

**ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УЖГОРОДСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**



МІЛЬОВИЧ СТЕПАН СТЕПАНОВИЧ

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

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

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Ужгород–2020

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі фізичної та колоїдної хімії ДВНЗ «Ужгородський національний університет» Міністерства освіти і науки України, м. Ужгород

Науковий керівник: Доктор хімічних наук, професор
Гомонай Василь Іванович,
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
професор кафедри фізичної та колоїдної хімії.

Офіційні опоненти: Доктор хімічних наук, професор
Василечко Леонід Орестович
Національний університет «Львівська політехніка»,
професор кафедри напівпровідникової електроніки,
м. Львів

Доктор хімічних наук, професор
Федорчук Анатолій Олександрович
Львівський національний університет ветеринарної
медицини та біотехнологій імені С.З. Гжицького,
професор кафедри біологічної та загальної хімії,
м. Львів

Захист дисертації відбудеться «18» вересня 2020 р. о 12⁰⁰ год. на засіданні Спеціалізованої вченої ради К 61.051.03 в ДВНЗ «Ужгородський національний університет» за адресою: вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000 (ауд.201).

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ДВНЗ «Ужгородський національний університет» (88000, м. Ужгород, вул. Університетська, 14).

Автореферат розісланий «20» липня 2020 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої
ради К 61.051.03



Стерчо І. П.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 (клиноптилоліту), 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 клиноптилоліту 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 (TGA), 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 навчальний 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. Хижуном 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 Шепюю 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 - Uzliissia 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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. Для визначення складу, розподілу елементів по поверхні взірців природного клиноптилоліту та його модифікованих форм використовували методи рентгенофлуоресцентного аналізу (Niton™ XL3t XRF та Expert2), скануючої електронної мікроспектроскопії (Vega3 SEM з EDX детектором Oxford Instruments), рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (UHV-Analysis-System), ІЧ-спектроскопії (спектрометр «Spectrum One» в області 4000 – 400 см⁻¹), спектроскопії комбінаційного розсіювання світла та Раман-спектроскопії (XploRA ONE Raman,

довжина хвилі лазера 532 нм, об'єктив 10х, інтервал вимірювань від 100 до 4000 см^{-1}), термогравіметричний аналіз (JUPITER STA 449-F1 NETZSCH, нагрівання проводили від 28°C до 1000°C з кроком 10°C/хв). Вивчення кристалічної будови здійснювали методом порошку з використанням порошкових дифрактометрів ДРОН 4-07 (Cu K_{α} -випромінювання з Ni-фільтром, крок 0.02°, витримка 0.5 с) та STOE STADI/P (Mo K_{α} -випромінювання, крок 0.015°, витримка 10 с). Уточнення кристалічних параметрів проводили за допомогою програмних комплексів UnitCell, представлення дифрактограм – PowderCell 2.3, візуалізацію – Diamond-2 та Westa-3.

Процес адсорбції іонів важких металів на досліджуваних зразках вивчали в статичних та динамічних умовах. Залишкові концентрації іонів ВМ, а також рН середовища у розчинах визначали потенціометричним (іон-селективні електроди «RADELKIS», вимірювання EPC – автоматична система «Екотест-120»), атомно-адсорбційною спектроскопією (Contr AA 700, газ носій – азот, довжини хвиль при визначенні Cu – 324.8 нм, Cd – 28.24 нм, Pb – 283.3 нм), комплексонометричним та фотометричним методами. Для визначення теплових ефектів використовували спеціальний калориметром з електрообігрівачем.

Квантово-хімічні розрахунки обміну іонів ВМ з водних розчинів здійснювали за допомогою програмного комплексу MOPAC-2012 та напівемпіричного методу PM7. Для моделювання іонного обміну іонів Fe^{2+} , Fe^{3+} було обрано програму xTB (Version 6.0.1 SAW181210) та застосовано напівемпіричний метод GFN2-xTB, який базується на модифікованій теорії функціоналу густини (Density Functional based Tight Binding).

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

Для дослідження використовували породу клиноптилоліту Сокирницького родовища, яку попередньо подрібнювали, відсіювали, відмивали бідистиліатом від пилу та сушили (форма Z-0, розмір зерен 2 – 5 мм). Модифікацію вихідної форми проводили шляхом прожарювання (Z-pr) протягом 4 годин при температурі 450°C, обробкою вихідного зразка 1 Н розчинами HCl, NaCl, NH_4Cl (Z-H, Z-Na, Z- NH_4) протягом 8 годин на водяній бані при 90°C. Форму Z-Cu одержували при контакті Z-0 з 0.1 М розчином CuCl_2 протягом 24 годин при співвідношенні клиноптилоліт : розчин рівному 1 до 20.

Склад природного клиноптилоліту та його модифікованих форм встановлювали за допомогою методів скануючої електронної спектроскопії (SEM-EDX) та рентгено-флуоресцентного аналізу (XPS), результати яких наведено в таблицях 1-2. SEM-EDX точкового спектра природного клиноптилоліту Z-0 представлено на Рис.1. Розрахунки вказують на наступний хімічний склад природного клиноптилоліту в оксидній формі (за одиницю прийнято кількість оксидів Ca та Mg) – $1.4(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \times (\text{Ca},\text{Mg})\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 28\text{SiO}_2 \times 22\text{H}_2\text{O}$.

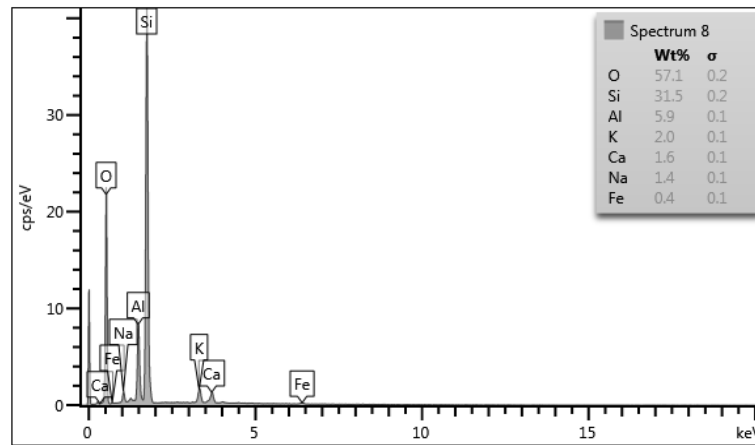


Рис.1. SEM-EDX точкового спектра природного клиноптилоліту Z-0

Таблиця 1. Вміст оксидів у складі природного клиноптилоліту Z-0

Оксид	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	Сума
ω (%)	1.82	2.33	2.17	0.00	12.31	65.24	0.62	15.52	100.00

Таблиця 2. Усереднений вміст елементів (ω,%) у Z-0 та його модифікованих формах

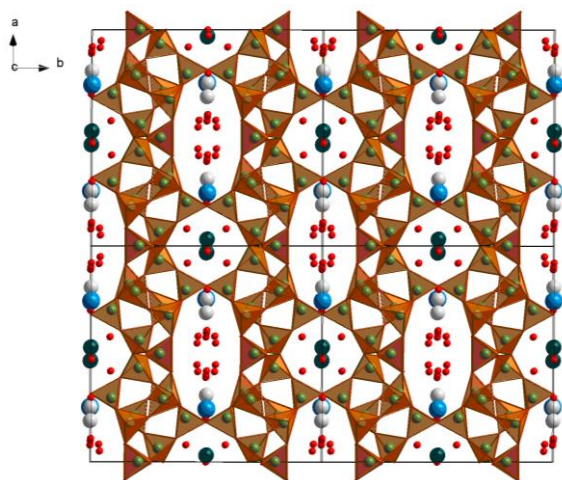
Елемент	Z-0	Z-Na	Z-H	Z-Cu
O	53.6	51.4	55.1	49.9
Si	32.4	33.6	36.4	34.3
Al	6.8	6.9	4.4	7.0
K	2.7	2.9	1.8	2.9
Ca	1.6	0.7	0.4	1.7
Na	1.1	2.7	0.0	0.0
Mg	0.5	0.0	0.0	0.0
Fe	1.0	1.4	0.9	1.1
Cu	0.4	0.4	0.4	1.2
Si/Al	4.7	4.9	8.3	4.9

Обробка клиноптилоліту хлоридною кислотою призводить до вилучення Алюмінію з каркасу (спостерігається різке підвищення відношення Si/Al від 4.7 для форми Z-0 до 8.3 для Z-H) та обміну іонів H⁺ на позакаркасні (обмінні) іони клиноптилоліту, про що свідчить зниження вмісту K, Ca, Na та Mg. При обробці клиноптилоліту розчином NaCl іони Na⁺ обмінюються переважно на двозарядні іони Ca²⁺ та Mg²⁺, що супроводжується пониженням їх вмісту у структурі клиноптилоліту. При сорбції іонів Cu²⁺ обмінними іонами виступають переважно Mg²⁺ та Na⁺. Для всіх зразків, крім водневої форми, співвідношення Si/Al майже не змінюється, що свідчить про протікання процесів за участю обмінних іонів. За результатами енергодисперсійної рентгеноспектроскопії (EDX) розподіл елементів по поверхні є однорідним. Усереднений вміст води становить ≈ 10%, що добре узгоджується з даними одержаними методом DSC-TGA.

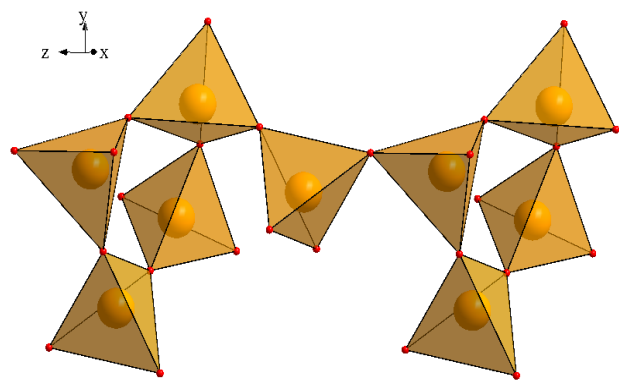
Кристалохмічний аналіз структури кліноптилоліту Z-0 та його модифікованих форм здійснювали з використанням програмного комплексу UnitCell (метод Холанда-Реферна), уточнення параметрів проводили в моноклінній сингонії (Табл.3). Кристалічна решітка кліноптилоліту складається із спарених вершинами тригональних призм $[\text{AlO}_4]$ та $[\text{SiO}_4]$, які формують трьохвимірний аніонний каркас з наявністю системи порожнин та каналів (Рис.2а). Кути в тетраедрах O-Si(Al)-O складають 108.50° - 111.86° , що вказує на sp^3 -гібридизацію центрального атому. Вторинна структура аніонного каркасу побудована з кластерів 4-4-1, які утворюються двома 4-членними кільцями, з'єднаних додатковим тетраедром (Рис.2б). Об'єднання цих кластерів у просторовому каркасі приводить до утворення 8- та 10-членних кілець, які формують порожнини та канали.

Таблиця 3. Параметри кристалічної гратки модифікованих форм кліноптилоліту

Форма	Сингонія, ПГ	Параметри елементарної комірки
Z-0	моноклінна, $C 1 2/m 1 (12)$	$a=17.595$, $b=17.593$, $c=7.415 \text{ \AA}$, $\beta=117.01^\circ$, $V=2044.95 \text{ \AA}^3$
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, $C 1 2/m 1 (12)$	$a=17.575$, $b=17.551$, $c=7.394 \text{ \AA}$, $\beta=117.15^\circ$, $V=2029.41 \text{ \AA}^3$
Z-Mg	моноклінна, $C 1 2/m 1 (12)$	$a=17.591$, $b=17.590$, $c=7.422 \text{ \AA}$, $\beta=116.90^\circ$, $V=2048.25 \text{ \AA}^3$



а)



б)

Рис.2. Проекція кристалічної структури кліноптилоліту Z-0 вздовж осі c (а) та будова кластерів 4-4-1 (б)

Кристалічна решітка містить три набори поздовжніх каналів. Канали A1, паралельні осі a , утворюються восьмичленними кільцями (розміром до 7.40 Å) (Рис.3а). Два канали паралельні осі c – канали C1 формуються сильно стисненими десятичленними кільцями (розміром 5.13×10.46), канали C2 обмежені восьмичленними кільцями (розміром 6.44×6.88 Å) (Рис.3б). 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. 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 $[\text{AlO}_4] / [\text{SiO}_4]$, 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. Молекули внутрішньоканасної води, які зустрічаються в каналах C2, розташовані навколо іонів/атомів $\text{Ca}^{2+}(\text{Mg}^{2+})$, інша частина внутрішньоканасних молекул H_2O частково займають позиції у центрах каналів C1.

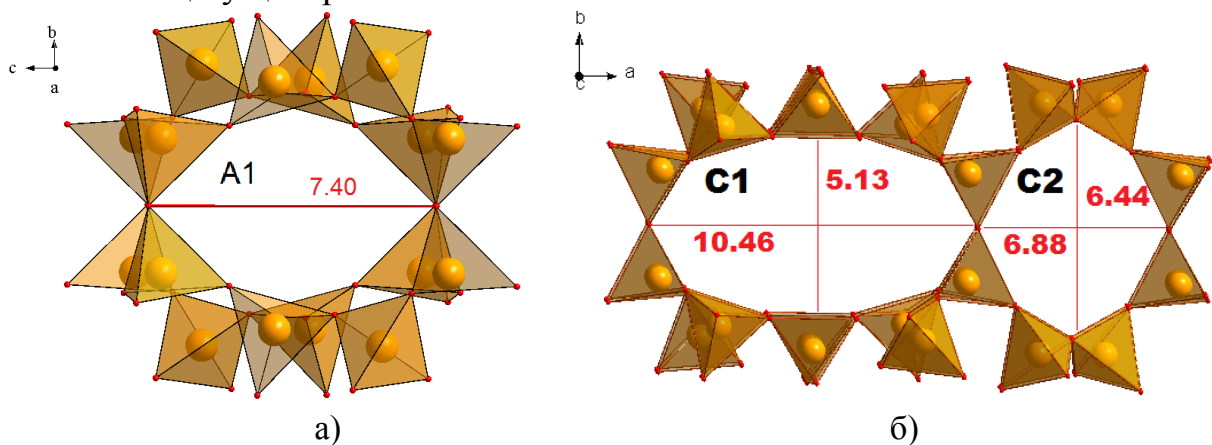


Рис.3. Розташування каналів A1 (вздовж напрямку осі a) (а), C1 та C2 (вздовж напрямку осі c) (б) в аніонному каркасі клиноптилоліту

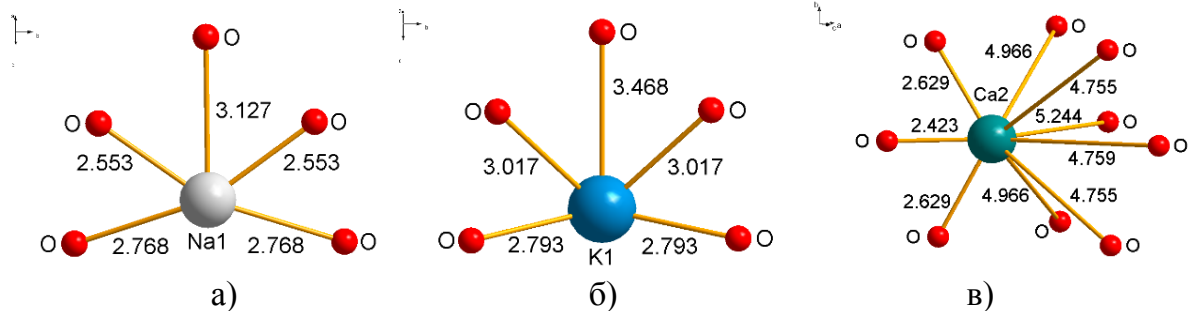


Рис.4. Міжатомні віддалі Na–O (а), K–O (б) та Ca(Mg)–O (в) у структурі клиноптилоліту

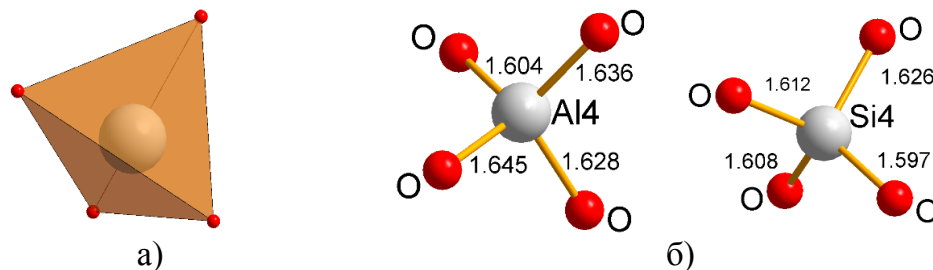


Рис.5. Будова тетраедрів $[\text{Al}(\text{Si})\text{O}_4]$, міжатомні віддалі Al(Si)–O у структурі клиноптилоліту

При переході від індивідуальних оксидів Na, K, Ca до клиноптилоліту міжатомні віддалі Me–O зростають, що вказує на посилення іонної складової хімічного зв'язку. Для Al–O та Si–O міжатомні відстані зменшуються, що вказує на посилення ковалентності відповідних хімічних зв'язків. Також спостерігається вирівнювання довжин хімічних зв'язків Al–O, Si–O у тетраедрах $[\text{AlO}_4]$ та $[\text{SiO}_4]$.

На Рис.6 представлено оглядовий РФС-спектр (XRS) досліджуваного зразка природного клиноптилоліту Z-0. Відсутність Натрію та Магнію на оглядовому спектрі можна пояснити малим процентним вмістом вказаних елементів у зразку.

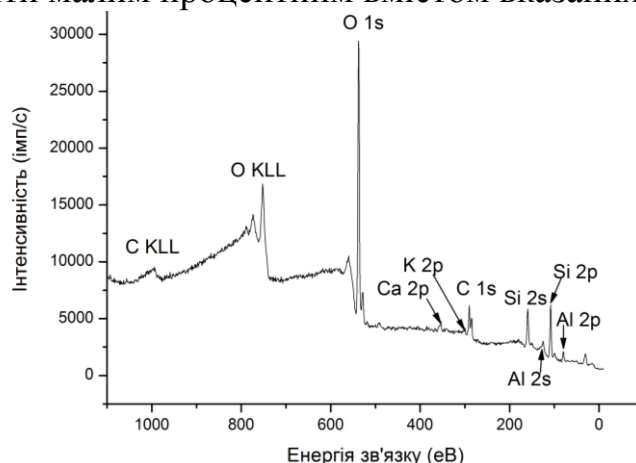


Рис.6. Оглядовий РФС-спектр зразка природного клиноптилоліту

Для всіх внутрішніх електронів елементів Al ($E_{\text{зв}}=74.4$ еВ), Si ($E_{\text{зв}}=102.7$ еВ) значення енергій зв'язку близькі до їх значень у їх вищих оксидів, для елементів K ($E_{\text{зв}}=293.9$ еВ), Ca ($E_{\text{зв}}=348.6$ еВ) значення енергій зв'язку близькі до аналогічних у солях, які характеризуються іонним типом хімічного зв'язку.

На ІЧ-спектрі природного клиноптилоліту в області $4000\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (Рис.7а) спостерігається смуга з максимумом при 3618 см^{-1} , яка характерна для коливання місткової бренстедівської OH-групи у фрагменті Si–(OH)–Al, а розмита смуга з максимумом у діапазоні $3300\text{--}3460\text{ см}^{-1}$ є характерною для молекулярної води. При 1627 см^{-1} спостерігається смуга середньої інтенсивності, яку відносять до деформаційних коливань молекул H_2O . Інтенсивна широка смуга з максимумом при 1012 см^{-1} відноситься до асиметричних валентних коливань зв'язків Si–O–Al. В області $800\text{--}400\text{ см}^{-1}$ розміщені смуги, які відповідають валентним симетричним коливанням структурного фрагменту Si(Al)–O–Si(Al). На ІЧ-спектрах модифікованих форм клиноптилоліту також проявляються всі смуги поглинання, які характерні для цеолітів типу HEU.

Раман-спектри природного клиноптилоліту та деяких його модифікованих форм (Рис.7б) містять ряд піків, характерних для цеолітів групи «клиноптилоліт»: піки при $402\text{--}366\text{ см}^{-1}$ відносяться до слабких вібраційних коливань подвійних п'ятичленних кілець груп Si(Al)O_4 , при $576\text{--}565\text{ см}^{-1}$ – подвійних чотиричленних кілець, при $682\text{--}679\text{ см}^{-1}$ відповідають симетричним деформаційним коливанням зв'язків O–Si(Al)–O, при 1140 см^{-1} асиметричним деформаційним коливанням зв'язків O–Si(Al)–O, при $1662\text{--}1643\text{ см}^{-1}$ відносяться до коливань зв'язків O–H внутрішньокаркасних молекул H_2O .

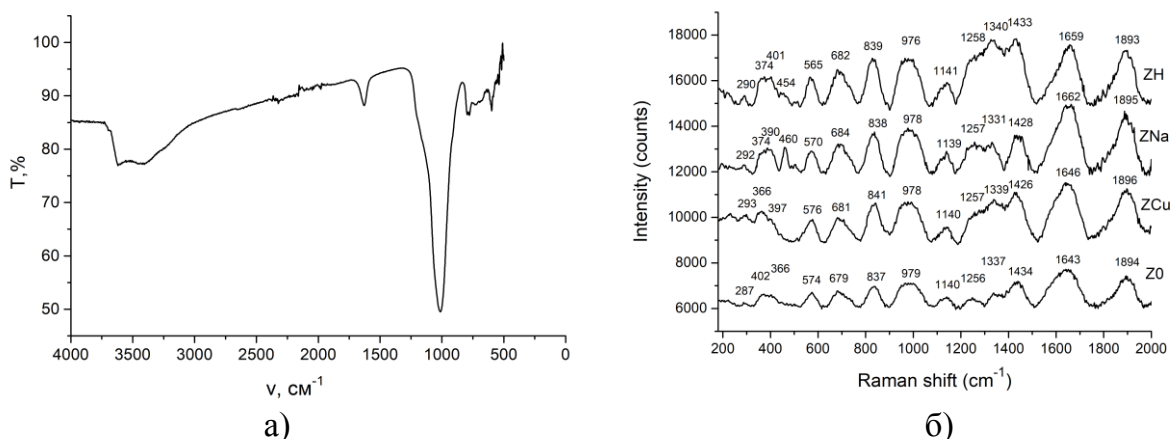


Рис.7. ІЧ-спектр природного клиноптилоліту Z-0 (а) та Раман-спектри Z-0 та деяких його модифікованих форм (б)

Термогравіметричні дослідження показали, що при нагріванні клиноптилоліту Z-0 в температурному інтервалі 100-220°C на кривій DTG (Рис.8) спостерігається інтенсивний ендотермічний пік з температурним максимумом при 125°C, що вказує на вилучення з цеолітного мінералу води, при 125°C – фізично зв'язаної, при 180°C – гідроксильної. На кривій TG втрата маси становить 9.22%. Екзоєфект при 910°C характеризує модифікаційне перетворення кристобаліту (SiO_2) у α -тридиміт (SiO_2).

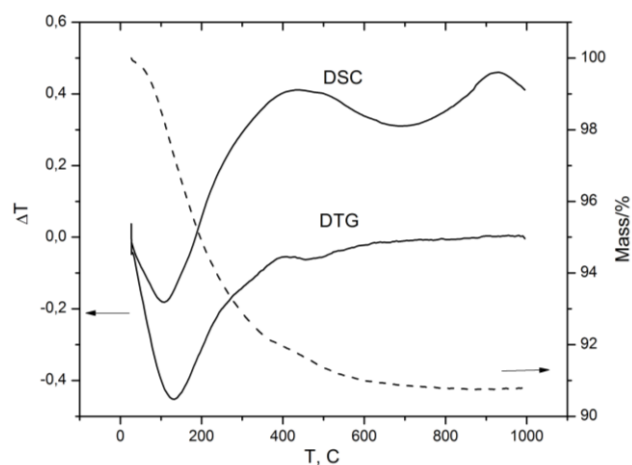


Рис.8. Дериватограми клиноптилоліту Z-0

У модифікованих форм клиноптилоліту втрата маси складає для Z-Na – 9.23%, Z-H – 9.93%, Z-Cu – 9.84%, що добре узгоджується з результатами SEM-EDX аналізу.

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.

Таблиця 4. Деалюміновані форми клиноптилоліту

Форма	Час обробки 1M HCl, год	Вилучено Al	Вилучено Al_2O_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

Для дослідження впливу деалюмінування одержали серію деалюмінованих форм (Табл. 4). Адсорбційну здатність природного клиноптилоліту можна збільшити у декілька разів шляхом часткового видалення з його каркасу Алюмінію, внаслідок чого об'єм пор зростає і збільшується внутрішня поверхня каналів.

З Рис.9 видно, що по мірі збільшення кількості видаленого Алюмінію збільшується і сорбція іонів Pb^{2+} , і на зразку Z-H-7 величина сорбції складає 7.37 мг/г сорбенту. Сорбційна рівновага настає у всіх випадках не раніше, ніж через 3 години контакту клиноптилоліту з розчином.

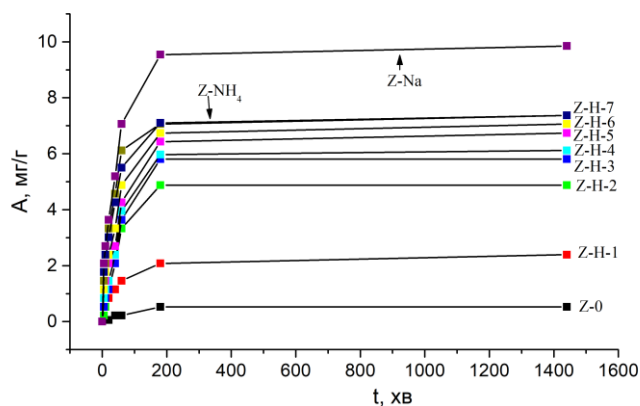


Рис.9. Кінетика сорбції Pb^{2+} на деалюмінованих формах клиноптилоліту

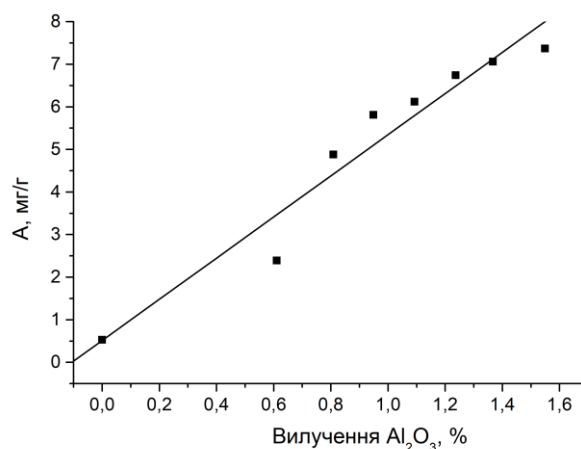


Рис.10. Залежність величини сорбції Pb^{2+} від кількості вилученого Al_2O_3

Амонійна форма клиноптилоліту має такі самі сорбційні властивості, як і форма Z-H-7 (Рис.9). Натрієва форма проявляє найкращі сорбційні властивості по відношенню до іонів Pb^{2+} , максимальна сорбція для неї складає 9.85 мг/г.

Залежність сорбційної здатності клиноптилоліту від ступеня деалюмінування є лінійною (Рис.10), коефіцієнт кореляції між зазначеними величинами $R > 0.9$, що свідчить про стійкий кореляційний зв'язок. Прямолінійною є залежність величини сорбції іонів Cd^{2+} на деалюмінованих формах клиноптилоліту.

Більшу величину сорбції для іонів Cd^{2+} у порівнянні з іонами Pb^{2+} можна пояснити вищою початковою концентрацією (в 1.5 раз), тобто більшою кількістю металу, що припадає на грам сорбенту. Так для Cd^{2+} вихідна концентрація складала 500 мг/л (що відповідає 0.00009 моль/г сорбенту), а для іонів Pb^{2+} 600 мг/л (що відповідає 0.00006 моль/г сорбенту).

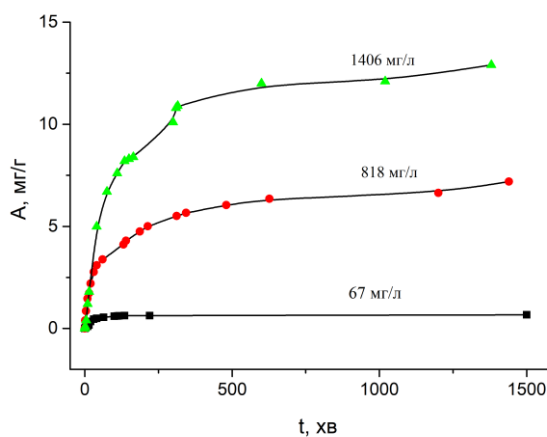


Рис.11. Кінетика сорбції Cu^{2+} при різних початкових концентраціях розчину на клиноптилоліті Z-Na

Збільшення сорбції при підвищенні вихідної концентрації спостерігається і при сорбції іонів Cu^{2+} (Рис.11) Зі збільшенням початкової концентрації від 70 до 1400 мг/л величина сорбції зростає від 0.67 мг/г до 12.9 мг/г сорбенту. При невисоких концентраціях вихідного розчину (70 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 800–1400 мг/л, за 40 хв вилучається порядку 35–38% іонів Cu^{2+} (Рис.11).

Ізотерма сорбції іонів Cu^{2+} у межах концентрацій від 0.01 до 0.1 моль/л носить майже прямолінійний характер. Максимальна величина сорбції на клиноптилоліті Z-0 досягає 0.09 мг-екв/г. На клиноптилоліті, обробленому хлоридною кислотою (Z-H), сорбція іонів Cu^{2+} відбувається значно краще, ніж на природному клиноптилоліті (Z-0): 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 клиноптилоліту велика частина обмінних іонів Na^+ і Ca^{2+} були замінені катіонами H^+ , при сорбції іонів Cu^{2+} на водневих формах вони обмінюється як на іони H^+ (рН розчину зменшується від 4.97 до 2.69) так і на інші обмінні іони (про це свідчить їх виявлення у розчині після сорбції). Тобто, при обробці хлоридною кислотою відбувається деалюмінівання каркасу, але повний обмін обмінних катіонів на іони H^+ не відбувається. Це підтверджується і результатами SEM-EDX досліджень.

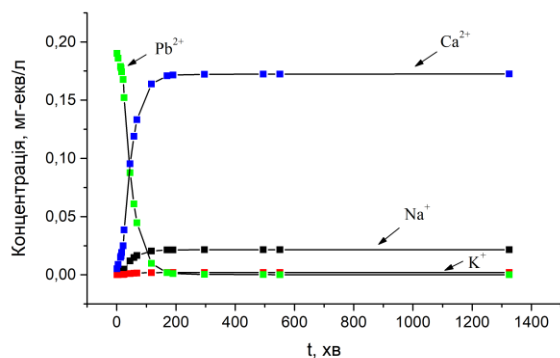


Рис.12. Кінетичні криві при обміні Pb^{2+} на природному клиноптилоліті (Z-0)

При сорбції іонів Pb^{2+} найбільшу частку серед обмінних іонів складають іони Ca^{2+} (Рис.12). Іони Ca^{2+} у структурі клиноптилоліту займають обмінні позиції у порожнинах C2 (поблизу перетину десяти- і восьмичленних кілець). Аналогічні позиції у низькокремнієвих клиноптилолітах займають й іони Pb^{2+} , Cd^{2+} та деякі інші. Цим пояснюється переважання обмінного іону Ca^{2+} при сорбції важких металів. Аналогічні закономірності досліджені для іонів Cu^{2+} .

Найбільше Ca^{2+} виділяється у розчин і при обробці природного клиноптилоліту хлоридом амонію. Отже, природний клиноптилоліт Z-0 може бути використаний для зниження концентрації зазначених іонів у водах. Проте, оскільки при використанні природного клиноптилоліту, в результаті обміну підвищується вміст Ca^{2+} (твердість води зростає), для випадків, коли підвищений вміст Ca^{2+} небажаний (вода для парогенераторів, для харчової промисловості тощо) краще застосовувати модифіковані форми.

При невисоких концентраціях іонів ВМ у вихідному розчині, під час сорбції можливе зниження концентрації до рівня ГДК, навіть на природному клиноптилоліті Z-0 (Рис.13). Так, при початковій концентрації 10 мг/л для іонів Cu^{2+} зниження до рівня ГДК можливе за 5 годин контакту клиноптилоліту з розчином, для Pb^{2+} на Z-0 при початковій концентрації 48 мг/л за 3.5 годин. Можливість зниження концентрації нижче рівня ГДК досліджена і для іонів Cd^{2+} та NH_4^+ .

Серед модифікованих форм клиноптилоліту найкращими сорбційними властивостями по відношенню до Cu^{2+} володіє форма Z-Na, з максимальною сорбцією 2.57 мг/г сорбенту початкова концентрація 250 мг/л (Рис.14). Серед природних клиноптилолітів найкращі сорбційні властивості по відношенню до іонів Cu^{2+} виявив клиноптилоліт походженням з Белгії (максимальна сорбція 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

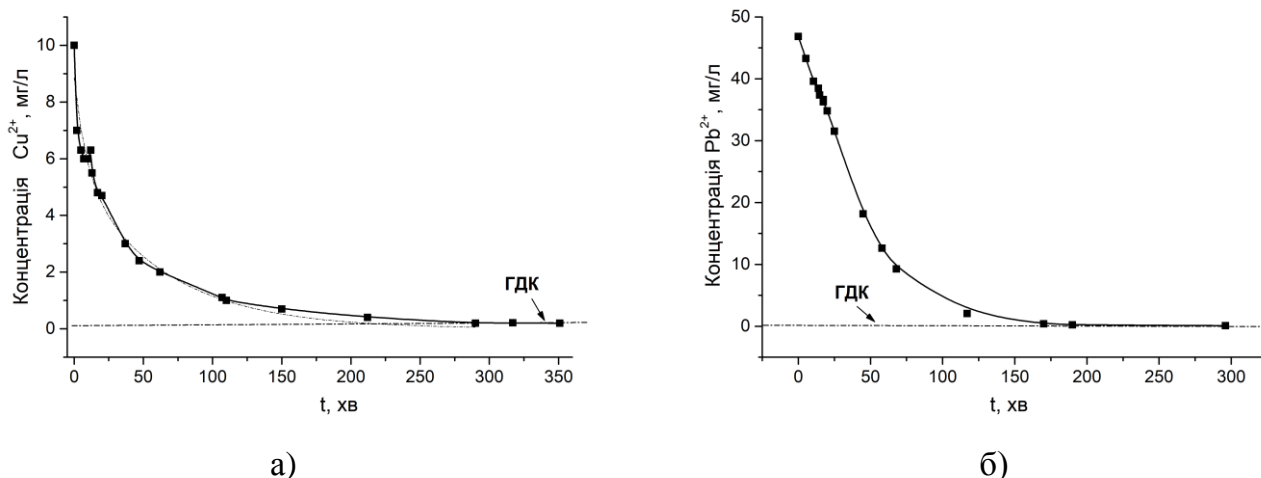


Рис.13. Кінетична крива зміни концентрації іонів Cu^{2+} (а) та Pb^{2+} (б) в розчині під час іонного обміну на цеоліті Z-0 (Співвідношення клиноптилоліт:розчин =1:20)

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 Cu^{2+} , для бельгійського – 87%, а для угорського – 72%.

Модифікація природного клиноптилоліту Z-0 призводить до зростання сорбційних властивостей по відношенню до іонів Pb^{2+} (Рис.15). Найкращі сорбційні властивості проявляє Z-Na форма, для якої величина сорбції зростає на 35% у порівнянні з Z-0.

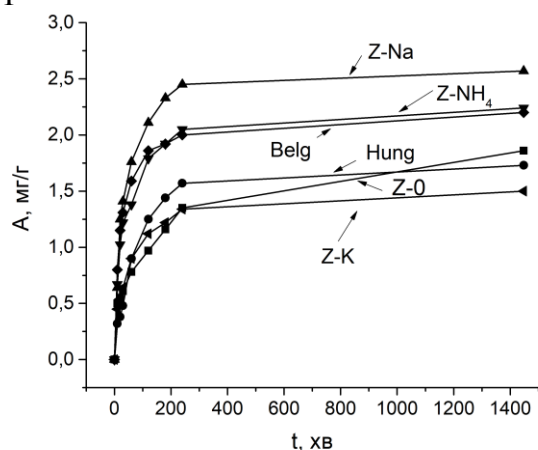


Рис.14. Сорбція іонів Cu^{2+} на модифікованих формах клиноптилоліту та природних клиноптилолітах різних країн (Belg–бельгійський, Hung–угорський клиноптилоліт (родовище MAD))

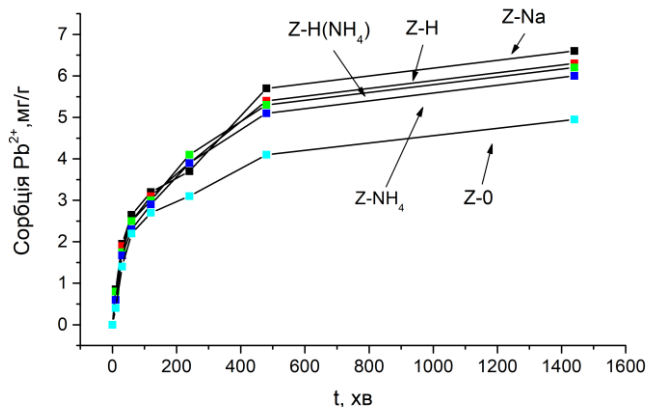


Рис.15. Кінетика сорбції іонів Pb^{2+} на природному клиноптилоліті та його модифікованих формах ($C_{\text{вих}} = 337 \text{ мг/л}$)

Термодинамічні розрахунки можливості самовільного перебігу реакції (1) свідчать, що для іонів Cd^{2+} реакція може протікати зі зменшенням енергії Гіббса ($\Delta G < 0$) тільки при $n=5-6$, у інших випадках $\Delta G > 0$. Для іонів Pb^{2+} – реакція можлива при $n=4-6$. Для іонів Cu^{2+} аналогічна реакція протікає самовільно при всіх значеннях n .



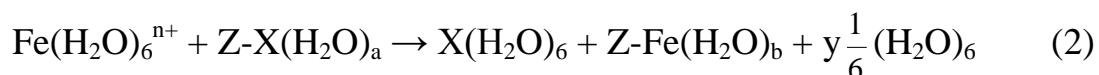
де $Z\text{-Na}$ – натрієва форма клиноптилоліту, Me^{2+} – іон металу.

Однією з проблем побутового та промислового використання вод є підвищений вміст іонів Феруму. Дослідження процесів їх сорбції вказує, що при контакті з клиноптилолітом відбувається зниження концентрації як Fe^{2+} , так і Fe^{3+} , у розчин виділяються іони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} та K^{+} . Найбільше серед обмінних іонів – Ca^{2+} . 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.

Для моделювання процесу сорбції було обрано фрагмент великої порожнини, із локалізацією атома Алюмінію у положенні T1, так як згідно літературних даних, 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. Максимальна кількість молекул H_2O через геометричні обмеження, обумовлені самою коміркою, була рівна чотирьом для першої сольватної оболонки. Також, було розглянуто варіант із трьома молекулами H_2O , що також реалізує координаційне число металу рівне шести, за рахунок координації на кисень цеолітного каркасу. Іони металів не зв'язаних з клиноптилолітом розглядались у вигляді гексагідратів. Молекули води, які можуть додатково сорбуватися або, навпаки, виділятися у процесі іонного обміну розглядалась у вигляді $(\text{H}_2\text{O})_6$, оскільки, за звичайних умов у рідкому стані вода має кластерну структуру. Розрахунки проводили для обмінної реакції 2.



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

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+})).

Розраховані значення зміни енергії Гіббса реакції іонного обміну вказують, що у випадку обмінних іонів Na^{+} іонний обмін можливий як у випадку Fe^{2+} , так і у випадку Fe^{3+} . У випадку обміну з катіонами Ca^{2+} , 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+} .

У *п'ятому розділі* представлені результати досліджень процесів, що відбуваються при внесенні клиноптилоліту у ґрунт.

При внесенні клиноптилоліту у ґрунт забруднений іонами Cu^{2+} (початкова концентрація Cu^{2+} в ґрунті (ацетатно-амонійна витяжка) складала 151 мг/кг, $\text{pH}=3.7$, вміст доданого клиноптилоліту 10%) відбувається пониження вмісту Cu^{2+} у ґрунті.

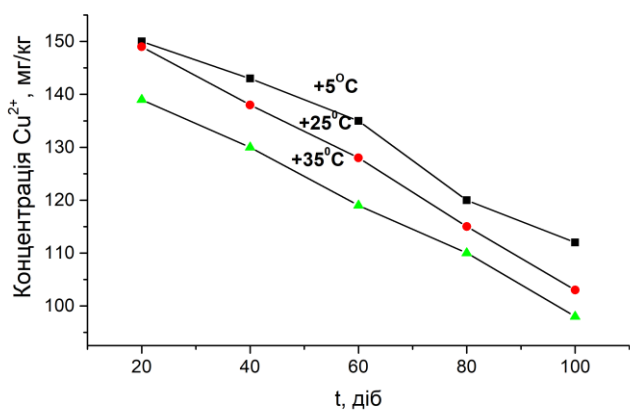


Рис.16 Залежність зміни концентрації іонів Cu^{2+} від температури

За 60 діб контакту концентрація іонів Cu^{2+} 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 для зниження актуальної кислотності кислих ґрунтів. Зниження концентрації іонів Cu^{2+} залежить від температури проведення дослідів (Рис.16). Даний факт свідчить про те, що зниження концентрації проходить по іонообмінному механізму, оскільки саме швидкість іонного обміну зростає при підвищенні температури.

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 Cu^{2+}), а саме вплив клиноптилоліту на транслокацію іонів Cu^{2+} у рослини, які вирощені на забруднених ґрунтах. Для дослідження ґрунт було розділено на 7 частин по 200 г. Досліджувана рослина – цибуля ріпчаста. Концентрація внесеного Cu^{2+} складала 400 мг/кг, кількість доданого клиноптилоліту від 0 до 10%

Після вирощування цибулі (час культивування 60 діб) було проведено визначення вмісту іонів Cu^{2+} у ґрунті та в рослинній продукції. Результати відображені на Рис.17–19.

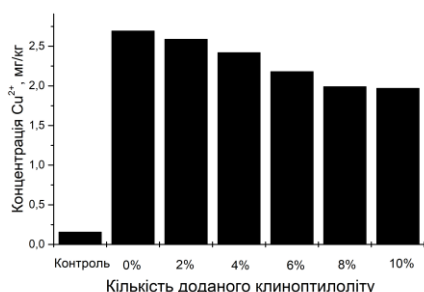


Рис.17. Концентрація іонів Cu^{2+} у водній витяжці

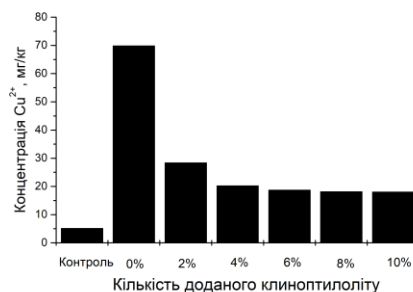


Рис.18. Концентрація іонів Cu^{2+} у ацетатно-амонійній витяжці

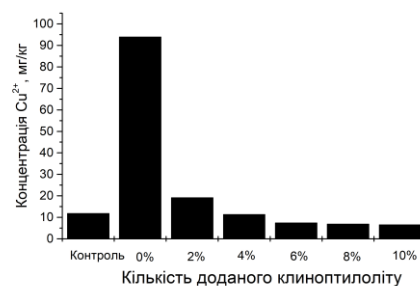


Рис.19. Концентрація іонів Cu^{2+} в рослинах

Вміст іонів Cu^{2+} у водній витяжці штучно забруднених ґрунтів коливається в межах від 2.69 до 1.98 мг/кг ґрунту (Рис.17) і 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.18), яка відображає потенційно рухомі форми іонів Cu^{2+} , відбувається поступове зменшення концентрації Cu^{2+} при збільшенні вмісту клиноптилоліту в ґрунті. При цьому різке зменшення концентрації іонів Cu^{2+} спостерігається вже при додаванні до ґрунту 2–4% клиноптилоліту. Подальше збільшення вмісту клиноптилоліту (до 6% і більше)

істотно на концентрацію Cu^{2+} не впливає. Так, відносне пониження вмісту Cu^{2+} складає в пробі 3 – 59%, у пробі 4 – 71%, у пробі 5 – 73%, у пробах 6, 7 – 74%.

Концентрація іонів Cu^{2+} в рослинній продукції також зменшується при збільшенні вмісту клиноптилоліту в ґрунті (Рис.19). Слід відмітити, що вже у 4-ій пробі, де вміст клиноптилоліту складає 4%, концентрація іонів Cu^{2+} є меншою, ніж у пробі без забруднення іонами Cu^{2+} . Відносне пониження концентрації Cu^{2+} 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 Cu^{2+} з ґрунту в рослини, суттєво зменшуючи її.

Транслокаційний коефіцієнт зменшується з 23.48% (при відсутності клиноптилоліту в пробі) до 1.63% (при його вмісті 10%). При вмісті клиноптилоліту 4% досягається така ж величина транслокації, як і у незабрудненому ґрунті.

Дослідження внесення клиноптилоліту проведені для іонів Pb^{2+} та Cd^{2+} також підтверджують зниження концентрації металу у ґрунті та коефіцієнту транслокації.

Як правило, у ґрунтах містяться декілька різних металів, тому наступний етап роботи полягав у дослідженні штучно забруднених ґрунтів іонами Cu^{2+} та Cd^{2+} при однакових вихідних концентраціях у ґрунті (0.1 моль/кг ґрунту, не враховуючи, фоновий вміст). Вміст клиноптилоліту складав від 0 до 12%.

При внесенні клиноптилоліту відбувається пониження як валового вмісту Cu^{2+} , так і його рухомих (водна витяжка) та потенційно рухомих форм (ацетатно-амонійна витяжка). Пониження концентрації іонів Cu^{2+} у водній витяжці складає 41%, а концентрація його потенційно рухомих форм зменшується на 45%. Валовий вміст іонів Cu^{2+} також понижується на 13%.

Відносне пониження концентрації іонів Cd^{2+} у всіх випадках є нижчим за пониження концентрації іонів Cu^{2+} . Але, оскільки, пониження концентрації відбувається за іонообмінним механізмом, більш повну картину відображає пониження концентрації, яка представлена у «молях» чи «мг-еквівалентах».

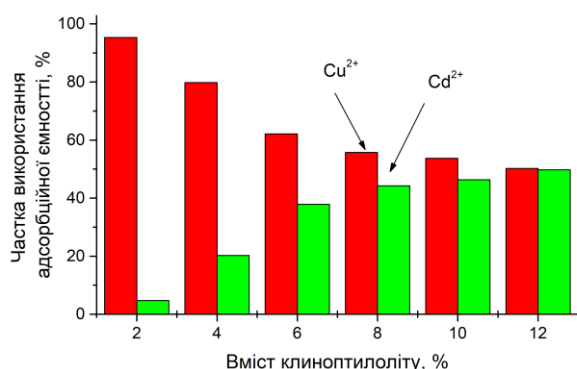


Рис.20. Залежність частки використання адсорбційної ємності від вмісту клиноптилоліту у ґрунті

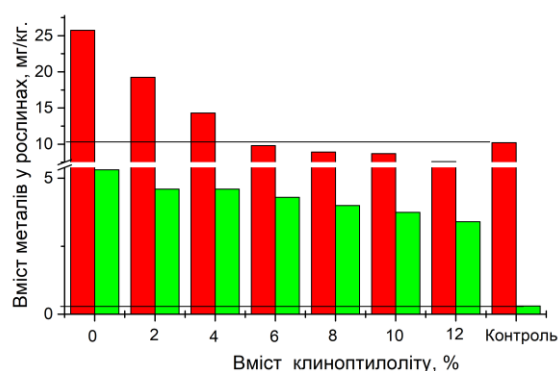


Рис.21. Вміст іонів важких металів у рослинах при проростанні у забрудненому ґрунті (досліджувана рослина Овес (Avena))

Як видно з Рис.20 сорбція іонів Cu^{2+} при всіх вмістах клиноптилоліту майже не змінюється і становить близько 0.011 ммоль/г сорбенту. Сорбція іонів Cd^{2+} при малих вмістах клиноптилоліту значно менша за сорбцію іонів Cu^{2+} . Для проби з вмістом клиноптилоліту 2% величина сорбції з Cd^{2+} менша за величину сорбції Cu^{2+} .

у 10 разів. При підвищенні вмісту клиноптилоліту у ґрунті величина сорбції іонів Cd^{2+} зростає і при вмісті 12% практично досягає сорбції іонів Cu^{2+} .

Низьке значення величини сорбції Cd^{2+} пояснюється малою рухливістю даного іону у ґрунті, тобто при низькому вмісті клиноптилоліту лімітуючим фактором буде «доставка» іону Cd^{2+} до місця іонного обміну.

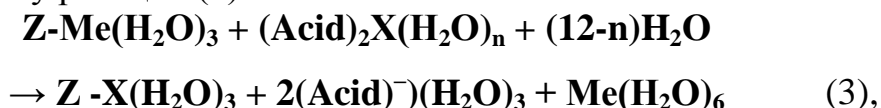
При проростанні на штучно забрудненому ґрунті (без додавання клиноптилоліту) вміст іонів Cu^{2+} та Cd^{2+} у рослинах складає 26.3 та 5.3 мг/кг сухої біомаси відповідно. Цей показник для Cu^{2+} у 2.5 разів перевищує значення у контрольному досліді, а для Cd^{2+} більше, ніж у 100 разів, що можна пояснити значно нижчим вмістом Cd^{2+} у природному ґрунті.

Збільшення вмісту клиноптилоліту призводить до пониження вмісту іонів Cu^{2+} та Cd^{2+} у рослинах (Рис.21). Досягти вмісту іонів Cu^{2+} на рівні контрольного зразку вдається при додаванні 6% клиноптилоліту. Для Cd^{2+} хоч і відбувається пониження вмісту, досягти значення контрольного досліді не вдається навіть при максимальному вмісті клиноптилоліту. Слід відмітити низьку транслокацію іонів Cd^{2+} у рослини (вміст у ґрунті 1112.2 мг/кг, а у рослинах 5.3 мг/кг). Це можна пояснити малою рухливістю іонів Cd^{2+} у ґрунті, ліофільністю іонів Cd^{2+} , а отже і поганою засвоюваністю рослинами.

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. 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.

При термодинамічних розрахунках початкові структури досліджених саліцилатів та галатів металів були обрані на основі рентгеноструктурних досліджень обраних металів та заміщених кислот. Cu та Pb – шести координовані, а Cd – семи координований у випадку саліцилової кислоти, і всі шести координовані у випадку галової кислоти. Фрагмент клиноптилоліту моделювався з атомом Алюмінію у положенні Т1. В якості протикатіонів було використано катіони лужних та лужноземельних металів. Для врахування гідратації, додавали три молекули води.

Після повної оптимізації всіх комплексів металів з саліциловою та галовою кислотами, та фрагменту клиноптилоліту з відповідними обмінними катіонами розглянуто обмінну реакцію (3):



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

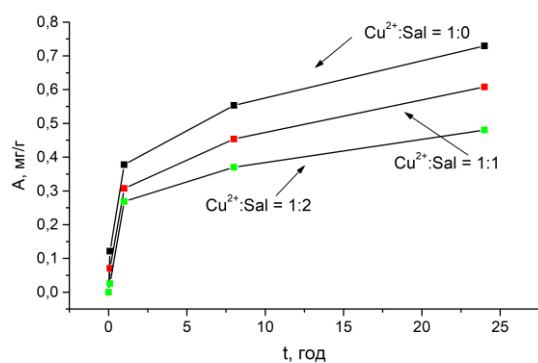
Розрахунки зміни енергії Гіббса реакції (3), вказують на можливість самовільного перебігу реакції (Табл.5) показали, що реакція обміну (3) може відбуватися самовільно для всіх металів ($\Delta G < 0$), крім того вона можлива як при

однорядних обмінних катіонах, так і при дворядних. Тобто, реакція обміну протікає самовільно незалежно від типу обмінного іону клиноптилоліту, оскільки обмінними іонами у клиноптилоліті можуть бути тільки іони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} та Mg^{2+} .

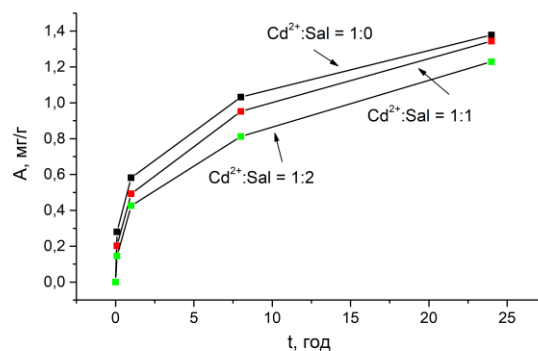
Таблиця 5. Зміни енергії Гіббса для реакції обміну (3)

ΔG , ккал/моль				
Саліцилова кислота				
Іон ВМ	Обмінний Na^+	Обмінний K^+	Обмінний Ca^{2+}	Обмінний Mg^{2+}
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

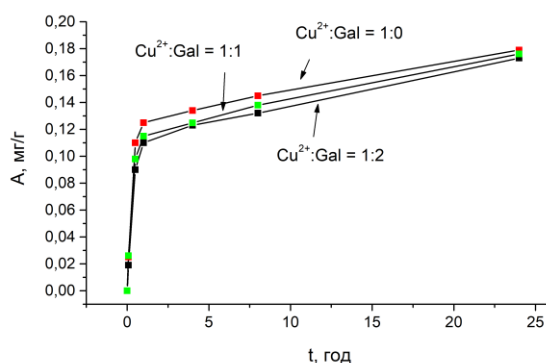
Слід відзначити, що у випадку дворядних обмінних іонів чисельне значення зміни енергії Гіббса для обмінної реакції (3) є на порядок більшим у порівнянні з однорядними. Це дає можливість сподіватися, що при внесенні клиноптилоліту у ґрунт, аналогічний обмін буде проходити і між комплексами іонів ВМ з фульвокислотами та клиноптилолітом.



а)



б)



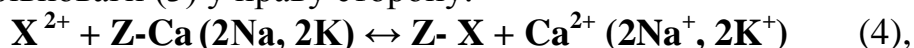
в)

Рис. 22. Кінетика сорбції іонів Cu^{2+} (а), Cd^{2+} (б) при контакті з клиноптилолітом у присутності саліцилової к-ти, Cu^{2+} (в) – галової кислоти

Менший вплив саліцилової кислоти на процес сорбції іонів Cd^{2+} у порівнянні з іонами Cu^{2+} можна пояснити, меншою стійкістю комплексів Cd з саліциловою кислотою згідно рядів Ірвінга-Вільямса. Галова кислота має менший вплив на сорбцію іонів металів у порівнянні з саліциловою, що пов'язано зі стійкістю її комплексів (Рис.22).

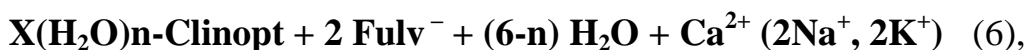
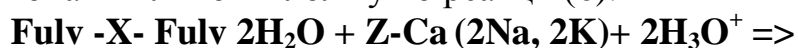
Враховуючи, що реакція іонного обміну між іонами важких металів та обмінними іонами клиноптилоліту також протікає самовільно, можна припустити: зниження концентрації важких металів у ґрунті може відбуватися за двома механізмами.

Перший – іонообмінна сорбція іону Me^{2+} з порового розчину (4), що призводить до заміщення рівноваги (3) у праву сторону:



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 (6).



де X – іон Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fulv^- – аніон фульвокислоти, $n=2$.

Для вивчення впливу штучного органо-мінерального добрива на основі Сокирницького клиноптилоліту проведені польові дослідження. Склад органо-мінерального добрива: 70% – Сокирницький клиноптилоліт, 20% – нітроаммофоска, 10% – курячий послід (перегній). 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. Добриво виявило позитивний вплив на урожайність пшениці (збільшення урожайності 12.8 ц/га). Крім того, зростав вміст сирої клейковини (6.3% порівняно з контролем). Використання добрива при вирощуванні картоплі, показало позитивний вплив на багато важливих характеристик рослин (площа листків, середня вага бульби тощо). Внесення запропонованого добрива забезпечило урожайність 244 ц/га (приріст 8.1 ц/га до контролю). 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, NH_4Cl) 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 $C12/m1$, $a=17.595$, $b=17.593$, $c=7.415$ Å, $\beta=117.01^\circ$, $V=2044.95$ Å³). 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 галлової 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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ ВИКЛАДЕНО У ПУБЛІКАЦІЯХ:

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). *Екотехнологии 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.**, 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. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез.*

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.*

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. *Особистий внесок здобувача: участь у*

проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез.

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.*

21. Гомонай В.І., **Мільович С.С.**, Голуб Н.П., Секереш К.Ю. Застосування клиноптилоліту в охороні довкілля. *Прикладная физическая химия*: тезиси 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.*

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.*

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.*

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.*

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 - Uzliisia, Ukraine. Lviv 2006. Proceeding, P.248–249. *Особистий внесок здобувача: участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів та участь у їх обговоренні, підготовка тез.*

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.*

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.

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.

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.

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.

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.

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.

33. **Milyovich S.S.**, Gomonaj V.I., Pavlyuk V.V., Stercho I.P., Barchiy I.E. Crystal structure of clinoptilolite $1.4(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \cdot (\text{Ca},\text{Mg})\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x28\text{SiO}_2 \cdot x22\text{H}_2\text{O}$. *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.

АНОТАЦІЯ

Мільович С.С. Клиноптилоліт Сокирницького родовища: модифікація, властивості, оптимізація параметрів, практичне використання. – 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», Ужгород, 2020.

Дисертаційну роботу присвячено встановленню елементного складу Сокирницького клиноптилоліту сучасними фізико-хімічними методами досліджень, 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. Методом порошку розраховано кристалохімічні параметри ґратки природного клиноптилоліту Сокирницького родовища: моноклінна сингонія, просторова група $C 1 2/m 1$, $a=17.595$, $b=17.593$, $c=7.415 \text{ \AA}$, $\beta=117.01^\circ$, $V=2044.95 \text{ \AA}^3$). Показано, що модифікація клиноптилоліту призводить до зростання об'єму елементарної комірки, а обробка розчинами модифікаторів (HCl , NaCl , NH_4Cl) не забезпечує повної заміни обмінних іонів клиноптилоліту. Досліджено, що домінантним обмінним іоном клиноптилоліту є Ca^{2+} , на який обмінюється ~80% іонів важких металів (ВМ) – Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} . Термодинамічними розрахунками підтверджена можливість самовільного протікання іонного обміну іонів ВМ на клиноптилоліті, і показано, що при сорбції іонів Феруму у випадку однозарядних обмінних іонів, іонний обмін можливий для Fe^{2+} і Fe^{3+} , а у випадку двозарядних тільки Fe^{3+} . Доведено термодинамічну та експериментальну можливість іонообмінної сорбції іонів важких металів з ґрунту (при моделюванні фульвокислот за допомогою саліцилової та галлової кислот), на основі чого запропоновано механізми зниження концентрації іонів ВМ у ґрунтах. Показано можливість зниження концентрації іонів ВМ при внесенні клиноптилоліту у ґрунт та підвищення рН ґрунту. Встановлено 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 картоплі та пшениці.

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

АННОТАЦИЯ

Мильович С.С. Клиноптилолит Сокирницкого месторождения: модификация, свойства, оптимизация параметров, практическое использование. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.01. – неорганическая химия. – Государственное высшее учебное заведение «Ужгородский национальный университет», Ужгород, 2020.

Диссертационная работа посвящена определению элементного состава Сокирницкого клиноптилолита современными физико-химическими методами исследований, химический состав которого соответствует формуле $1.4(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \times (\text{Ca},\text{Mg})\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 28\text{SiO}_2 \times 22\text{H}_2\text{O}$, соотношение Si / Al – 4.7. Методом порошка рассчитано кристаллохимические параметры решетки природного клиноптилолита Сокирницкого месторождения: моноклинная сингония,

пространственная группа $C 1 2 / m 1$, $a = 17.595$, $b = 17.593$, $c = 7.415 \text{ \AA}$, $\beta = 117.010$, $V = 2044.95 \text{ \AA}^3$). Показано, что модификация клиноптилолита приводит к росту объема элементарной ячейки, а обработка растворами модификаторов (HCl, NaCl, NH_4Cl) не обеспечивает полной замены обменных ионов клиноптилолита. Доказано, что доминантным обменным ионом клиноптилолита является Ca^{2+} , на который обменивается $\sim 80\%$ ионов тяжелых металлов (ТМ) – Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} . Термодинамическими расчетами подтверждена возможность самопроизвольного протекания ионного обмена ионов ТМ на клиноптилолите, и показано, что при сорбции ионов железа в случае однозарядных обменных ионов, ионный обмен возможен для Fe^{2+} и Fe^{3+} , а в случае двухзарядных – только Fe^{3+} . Доказано термодинамическую и экспериментальную возможность ионообменной сорбции ионов тяжелых металлов из почвы (при моделировании фульвокислот с помощью салициловой и галловой кислот), на основе чего предложены механизмы снижения концентрации ионов ТМ в почвах. Показана возможность снижения концентрации ионов ТМ при внесении клиноптилолита в почву и повышение pH почвы. Установлено снижение транслокации ионов ТМ из почвы в растения при внесении клиноптилолита Сокирницкого месторождения. Предложено органо-минеральное удобрение на основе клиноптилолита, которое положительно влияет на урожайность и качество картофеля и пшеницы.

Ключевые слова: клиноптилолит, модифицированные формы, кристаллическая структура, химический состав, ионный обмен, тяжелые металлы, термодинамические расчеты.

SUMMARY

Milyovich S.S. Clinoptilolite of Sokyrnytsya deposit: modification, properties, optimization of parameters, practical use. – Manuscript.

Thesis for obtaining a scientific degree of a Candidate of Chemical Sciences. Specialty 02.00.01 – inorganic chemistry. – State higher educational establishment «Uzhgorod national university», Uzhgorod, 2020.

The manuscript is devoted to the determination of the elemental composition of Sokyrnytsya deposit clinoptilolite 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. The crystal chemical parameters of the lattice for the natural clinoptilolite (deposit of Sokyrnytsya) were calculated using the powder method: monoclinic syngony, space group $C 1 2 / m 1$, $a = 17.595$, $b = 17.593$, $c = 7.415 \text{ \AA}$, $\beta = 117.010$, $V = 2044.95 \text{ \AA}^3$). Modification of clinoptilolite leads to an increase in the unit cell volume was shown. Treatment with modifier solutions (HCl, NaCl, NH_4Cl) does not provide a complete replacement of the clinoptilolite exchange ions. The dominant exchange ion of clinoptilolite is Ca^{2+} , which exchanges $\sim 80\%$ of heavy metal ions (HM) - Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} was proved. Thermodynamic calculations the possibility of spontaneous ion exchange of HM ions on clinoptilolite was confirmed. During the sorption of iron ions in the case of singly charged exchange ions, ion exchange is possible for Fe^{2+} and Fe^{3+} , and in the case of doubly charged - only Fe^{3+} .

was shown. The thermodynamic and experimental possibility of ion-exchange sorption of heavy metal ions from soil has been proved (when modeling fulvic acids using salicylic and gallic acids), on the basis of which mechanisms for reducing the concentration of HM ions in soils are proposed. The possibility of reducing the concentration of HM ions when clinoptilolite is introduced into the soil and increasing the pH of the soil was shown. The decrease in the translocation of HM ions from soil to plants has been proven when clinoptilolite of the Sokyrnytsya deposit was introduced. Organomineral fertilizer based on clinoptilolite, which positively affects the yield and quality of potatoes and wheat, was proposed.

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