-3	7	3	-88	122	93	17	113

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: Z-Na

refined in monoclinic system, using wavelength 1.540593 E

minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of $\sigma(2\theta) = 0.005$ deg

Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	17.67325	0.00114	0.00232
b	17.69337	0.00147	0.00301
c	7.44662	0.00047	0.00097
beta	116.85474	0.00500	0.01022
cell vol	2077.4299	0.1867	0.3816

residuals: standard, average, and maximum deviations:-

sd (2T) = 0.1610 aad (2T) = 0.1416 maxdev (2T) = 0.2946

sigmafit = 34.2807

students t = 2.04

correlation matrix :

	a	b	c	beta
a	1.000			
b	-0.320	1.000		
c	-0.074	-0.200	1.000	
beta	0.409	-0.117	0.242	1.000

Reciprocal cell parameters:

	a*	b*	c*	beta*
params	0.0634225	0.0565184	0.1505222	63.1453
sigma	0.0000039	0.0000047	0.0000102	0.0050

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	0	2	0	9.06421	8.84668	0.21753	9.750	9.990	-0.240

2	2	0	0	7.97181	7.88364	0.08818	11.090	11.214	-0.124
3	-2	0	1	6.79934	6.82045	-0.02111	13.010	12.970	0.040
4	2	2	0	5.87809	5.88572	-0.00762	15.060	15.040	0.020
5	0	2	1	5.25747	5.31237	-0.05490	16.850	16.675	0.175
6	1	1	1	5.13054	5.09657	0.03398	17.270	17.386	-0.116
7	3	1	0	5.08091	5.03818	0.04274	17.440	17.589	-0.149
8	-1	3	1	4.66468	4.62233	0.04235	19.010	19.186	-0.176
9	-4	0	1	4.35833	4.36369	-0.00536	20.360	20.335	0.025
10	1	3	1	3.98690	3.95121	0.03569	22.280	22.484	-0.204
11	4	0	0	3.97106	3.94182	0.02924	22.370	22.538	-0.168
12	-4	2	1	3.92089	3.91350	0.00739	22.660	22.703	-0.043
13	2	2	1	3.79056	3.81319	-0.02264	23.450	23.309	0.141
14	-2	0	2	3.75739	3.72115	0.03623	23.660	23.894	-0.234
15	-3	1	2	3.55894	3.57429	-0.01535	25.000	24.891	0.109
16	-5	1	1	3.42947	3.46506	-0.03559	25.960	25.689	0.271
17	-2	2	2	3.39224	3.43007	-0.03783	26.250	25.955	0.295 *
18	3	1	1	3.34963	3.37239	-0.02276	26.590	26.407	0.183
19	0	0	2	3.32386	3.32177	0.00209	26.800	26.817	-0.017
20	-4	2	2	3.17851	3.18199	-0.00348	28.050	28.019	0.031
21	-4	4	1	3.12397	3.10647	0.01750	28.550	28.714	-0.164
22	-1	3	2	3.07963	3.06932	0.01031	28.970	29.069	-0.099
23	-3	5	1	2.97911	2.97690	0.00221	29.970	29.993	-0.023
24	4	2	1	2.73799	2.72882	0.00917	32.680	32.793	-0.113
25	2	0	2	2.67127	2.66107	0.01020	33.520	33.652	-0.132
26	6	2	0	2.53083	2.51909	0.01174	35.440	35.611	-0.171
27	3	5	1	2.45518	2.46488	-0.00971	36.570	36.421	0.149
28	-2	0	3	2.43143	2.43792	-0.00649	36.940	36.838	0.102
29	-3	7	1	2.28454	2.29715	-0.01260	39.410	39.185	0.225
30	3	7	0	2.28232	2.27789	0.00443	39.450	39.530	-0.080
31	-7	1	3	2.12914	2.11723	0.01192	42.420	42.670	-0.250
32	-7	5	2	2.01798	2.01278	0.00521	44.880	45.002	-0.122
33	8	0	0	1.96095	1.97091	-0.00996	46.260	46.013	0.247
34	-7	5	3	1.82063	1.82651	-0.00588	50.060	49.888	0.172

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
28	-2	0	3	0.254	0.398	0.682	34.5905	0.9
29	-3	7	1	0.289	1.018	1.597	33.4277	-2.5
30	3	7	0	0.292	-0.352	-0.548	34.6877	1.2
31	-7	1	3	0.286	-1.134	-1.792	33.0838	-3.5

33	8	0	0	0.356	1.392	1.871	32.9346	-3.9
limit :				0.235	0.686	2.000		

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	db	dc	dbeta	dV
1	0	2	0	264	-826	165	97	-506
2	2	0	0	-264	88	88	102	-95
3	-2	0	1	64	-40	99	95	32
4	2	2	0	17	34	-19	-17	39
5	0	2	1	-294	306	337	-265	442
6	1	1	1	137	-5	-236	375	-257
7	3	1	0	-444	81	171	188	-214
8	-1	3	1	271	-660	-205	18	-571
9	-4	0	1	139	-47	12	84	23
10	1	3	1	397	-658	-196	595	-755
11	4	0	0	-772	257	258	297	-278
12	-4	2	1	-189	3	-4	-119	-76
13	2	2	1	-108	129	144	-609	444
14	-2	0	2	177	307	-1608	-307	-574
15	-3	1	2	115	-139	662	367	241
16	-5	1	1	1918	-529	-121	850	380
17	-2	2	2	-338	72	1753	302	916
18	3	1	1	114	-124	130	-1035	568
19	0	0	2	50	16	-115	62	-61
20	-4	2	2	87	-20	148	145	76
21	-4	4	1	-380	-625	114	-294	-625
22	-1	3	2	275	-205	-526	131	-430
23	-3	5	1	10	-167	18	-21	-124
24	4	2	1	-172	19	11	748	-465
25	2	0	2	351	161	-737	1096	-660
26	6	2	0	-1215	222	468	515	-585
27	3	5	1	-248	924	-118	-770	972
28	-2	0	3	-333	-212	1319	-60	528
29	-3	7	1	-655	3356	-521	1	2271
30	3	7	0	241	-1206	306	210	-831
31	-7	1	3	-2446	1142	-2284	-2932	-858
32	-7	5	2	-874	-348	-77	-710	-653
33	8	0	0	3449	-1152	-1160	-1330	1238
34	-7	5	3	1025	361	1055	1500	1076

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: Z-Cu

refined in monoclinic system, using wavelength 1.540593 E

minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of $\sigma(2\theta) = 0.005$ deg

Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	17.60965	0.00109	0.00223
b	17.58989	0.00120	0.00245
c	7.42504	0.00047	0.00096
beta	116.96507	0.00453	0.00923
cell vol	2049.8787	0.1629	0.3322

residuals: standard, average, and maximum deviations:-

sd (2T) = 0.1531 aad (2T) = 0.1281 maxdev (2T) = 0.3686

sigmafit = 32.4834

students t = 2.04

correlation matrix :

	a	b	c	beta
a	1.000			
b	-0.337	1.000		
c	-0.104	-0.181	1.000	
beta	0.447	-0.179	0.262	1.000

Reciprocal cell parameters:

	a*	b*	c*	beta*
params	0.0637138	0.0568508	0.1511074	63.0349
sigma	0.0000036	0.0000039	0.0000099	0.0045

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	0	2	0	8.98151	8.79495	0.18656	9.840	10.049	-0.209
2	2	0	0	7.91490	7.84759	0.06731	11.170	11.266	-0.096
3	-2	0	1	6.71202	6.80276	-0.09074	13.180	13.003	0.177
4	2	2	0	5.84721	5.85548	-0.00827	15.140	15.118	0.022
5	0	2	1	5.23281	5.28801	-0.05520	16.930	16.752	0.178

6	1	1	1	5.09541	5.07306	0.02235	17.390	17.467	-0.077
7	3	1	0	5.04646	5.01462	0.03184	17.560	17.672	-0.112
8	-1	3	1	4.64050	4.60045	0.04005	19.110	19.278	-0.168
9	-4	0	1	4.34145	4.34948	-0.00803	20.440	20.402	0.038
10	1	3	1	3.96581	3.93103	0.03478	22.400	22.601	-0.201
11	-4	2	1	3.90728	3.89877	0.00851	22.740	22.790	-0.050
12	2	2	1	3.77469	3.79426	-0.01957	23.550	23.427	0.123
13	-2	0	2	3.71254	3.71016	0.00239	23.950	23.966	-0.016
14	-3	1	2	3.55195	3.56431	-0.01236	25.050	24.962	0.088
15	-5	1	1	3.42170	3.45248	-0.03078	26.020	25.784	0.236
16	-2	2	2	3.40626	3.41844	-0.01217	26.140	26.045	0.095
17	3	1	1	3.34099	3.35589	-0.01490	26.660	26.539	0.121
18	0	0	2	3.30569	3.30891	-0.00321	26.950	26.923	0.027
19	-4	2	2	3.16634	3.17240	-0.00605	28.160	28.105	0.055
20	-4	4	1	3.12290	3.09238	0.03052	28.560	28.848	-0.288 *
21	-1	3	2	3.06823	3.05682	0.01141	29.080	29.191	-0.111
22	-3	5	1	2.97039	2.96207	0.00833	30.060	30.147	-0.087
23	4	0	1	2.85905	2.85470	0.00435	31.260	31.309	-0.049
24	4	2	1	2.73148	2.71525	0.01623	32.760	32.961	-0.201
25	2	0	2	2.66278	2.64910	0.01369	33.630	33.809	-0.179
26	6	2	0	2.52462	2.50731	0.01731	35.530	35.784	-0.254
27	3	5	1	2.45582	2.45173	0.00410	36.560	36.623	-0.063
28	-2	0	3	2.42257	2.43000	-0.00743	37.080	36.963	0.117
29	-3	7	1	2.27955	2.28489	-0.00535	39.500	39.404	0.096
30	5	3	1	2.23293	2.25266	-0.01973	40.360	39.991	0.369 *
31	-7	1	3	2.12580	2.11152	0.01428	42.490	42.791	-0.301 *
32	-7	5	2	2.00192	2.00478	-0.00286	45.260	45.192	0.068
33	8	0	0	1.95735	1.96190	-0.00455	46.350	46.236	0.114
34	1	9	0	1.93606	1.93945	-0.00340	46.890	46.803	0.087
35	-7	5	3	1.81758	1.82011	-0.00254	50.150	50.075	0.075
36	-7	7	2	1.74842	1.75041	-0.00198	52.280	52.216	0.064

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
26	6	2	0	0.144	-0.714	-1.740	31.5001	-3.0
28	-2	0	3	0.253	0.484	0.832	32.6404	0.5
30	5	3	1	0.142	1.090	2.676	29.7452	-8.4
31	-7	1	3	0.265	-1.385	-2.306	30.4916	-6.1
33	8	0	0	0.311	0.565	0.840	32.6340	0.5
34	1	9	0	0.443	0.636	0.712	32.7362	0.8

limit : 0.222 0.667 2.000

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	db	dc	dbeta	dV
1	0	2	0	198	-589	107	105	-319
2	2	0	0	-196	61	75	55	-68
3	-2	0	1	259	-178	425	407	183
5	0	2	1	-296	271	360	-240	410
6	1	1	1	98	-16	-156	213	-169
7	3	1	0	-322	59	138	102	-143
8	-1	3	1	238	-512	-228	32	-451
9	-4	0	1	203	-74	12	127	40
10	1	3	1	376	-557	-224	527	-629
11	-4	2	1	-214	21	-2	-136	-82
12	2	2	1	-102	115	128	-455	351
13	-2	0	2	15	18	-107	-23	-46
14	-3	1	2	75	-116	533	294	235
15	-5	1	1	1613	-486	-149	764	340
16	-2	2	2	-122	13	571	105	317
17	3	1	1	52	-40	76	-563	352
18	0	0	2	-83	-14	177	-79	104
19	-4	2	2	142	-51	256	245	148
20	-4	4	1	-679	-810	155	-465	-869
21	-1	3	2	312	-198	-603	121	-467
22	-3	5	1	16	-488	36	-53	-351
23	4	0	1	-84	48	-1	271	-163
24	4	2	1	-260	-14	32	1091	-741
25	2	0	2	508	94	-950	1209	-889
26	6	2	0	-1705	311	730	542	-758
27	3	5	1	93	-323	31	287	-325
28	-2	0	3	-431	-194	1522	-5	711
29	-3	7	1	-199	1034	-135	-44	648
30	5	3	1	787	258	-365	-2300	1711
31	-7	1	3	-2719	1411	-2599	-3345	-1282
32	-7	5	2	469	109	45	369	310
33	8	0	0	1430	-445	-551	-400	500
34	1	9	0	-684	2081	-388	-380	1138
35	-7	5	3	420	66	451	601	440
36	-7	7	2	314	374	-12	270	421

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: Z-Cd

refined in monoclinic system, using wavelength 1.540593 E

minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of $\sigma(2\theta) = 0.005$ deg

Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	17.60428	0.00103	0.00207
b	17.61447	0.00096	0.00193
c	7.41133	0.00034	0.00069
beta	116.83452	0.00359	0.00724
cell vol	2050.6987	0.1310	0.2644

residuals: standard, average, and maximum deviations:-

sd (2T) = 0.1654 aad (2T) = 0.1336 maxdev (2T) = 0.4032

sigmafit = 34.5934

students t = 2.02

correlation matrix :

	a	b	c	beta
a	1.000			
b	-0.244	1.000		
c	-0.088	-0.205	1.000	
beta	0.502	-0.108	0.304	1.000

Reciprocal cell parameters:

	a*	b*	c*	beta*
params	0.0636596	0.0567715	0.1512119	63.1655
sigma	0.0000032	0.0000031	0.0000072	0.0036

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	0	2	0	8.96334	8.80724	0.15610	9.860	10.035	-0.175
2	2	0	0	7.89377	7.85427	0.03949	11.200	11.256	-0.056
3	-2	0	1	6.71709	6.78942	-0.07232	13.170	13.029	0.141
4	1	3	0	5.50405	5.49986	0.00420	16.090	16.102	-0.012

5	0	2	1	5.23281	5.28834	-0.05553	16.930	16.751	0.179
6	1	1	1	5.08670	5.07468	0.01202	17.420	17.462	-0.042
7	3	1	0	4.95686	5.01911	-0.06225	17.880	17.656	0.224
8	-1	3	1	4.63090	4.60122	0.02968	19.150	19.275	-0.125
9	-4	0	1	4.32471	4.34607	-0.02136	20.520	20.418	0.102
10	1	3	1	3.95709	3.93398	0.02311	22.450	22.584	-0.134
11	4	0	0	3.92945	3.92714	0.00231	22.610	22.623	-0.013
12	-4	2	1	3.88704	3.89737	-0.01034	22.860	22.799	0.061
13	2	2	1	3.78737	3.79735	-0.00998	23.470	23.407	0.063
14	-2	0	2	3.73251	3.70351	0.02899	23.820	24.009	-0.189
15	-3	1	2	3.54638	3.55758	-0.01119	25.090	25.010	0.080
16	-2	2	2	3.40370	3.41395	-0.01025	26.160	26.080	0.080
17	3	1	1	3.33608	3.35894	-0.02286	26.700	26.515	0.185
18	0	0	2	3.30569	3.30662	-0.00092	26.950	26.942	0.008
19	-4	2	2	3.15975	3.16755	-0.00781	28.220	28.149	0.071
20	-4	4	1	3.11436	3.09328	0.02108	28.640	28.839	-0.199
21	-1	3	2	3.06307	3.05512	0.00796	29.130	29.208	-0.078
22	-3	5	1	2.98885	2.96381	0.02504	29.870	30.128	-0.258
23	0	6	0	2.95981	2.93575	0.02407	30.170	30.423	-0.253
24	4	0	1	2.86083	2.85751	0.00333	31.240	31.277	-0.037
25	4	2	1	2.72663	2.71803	0.00860	32.820	32.927	-0.107
26	-2	6	1	2.70420	2.69463	0.00957	33.100	33.221	-0.121
27	2	0	2	2.64674	2.64969	-0.00295	33.840	33.801	0.039
28	6	2	0	2.53221	2.50956	0.02265	35.420	35.750	-0.330 *
29	1	7	0	2.47019	2.48468	-0.01449	36.340	36.121	0.219
30	3	5	1	2.44549	2.45451	-0.00902	36.720	36.580	0.140
31	-2	0	3	2.41378	2.42642	-0.01264	37.220	37.019	0.201
32	2	6	1	2.39455	2.40782	-0.01327	37.530	37.315	0.215
33	-4	2	3	2.36003	2.36208	-0.00206	38.100	38.066	0.034
34	3	1	2	2.34757	2.33571	0.01187	38.310	38.512	-0.202
35	-3	7	1	2.28121	2.28699	-0.00578	39.470	39.366	0.104
36	3	7	0	2.26797	2.26805	-0.00007	39.710	39.709	0.001
37	3	3	2	2.16671	2.18695	-0.02024	41.650	41.247	0.403 *
38	-7	1	3	2.11583	2.10782	0.00801	42.700	42.870	-0.170
39	6	2	1	2.08468	2.06816	0.01652	43.370	43.734	-0.364 *
40	4	6	1	2.04832	2.04766	0.00066	44.180	44.195	-0.015
41	-7	5	2	2.00150	2.00425	-0.00275	45.270	45.204	0.066
42	8	0	0	1.95695	1.96357	-0.00662	46.360	46.195	0.165
43	5	1	2	1.87657	1.88010	-0.00352	48.470	48.373	0.097
44	-3	1	4	1.83194	1.82196	0.00998	49.730	50.021	-0.291 *
45	-7	5	3	1.81724	1.81839	-0.00116	50.160	50.126	0.034

46	-8	4	3	1.79517	1.80147	-0.00629	50.820	50.630	0.190
47	-3	7	3	1.76223	1.76235	-0.00013	51.840	51.836	0.004

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
28	6	2	0	0.114	-0.759	-2.110	33.2829	-3.8
29	1	7	0	0.155	0.597	1.394	34.2201	-1.1
37	3	3	2	0.096	0.850	2.612	32.4650	-6.2
38	-7	1	3	0.191	-0.534	-1.097	34.5121	-0.2
39	6	2	1	0.135	-0.943	-2.385	32.8496	-5.0
42	8	0	0	0.245	0.628	1.103	34.5068	-0.3
43	5	1	2	0.170	0.276	0.609	34.8493	0.7
44	-3	1	4	0.252	-1.171	-2.015	33.4249	-3.4
46	-8	4	3	0.203	0.626	1.239	34.3801	-0.6
limit :				0.170	0.583	2.000		

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	db	dc	dbeta	dV
1	0	2	0	95	-388	79	42	-206
2	2	0	0	-110	28	38	6	-52
3	-2	0	1	199	-98	255	280	146
4	1	3	0	5	-38	9	4	-23
5	0	2	1	-215	192	240	-163	222
6	1	1	1	38	2	-52	81	-42
7	3	1	0	622	-91	-236	-43	341
8	-1	3	1	104	-295	-111	-9	-231
9	-4	0	1	504	-132	26	327	206
10	1	3	1	163	-266	-76	233	-248
11	4	0	0	-56	14	19	3	-26
12	-4	2	1	254	-7	1	168	144
13	2	2	1	-25	31	29	-155	101
14	-2	0	2	120	180	-910	-228	-286
15	-3	1	2	78	-74	348	221	151
16	-2	2	2	-64	3	337	81	149
17	3	1	1	127	-96	16	-561	324
18	0	0	2	-18	-6	33	-16	11
19	-4	2	2	185	-38	243	273	178
20	-4	4	1	-541	-474	98	-385	-635
21	-1	3	2	154	-91	-284	48	-167

22	-3	5	1	-161	-1151	115	-270	-907
23	0	6	0	473	-1940	397	209	-1029
24	4	0	1	-68	38	16	128	-82
25	4	2	1	-165	24	60	356	-264
26	-2	6	1	127	-797	73	-17	-499
27	2	0	2	-76	-33	120	-173	75
28	6	2	0	-2103	307	797	145	-1152
29	1	7	0	-461	2043	-436	-224	1108
30	3	5	1	-66	512	-107	-382	486
31	-2	0	3	-501	-281	1627	21	476
32	2	6	1	-346	1249	-173	-496	865
33	-4	2	3	19	-37	249	125	105
34	3	1	2	266	173	-476	1081	-491
35	-3	7	1	-49	825	-127	47	539
37	3	3	2	-624	194	773	-2062	1181
38	-7	1	3	-1334	490	-1019	-1518	-791
39	6	2	1	-1514	371	614	1513	-1371
40	4	6	1	-1	-68	21	47	-67
41	-7	5	2	459	108	28	357	355
42	8	0	0	1822	-465	-631	-100	861
43	5	1	2	61	-139	99	-687	351
44	-3	1	4	1032	627	-3805	-269	-1156
45	-7	5	3	194	36	146	241	195
46	-8	4	3	1741	-151	807	1757	1180

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: Z-Fe

refined in monoclinic system, using wavelength 1.540593 E

minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of $\sigma(2\theta) = 0.005$ deg

Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	17.57962	0.00112	0.00229
b	17.54338	0.00124	0.00253
c	7.39848	0.00047	0.00095
beta	116.87698	0.00476	0.00972

cell vol 2035.2594 0.1702 0.3479

residuals: standard, average, and maximum deviations:-

sd (2T) = 0.1928 aad (2T) =0.1299 maxdev (2T) =0.8141

sigmafit = 41.0498

students t = 2.04

correlation matrix :

	a	b	c	beta
a	1.000			
b	-0.263	1.000		
c	-0.106	-0.177	1.000	
beta	0.432	-0.104	0.245	1.000

Reciprocal cell parameters:

	a*	b*	c*	beta*
params	0.0637729	0.0570015	0.1515315	63.1230
sigma	0.0000038	0.0000040	0.0000101	0.0048

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	0	2	0	8.83816	8.77169	0.06647	10.000	10.076	-0.076
2	2	0	0	7.76931	7.84033	-0.07102	11.380	11.277	0.103
3	-2	0	1	6.66670	6.77986	-0.11316	13.270	13.048	0.222
4	2	2	0	5.87422	5.84559	0.02862	15.070	15.144	-0.074
5	0	2	1	5.17816	5.27350	-0.09534	17.110	16.798	0.312 *
6	1	1	1	5.07514	5.06270	0.01244	17.460	17.503	-0.043
7	3	1	0	4.99566	5.00928	-0.01362	17.740	17.691	0.049
8	-1	3	1	4.61419	4.58667	0.02752	19.220	19.336	-0.116
9	-4	0	1	4.31846	4.34029	-0.02182	20.550	20.446	0.104
10	1	3	1	3.93804	3.92206	0.01598	22.560	22.653	-0.093
11	-4	2	1	3.87867	3.89012	-0.01145	22.910	22.842	0.068
12	2	2	1	3.74802	3.78774	-0.03972	23.720	23.468	0.252
13	-2	0	2	3.71560	3.69697	0.01863	23.930	24.052	-0.122
14	-3	1	2	3.52702	3.55166	-0.02465	25.230	25.052	0.178
15	-5	1	1	3.43337	3.44626	-0.01289	25.930	25.831	0.099
16	-2	2	2	3.39224	3.40676	-0.01452	26.250	26.136	0.114
17	3	1	1	3.33976	3.35152	-0.01176	26.670	26.575	0.095
18	0	0	2	3.30089	3.29964	0.00124	26.990	27.000	-0.010
19	-4	2	2	3.15209	3.16202	-0.00993	28.290	28.199	0.091
20	-4	4	1	3.10375	3.08503	0.01872	28.740	28.918	-0.178

21	-1	3	2	3.05589	3.04739	0.00850	29.200	29.283	-0.083
22	-3	5	1	2.95503	2.95421	0.00082	30.220	30.229	-0.009
23	4	2	1	2.77854	2.71183	0.06670	32.190	33.004	-0.814 *
24	2	0	2	2.64370	2.64383	-0.00013	33.880	33.878	0.002
25	6	2	0	2.50552	2.50464	0.00088	35.810	35.823	-0.013
26	3	5	1	2.44292	2.44700	-0.00408	36.760	36.697	0.063
27	-2	0	3	2.41628	2.42180	-0.00551	37.180	37.092	0.088
28	-3	7	1	2.27347	2.27884	-0.00538	39.610	39.513	0.097
29	5	3	1	2.24092	2.24980	-0.00888	40.210	40.044	0.166
30	-7	1	3	2.11914	2.10490	0.01424	42.630	42.933	-0.303 *
31	-7	5	2	2.00444	1.99986	0.00458	45.200	45.309	-0.109
32	8	0	0	1.95138	1.96008	-0.00870	46.500	46.282	0.218
33	1	9	0	1.93333	1.93438	-0.00104	46.960	46.933	0.027
34	-7	5	3	1.81386	1.81464	-0.00078	50.260	50.237	0.023

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
23	4	2	1	0.120	-2.422	-6.545	26.5276	-35.4
27	-2	0	3	0.255	0.286	0.489	41.5805	1.3
30	-7	1	3	0.277	-1.111	-1.796	39.6059	-3.5
32	8	0	0	0.338	0.946	1.324	40.5441	-1.2
33	1	9	0	0.477	0.170	0.178	41.7288	1.7
limit :				0.235	0.686	2.000		

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	db	dc	dbeta	dV
1	0	2	0	58	-222	39	23	-125
2	2	0	0	218	-59	-81	-69	89
3	-2	0	1	335	-187	535	518	240
4	2	2	0	-79	-112	69	52	-129
5	0	2	1	-490	459	631	-425	704
6	1	1	1	54	-1	-88	130	-91
7	3	1	0	146	-20	-60	-50	74
8	-1	3	1	141	-370	-157	-2	-323
9	-4	0	1	572	-162	31	354	145
10	1	3	1	158	-254	-104	244	-296
11	-4	2	1	306	-1	2	195	136
12	2	2	1	-186	197	266	-995	726
13	-2	0	2	120	143	-841	-163	-339

14	-3	1	2	160	-198	1074	593	466
15	-5	1	1	700	-157	-64	325	190
16	-2	2	2	-139	20	686	123	366
17	3	1	1	49	-52	62	-490	286
18	0	0	2	33	9	-70	35	-37
19	-4	2	2	250	-50	424	418	258
20	-4	4	1	-491	-584	100	-350	-616
21	-1	3	2	224	-143	-452	94	-338
22	-3	5	1	-2	-52	4	-10	-38
23	4	2	1	-1209	78	110	4831	-3196
25	6	2	0	-93	13	38	32	-47
26	3	5	1	-69	329	-32	-285	345
27	-2	0	3	-328	-165	1141	-39	490
28	-3	7	1	-128	1131	-143	40	730
29	5	3	1	405	100	-166	-1129	837
30	-7	1	3	-2851	1154	-2643	-3471	-1436
31	-7	5	2	-836	-277	-70	-659	-592
32	8	0	0	2945	-805	-1104	-933	1207
33	1	9	0	-180	708	-129	-76	402
34	-7	5	3	146	43	143	203	153

Output from program UnitCell - method of TJB Holland & SAT Redfern 1995

sample title: Z-Mg

refined in monoclinic system, using wavelength 1.540593 E

minimising the sum of squares of residuals in 2 theta

Weighted assuming a value of $\sigma(2\theta) = 0.005$ deg

Cell parameter errors scale in direct proportion to this weighting value

parameter	value	sigma	95% conf
a	17.59113	0.00112	0.00228
b	17.59026	0.00124	0.00254
c	7.42261	0.00047	0.00096
beta	116.90155	0.00461	0.00941
cell vol	2048.2504	0.1700	0.3471

residuals: standard, average, and maximum deviations:-

sd (2T) = 0.1679 aad (2T) = 0.1415 maxdev (2T) = 0.3401

sigmafit = 35.6776

students t = 2.04

correlation matrix :

	a	b	c	beta
a	1.000			
b	-0.261	1.000		
c	-0.106	-0.177	1.000	
beta	0.468	-0.121	0.254	1.000

Reciprocal cell parameters:

	a*	b*	c*	beta*
params	0.0637450	0.0568496	0.1510717	63.0984
sigma	0.0000037	0.0000040	0.0000100	0.0046

Observed and fitted results: {dependent-variable residuals >2sd are bulleted}

no	h	k	l	d(obs)	d(calc)	res(d)	2T.obs	2T.calc	res(2T)
1	0	2	0	8.92721	8.79513	0.13208	9.900	10.049	-0.149
2	2	0	0	7.87274	7.84376	0.02899	11.230	11.272	-0.042
3	-2	0	1	6.71709	6.79667	-0.07958	13.170	13.015	0.155
4	2	2	0	5.86261	5.85394	0.00867	15.100	15.122	-0.022
5	0	2	1	5.21142	5.28885	-0.07743	17.000	16.749	0.251
6	1	1	1	5.08670	5.07461	0.01209	17.420	17.462	-0.042
7	3	1	0	4.96788	5.01238	-0.04450	17.840	17.680	0.160
8	-1	3	1	4.62372	4.60002	0.02370	19.180	19.280	-0.100
9	-4	0	1	4.33306	4.34455	-0.01149	20.480	20.425	0.055
10	1	3	1	3.95535	3.93179	0.02356	22.460	22.596	-0.136
11	-4	2	1	3.89713	3.89523	0.00190	22.800	22.811	-0.011
12	2	2	1	3.76995	3.79505	-0.02510	23.580	23.422	0.158
13	-2	0	2	3.73251	3.70914	0.02337	23.820	23.972	-0.152
14	-3	1	2	3.54221	3.56220	-0.01998	25.120	24.977	0.143
15	-5	1	1	3.41011	3.44893	-0.03882	26.110	25.811	0.299 *
16	-2	2	2	3.37959	3.41765	-0.03806	26.350	26.051	0.299 *
17	3	1	1	3.33608	3.35637	-0.02030	26.700	26.536	0.164
18	0	0	2	3.31414	3.30969	0.00446	26.880	26.917	-0.037
19	-4	2	2	3.15975	3.16993	-0.01019	28.220	28.127	0.093
20	-4	4	1	3.11117	3.09064	0.02053	28.670	28.865	-0.195
21	-1	3	2	3.06616	3.05692	0.00925	29.100	29.190	-0.090
22	-3	5	1	2.96846	2.96113	0.00733	30.080	30.156	-0.076
23	4	0	1	2.85460	2.85487	-0.00027	31.310	31.307	0.003
24	4	2	1	2.72905	2.71540	0.01365	32.790	32.960	-0.170

25	2	0	2	2.67592	2.64998	0.02595	33.460	33.797	-0.337 *
26	6	2	0	2.52944	2.50619	0.02326	35.460	35.800	-0.340 *
27	3	5	1	2.44036	2.45194	-0.01158	36.800	36.620	0.180
28	-2	0	3	2.42509	2.42985	-0.00476	37.040	36.965	0.075
29	-3	7	1	2.27733	2.28448	-0.00715	39.540	39.411	0.129
30	5	3	1	2.24306	2.25265	-0.00959	40.170	39.992	0.178
31	-7	1	3	2.12246	2.10940	0.01306	42.560	42.836	-0.276
32	-7	5	2	2.01034	2.00323	0.00711	45.060	45.229	-0.169
33	8	0	0	1.95575	1.96094	-0.00519	46.390	46.260	0.130
34	1	9	0	1.94035	1.93948	0.00087	46.780	46.802	-0.022
35	-7	5	3	1.81487	1.81877	-0.00390	50.230	50.115	0.115

Regression diagnostics (for deletion of each observation i):

(a) potentially deleterious or influential observations affecting the fit:

no	h	k	l	hat	dfFits	Rstudt	sigma[i]	d(sig)%
25	2	0	2	0.180	-1.038	-2.216	33.6192	-5.8
26	6	2	0	0.147	-0.908	-2.187	33.6823	-5.6
28	-2	0	3	0.254	0.281	0.482	36.1278	1.3
31	-7	1	3	0.275	-1.168	-1.895	34.2740	-3.9
33	8	0	0	0.315	0.594	0.876	35.8124	0.4
34	1	9	0	0.476	-0.162	-0.170	36.2499	1.6
limit :				0.229	0.676	2.000		

(b) observations most strongly affecting the parameter values

DfBetas: cell parameter changes (as % of their standard deviations):

no	h	k	l	da	db	dc	dbeta	dV
1	0	2	0	113	-435	77	52	-251
2	2	0	0	-85	22	33	21	-32
3	-2	0	1	238	-132	372	364	174
4	2	2	0	-23	-35	21	14	-38
5	0	2	1	-402	375	508	-328	560
6	1	1	1	56	-3	-85	117	-82
7	3	1	0	465	-59	-197	-127	218
8	-1	3	1	120	-317	-135	2	-282
9	-4	0	1	300	-85	16	193	75
10	1	3	1	239	-378	-152	343	-423
11	-4	2	1	-51	0	0	-33	-22
12	2	2	1	-134	135	166	-580	424
13	-2	0	2	150	177	-1048	-214	-427
14	-3	1	2	134	-162	864	482	387
15	-5	1	1	2115	-469	-197	1050	556

16	-2	2	2	-363	53	1798	338	972
17	3	1	1	55	-71	105	-769	440
18	0	0	2	120	29	-247	115	-128
19	-4	2	2	261	-53	432	429	273
20	-4	4	1	-540	-637	110	-387	-683
21	-1	3	2	245	-157	-489	94	-365
22	-3	5	1	-25	-466	34	-80	-351
24	4	2	1	-210	-6	26	906	-591
25	2	0	2	1043	300	-1813	2343	-1476
26	6	2	0	-2335	295	987	637	-1097
27	3	5	1	-216	942	-89	-765	946
28	-2	0	3	-285	-138	978	-16	417
29	-3	7	1	-163	1494	-189	31	989
30	5	3	1	384	133	-175	-1085	808
31	-7	1	3	-2635	1067	-2404	-3200	-1360
32	-7	5	2	-1299	-424	-107	-1035	-929
33	8	0	0	1653	-434	-635	-408	614
34	1	9	0	148	-589	107	73	-343
35	-7	5	3	736	205	705	1009	780

ДОДАТОК В



МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
 ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
 «УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
 ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

вул.Фединця, 53, м. Ужгород, Закарпатська область, 88000
 тел: (03122) 3-50-91, факс: (03122) 3-50-91,
 e-mail: f-him@uzhnu.edu.ua Код ЄДРПОУ 02070832

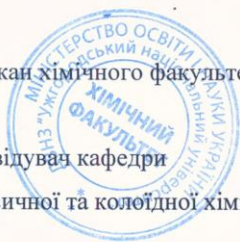
ДОВІДКА

Про впровадження результатів дисертаційної роботи «КЛИНОПТИЛОЛІТ
 СОКИРНИЦЬКОГО РОДОВИЩА: МОДИФІКАЦІЯ, ВЛАСТИВОСТІ, ОПТИМІЗАЦІЯ
 ПАРАМЕТРІВ, ПРАКТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ» у навчальному процесі

Результати дисертаційної роботи Мільовича С.С. на тему «Клиноптилоліт Сокирницького родовища: модифікація, властивості, оптимізація параметрів, практичне використання», яка виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії використовуються у навчальному процесі на хімічному факультеті ДВНЗ «Ужгородський національний університет», зокрема при викладанні навчальних дисциплін «Природні сорбенти» та «Адсорбція та адсорбенти».

Декан хімічного факультету

Завідувач кафедри
 фізичної та колоїдної хімії



проф. Лендел В.Г.

доц. Голуб Н.П.