

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.02.116>
УДК 541.183:546.36

Б.Г. Шабалін, д-р геол. наук, зав. відділу

Державна установа "Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України"
03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34-а

E-mail: b_shabalin@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-6425-5999>

К.К. Ярошенко, канд. техн. наук, старш. наук. співроб.

Державна установа "Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України"
03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34-а

Інститут геологічних наук Національної академії наук України

01054, м. Київ, Україна, вул. О. Гончара, 55-б

E-mail: igns.yaroshenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-7180-4642>

Н.Б. Міцюк, мол. наук. співроб.

Державна установа "Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України"
03142, м. Київ, Україна, просп. Акад. Палладіна, 34-а

E-mail: nmitsiuk@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-3875-007X>

СКЛАД ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ І ІОНООБМІННОГО КОМПЛЕКСУ КИСЛОТНО- І ЛУЖНОМОДИФІКОВАНИХ ПРИРОДНИХ ЦЕОЛІТІВ СОКИРНИЦЬКОГО РОДОВИЩА

Природні цеоліти є багатими та недорогими ресурсами, які є кристалічними гідратованими алюмосилікатами з каркасною структурою, що містять пори і канали, зайняті водою, лужними та лужноземельними катіонами. Завдяки високій катіонообмінній здатності, а також властивостям молекулярного сита, в останні десятиліття природні цеоліти широко використовують як адсорбенти в процесах розділення і очищення. Модифікація природних цеолітів дає змогу досягти вищої адсорбційної здатності щодо забруднювачів довкілля, зокрема для очищення від радіонуклідів із низькоактивних рідких радіоактивних відходів. Наведені результати отримано під час вивчення хімічного складу структурних елементів і іонообмінного комплексу природного і кислотного- та лужномодифікованих цеолітів Сокирницького родовища, основним породоутворювальним мінералом яких є кліноптилоліт. Кислотна модифікація 5,5 М розчином HCl тривала 2 год. у режимі кипіння зі зворотним холодильником, співвідношення фаз твердої до рідкої — 1 : 2, лужна — з використанням 1,4 М розчину NaOH, час обробки — 2,75 год. за режимом і співвідношенням фаз, аналогічним кислотній модифікації. За складом іонообмінного комплексу природний цеоліт належить до калій-кальцій-натрієвих ($K > Ca > Na$) кліноптилолітів. Порівняно з природним у процесі його кислотної і лужної модифікації відбувається перерозподіл обмінних катіонів і змінюється вміст структурних катіонів у ґратці кліноптилоліту: у лужномодифікованому цеоліті стає більше обмінних катіонів Na і Ca, і менше K і структурних катіонів Al, у кислотномодифікованому — менше обмінних катіонів Na, Mg, Ca, K, а цеоліт протоіонізується дуже слабо з одночасним зменшенням вмісту Fe та Al і збільшенням відносної кількості Si у ґратці. Відношення Si / Al збільшується в ряду: цеоліт природний → цеоліт лужномодифікований → цеоліт кислотномодифікований. Питома поверхня модифікованих, порівняно з природним, збільшується, максимальна — у кислотномодифікованого. Текстульні особливості разом із мінеральним складом досліджуваних зразків свідчать, що природні і кислотного- та лужномодифіковані цеоліти Сокирницького родовища є потенційно придатною сировиною для очищення низькоактивних рідких радіоактивних відходів від радіонуклідів.

Ключові слова: порошкоподібний природний і модифікований цеоліти, кліноптилоліт, мінеральний склад, обмінні катіони.

Цитування: Шабалін Б.Г., Ярошенко К.К., Міцюк Н.Б. Склад хімічних елементів і іонообмінного комплексу кислотного- і лужномодифікованих природних цеолітів Сокирницького родовища. *Мінерал. журн.* 2023. 45, № 2. С. 116—123. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.45.02.116>

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2023. Стаття опублікована на умовах відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>)

Вступ. Цеоліти мають високу сорбційну здатність, зумовлену їхньою великою іонообмінною ємністю, яка залежить від кількості та характеру катіонів, що знаходяться у проміжках між тетраедрами і компенсують негативні заряди алюмокисневих тетраедрів у каркасах цеолітів [9]. Катіони, разом з їхніми гідратними оболонками, визначають геометрію порожнин у каркасах цеолітів та архітектуру каркасів, що складаються з різних структурних одиниць, а також структуру цих одиниць. Специфічність і ємність цеолітів до лужних і лужноземельних, важких і перехідних металів (зокрема радіонуклідів) визначено співвідношенням Si/Al (вміст Si завжди вищий за вміст Al) і вмістом у них іонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , які розміщуються в порожнинах кристалічної ґратки в гідратному оточенні і легко видаляються [6], а також особливостями порожнин і каналів, співвідношенням їх з розмірами обмінних іонів і селективністю обмінних центрів [3]. Розподіл каналісної системи за розмірами в каркасі цеоліту є суттєвим, коли йдеться про його сорбційні властивості [7]. Варто відзначити, що цеоліт широко використовували як абсорбент цезію і стронцію для пом'якшення згубних наслідків Чорнобильської катастрофи [1].

Найпоширенішими з природних є цеоліти, основним породоутворювальним мінералом яких є кліноптилоліт. До родовищ таких цеолітів в Україні належить Сокирницьке (Закарпаття) [4]. Склад кліноптилоліту може бути охарактеризований такою загальною формулою: $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_6[(\text{Si}, \text{Al})_{36}\text{O}_{72}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 20\text{—}24$). Вміст води в елементарній комірці кліноптилоліту змінюється від 20 до 24 молекул H_2O [16].

Для покращення сорбційних характеристик цеолітів застосовують різні методи модифікації [12]. Значну увагу в цих дослідженнях приділяють хімічній модифікації природних цеолітів розчинами кислот і лугів, насамперед завдяки порівнянній дешевизні потрібних реагентів і простоті обробки [11]. Хоча цеоліти добре відомі, інтерес до них не зменшується [12]. Окрім того, через універсальність цеолітів, кожен з них потребує індивідуального дослідження. Для повнішого уявлення про хімічні зміни цеолітів, підданих обробці, необхідне дослідження складу

їхніх структурних елементів і іонообмінного комплексу.

Метою роботи є визначення складу структурних елементів і іонообмінного комплексу кислотно- і лужномодифікованих цеолітів Сокирницького родовища.

Матеріали і методи дослідження. Вихідні зразки цеоліту. Зразки туфової породи (цеолітів) відібрано на глибині 11—5 м (технологічний тип А, потужність 8,3—29,4 м) з видобувного кар'єру Сокирницького родовища, який розробляє ПрАТ "Закарпатнерудпром". Основні характеристики дослідженого цеоліту відповідали ТУ У 08.1-00292540-001:2014 "Щебінь, пісок та борошно з природнього цеоліту Сокирницького родовища". Зі зразків відбирали фракцію з дисперсністю до 0,25 мм, яка призначена, за згаданими вище технічними умовами, для виробництва будівельних матеріалів (марка ПЦББ) і очищення контурної та ставкової води атомних реакторів (ПЦА). Фракцію промивали дистильованою водою від залишків пилоподібної фракції з періодичним перемішуванням до повної прозорості відмивної води. Залишок відділяли та висушували до повітряно-сухого стану в ексікаторі.

Кислотна і лужна модифікація цеолітів. Модифікацію виконано так:

1. Кислотна модифікація: реагент — 5,5 моль/дм³ HCl , час обробки — 2 год. у режимі кипіння зі зворотним холодильником, співвідношення фаз твердої до рідкої — 1 : 2. Зразки промивали дистильованою водою до негативної реакції на іони Cl^- і залишали у повітряно-сухому стані в ексікаторі.

2. Лужна модифікація: концентрація NaOH — 1,4 моль/дм³, час активації — 2,75 год. у режимі кипіння зі зворотним холодильником, співвідношення фаз твердої до рідкої — 1 : 2. Зразки промивали дистильованою водою і залишали у повітряно-сухому стані в ексікаторі.

Результати діагностики зразків методами рентгенофазового і термічного аналізів, інфрачервоної спектроскопії, їхні сорбційні властивості щодо радіонуклідів ^{90}Sr і ^{137}Cs з модельних розчинів радіаційно-забруднених вод АЕС наведено в роботі [5].

Сканувальна електронна мікроскопія (СЕМ) і електронно-дисперсійні спектри

Рис. 1. Схема деалюмінівання каркасу кліноптилоліту [14]

Fig. 1. Scheme of dealumination of the clinoptilolite framework [14]

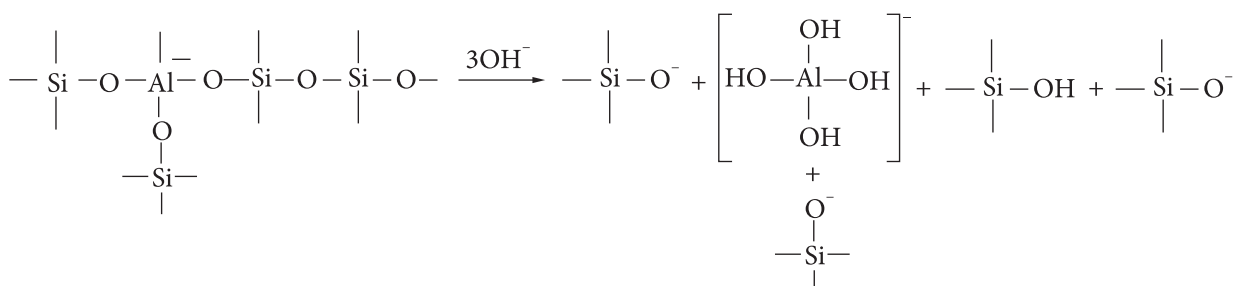
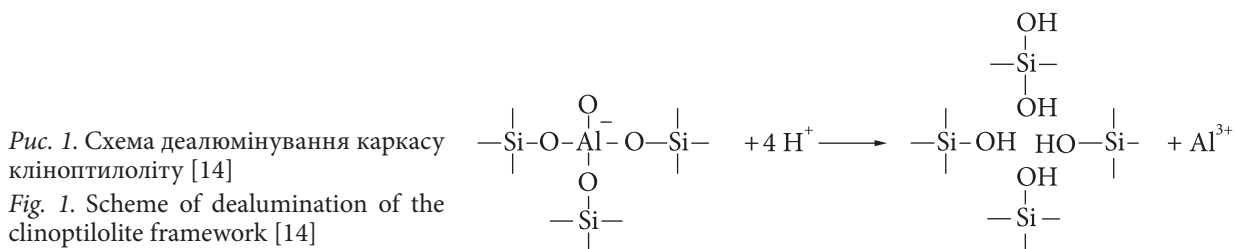


Рис. 2. Схема розриву зв'язків –Si–O–Si й –Si–O–Al кремнійоксигенового каркасу кліноптилоліту [14]

Fig. 2. Scheme of breaking of –Si–O–Si and –Si–O–Al bonds of the clinoptilolite silicon-oxygen framework [14]

(ЕДС). Дослідження виконано на растровому електронному мікроскопі JSM-6700F, обладнаному енергодисперсійною системою для мікроаналізу JED-2300 (JEOL, Японія), за прискорювальної напруги 15 kV, струму зонда 6×10^{-10} А і діаметрі зонда 1–2 мкм. Як еталони використано чисті метали, мінерали, оксиди і фториди.

Питома поверхня (метод BET). Питому поверхню ($S_{\text{пит}}$) відмулених дрібних фракцій цеолітів від води оцінено за допомогою методу BET (ГОСТ 23401-90) на приладі *Quantachrome Instruments*. Як стандарт використано кремнезем (силохром С-80) з питомою поверхнею $S_{\text{пит}} = 80$ м²/г, а газу адсорбату — аргон. Зразки просували за $T = 120$ °С упродовж 1 год. Припустима похибка вимірювання складає 5–10 %.

Результати та їх обговорення. Особливістю структур природних і модифікованих цеолітів (основний породоутворювальний мінерал — кліноптилоліт) є загальний для них ажурний алюмо-кремнійоксигеновий каркас із відкритою тривимірною структурою, яка містить тетраедри $[\text{SiO}_4]^{4-}$ і $[\text{AlO}_4]^{5-}$ й утворює систему порожнин і каналів розміром $(3\text{—}13) \cdot 10^{-10}$ м [10]. Оскільки каркас кліноптилоліту має негативний заряд, то місця в порах займають гідратовані іони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} та молекули координаційної води,

які можуть брати участь у іонообмінних процесах і бути частково або повністю заміщені (або видалені) шляхом іонного обміну й оборотно дегідратовані без руйнування каркасу цеоліту [9]. З обмінних катіонів у цеолітовому кліноптилоліті домінують Na^+ і K^+ [14].

Природні цеоліти легко піддаються модифікації шляхом іонного обміну (декатіонування) [17]. У результаті взаємодії з мінеральними кислотами водень обмінюється з периферичними іонами (К, Na, Ca, Mg) шляхом обмінної адсорбції. Взаємодія кристалів з розчинами кислот відбувається у дві стадії. На першій дія кислоти призводить до заміщення лужних катіонів Me^+ у групі $[\text{Al-O}_{4/2}]\text{Me}^+$ на H^+ або H_3O^+ . Завдяки великій реакційній здатності протона, іон H_3O^+ взаємодіє з одним із чотирьох зв'язків Al-O у алюмооксигенних тетраедрах, розриваючи її з утворенням гідроксильної групи. На другій стадії відбувається процес деалюмінівання, який є заміщенням Al^{3+} на 3H^+ з утворенням у деалюмінованому каркасі нейтральних структурних груп із чотирьох гідроксилів $-\text{SiOH}$ замість полярних груп $[\text{Al-O}_{4/2}]\text{Me}^+$ (рис. 1). Ці зміни, що виявляються у переході Al^{3+} з ґратки у розчин, як правило, не супроводжуються руйнуванням структури каркасу. Внаслідок цього

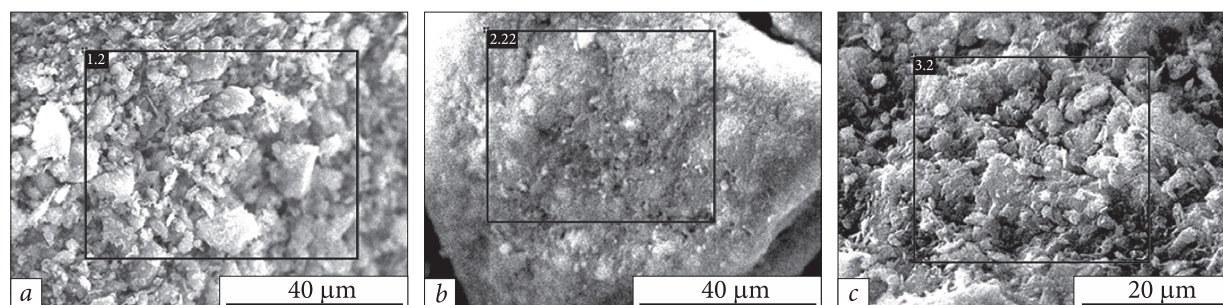


Рис. 3. СЕМ-зображення поверхні кліноптилолітів Сокирницького родовища: *a* — природний зразок; *b* — оброблений 1,4 М розчином NaOH; *c* — оброблений 5,5 М розчином HCl

Fig. 3. SEM image of the clinoptilolite surface: *a* — natural sample; *b* — treated with 1.4 M NaOH solution; *c* — treated with 5.5 M HCl solution

го деалюміновані цеоліти можуть залишатись кристалічними.

Дія лужних розчинів на цеоліти супроводжується їх переходом у Na форму з повним або частковим розчиненням і утворенням силікатів і алюмінатів натрію, в результаті чого кількість кислотних центрів зменшується, а основних — зростає [16]. Під дією розчину NaOH відбувається руйнування кремнекисневого каркасу кліноптилоліту по зв'язках $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$, $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-$, $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$ з утворенням низькополімерних алюмінієвих і силікатних аніонів (рис. 2). У сильно лужному середовищі, поряд із розчиненням кліноптилоліту, відбувається новоутворення кристалічного алюмосилікату.

Під час обробки кислотами або лугами природних цеолітів, велике значення має переважна адсорбція цеолітами певних катіонообмінних іонів. Причиною, що зумовлює селективність іонного обміну, є відмінність енергій притягання різних іонів цеолітом, що зумовлено величиною радіусів катіонообмінних іонів і їхніх зарядів. Останнє впливає із закону Кулона, якщо прийняти, що катіонообмінний іон безпосередньо взаємодіє з протилежно зарядженими потенціалотворювальними іонами, зафіксованими на цеоліті. Зі зменшенням радіусу повинна зростати енергія притягання, водночас необхідно брати до уваги, що катіонообмінні іони цеолітів перебувають у розчині у гідратованому стані, тобто оточені щільно зв'язаною з ними оболонкою з дипольних молекул води. Ряд, який відображає порядок і ступінь вилучення обмінних катіонів і структуроутворювальних катіонів має вигляд: $\text{Si} < \text{Al} \ll \text{K} <$

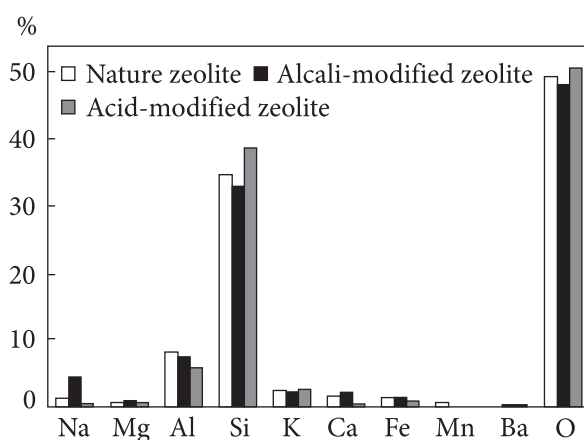
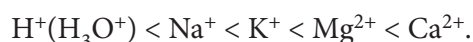


Рис. 4. Елементний склад кліноптилолітів Сокирницького родовища (дані ЕДС)

Fig. 4. Elemental composition of the clinoptilolite surface (EDS data)

$< \text{Ca} < \text{Na}$. Такий порядок відповідає зменшенню міцності зв'язків атомів і визначений властивостями іонів і кристалохімічними особливостями цеоліту.

Відомо, що в межах кожної основної підгрупи Періодичної системи елементів радіуси іонів зростають зі збільшенням атомної маси елемента. Зі зростанням радіусів іонів зменшується і ступінь їх гідратації. Відповідно до цього двовалентні іони адсорбуються переважно перед одновалентними, тривалентні — переважно перед двовалентними. Ряди селективності (переважної адсорбції на цеолітах) найважливіших у практиці модифікації цеолітів мають такий вигляд [13]:



На СЕМ-зображеннях природного цеоліту Сокирницького родовища (рис. 3) видно

Таблиця 1. Усереднений вміст основних елементів природного і модифікованих кліноптилолітів Сокирницького родовища (дані ЕДС)

Table 1. The average content of main elements of natural and modified clinoptilolites from the Sokyrnytske deposit (EDS data)

Цеоліт	Одиниця вимірювання	Елемент										Σ
		Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Mn	Ba	O	
Природний	мас. %	1,12	0,67	8,19	34,73	2,38	1,66	1,44	0,44	—	49,37	100
	атом. %	1,01	0,57	6,27	25,56	1,26	0,86	0,53	0,17	—	63,78	
Лужномодифікований	мас. %	4,43	0,70	7,64	33,03	2,32	2,12	1,40	—	0,18	48,17	100
	атом. %	3,99	0,60	5,86	24,34	1,23	1,10	0,52	—	0,03	62,33	
Кислотномодифікований	мас. %	0,31	0,49	6,08	38,70	2,44	0,27	0,78	—	0,16	50,77	100
	атом. %	0,28	0,41	4,60	28,15	1,27	0,14	0,28	—	0,02	64,84	

Таблиця 2. Усереднений хімічний склад основних оксидів природного і модифікованих кліноптилолітів Сокирницького родовища (дані ЕДС), % у сполуці

Table 2. The averaged chemical composition of main oxides of natural and modified clinoptilolites from the Sokyrnytske deposit (EDS data) % in compound

Цеоліт	Оксид								
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	FeO + Fe ₂ O ₃	MnO
Природний	1,51	1,11	15,47	74,30	2,87	2,32	—	1,85	0,57
Лужномодифікований	5,98	1,17	14,44	70,65	2,80	2,97	—	1,80	—
Кислотномодифікований	0,42	0,81	11,49	82,79	2,94	0,38	—	1,00	—

Таблиця 3. Відношення силіцію до алюмінію і частка атомів у обмінному катіонному комплексі кліноптилолітів

Table 3. The silicon : aluminum ratio and proportion of atoms in the exchangeable cation complex of clinoptilolites

Цеоліт	Si/Al	K/Σ	Na/Σ	Ca/Σ
Природний	4,24	0,46	0,22	0,32
Лужномодифікований	4,32	0,26	0,50	0,24
Кислотномодифікований	6,37	0,81	0,10	0,09

Примітка. Σ = K + Na + Ca.

Note. Σ = K + Na + Ca.

шорстку поверхню, яка визначає можливість його використання, наприклад як сорбенту для видалення з водних розчинів токсичних компонентів, зокрема завислих і колоїдних домішок. Фото поверхні цеоліту показує наявність у його структурі вхідних "вікон", пор і каналів. Зразки не мають помітних тріщин на поверхні частинок; вони складені з напівпрозорих досить великих за розмірами кристалів, ~250—300 нм, що мають пластинчасто-

Таблиця 4. Питомі поверхні природного і модифікованих кліноптилолітів Сокирницького родовища (дані BET)

Table 4. Specific surface area of natural and modified clinoptilolites from the Sokyrnytske deposit (BET data)

Цеоліт	Наважка, мг	Питома поверхня, м ² /г	Середнє значення питомої поверхні
Природний	40,6	10,8	11,9
	30,9	12,9	
Лужномодифікований	39,2	12,2	13,0
	38,8	13,8	
Кислотномодифікований	29,1	26,7	26,1
	51	25,4	

призматичну форму, характерну для низькокременистих кліноптилолітів.

Основу мінералу складають кисень, кремній та алюміній, наявна і незначна кількість лужних і лужноземельних металів та залізо (рис. 4, табл. 1 і 2).

Як видно з отриманих даних (рис. 4, табл. 1 і 2), відбувається перерозподіл обмінних катіонів і вмісту катіонів у ґратці мінералу.

Природний цеоліт належить до калій-кальцій-натрієвих ($K > Ca > Na$) кліноптилолітів. Лужномодифікований цеоліт — до натрій-кальцій-калієвих ($Na \gg Ca \approx K$), у ґратці яких вміст Na і Ca збільшується, а K і Al зменшується. Кислотномодифікований цеоліт належить до калій-натрій-кальцієвих ($K > Na > Ca$), кількість обмінних катіонів Na , Mg , Ca зменшується. Калій протоіонізується відносно слабо, також зменшується вміст Fe та Al у ґратці і збільшується відносна кількість Si . Співвідношення Si / Al збільшується у ряду: цеоліт природний (4,24) → цеоліт лужномодифікований (4,32) → цеоліт кислотномодифікований (6,37) (табл. 3). Тобто за умов кислої модифікації кліноптилоліт із низькокременистого перетворюється на висококременистий, що сприяє підвищенню його термічної стійкості [5]. Слід брати до уваги, що це співвідношення може дещо змінюватись через наявність у зразках цеоліту кварцу і домішкових мінералів.

Природний цеоліт має відносно маленьку питому поверхню (табл. 4), що узгоджується з даними інших робіт, виконаних із застосуванням методу БЕТ [2, 15]. Збільшення питомої поверхні модифікованих кліноптилолітів дає їм змогу сорбувати з розчинів різні токсичні речовини, зокрема радіонук-

ліди, і підвищує їхню ефективність як сорбентів [5, 8, 16].

Висновки. За результатами, отриманими під час вивчення хімічного складу структурних елементів та іонообмінного комплексу природних і кисло- та лужномодифікованих цеолітів Сокирницького родовища, можна дійти таких висновків.

Порівняно з природним калій-кальцій-натрієвим ($K > Ca > Na$) цеолітом у процесі його кислої і лувної модифікації відбувається перерозподіл обмінних катіонів і вміст структурних катіонів у ґратці кліноптилоліту:

лужномодифікований цеоліт належить до натрій-кальцій-калієвих ($Na \gg Ca \approx K$) кліноптилолітів, водночас у ґратці збільшується вміст Na і Ca , а зменшується — K і Al ;

кислотномодифікований цеоліт належить до калій-натрій-кальцієвих ($K > Na > Ca$), зменшуються кількість обмінних катіонів Na , Mg , Ca . Калій протоіонізується дуже слабо, водночас зменшується вміст Fe та Al і збільшується відносна кількість Si у ґратці.

Відношення Si / Al збільшується в ряду: цеоліт природний → цеоліт лужномодифікований → цеоліт кислотномодифікований.

Питома поверхня модифікованих цеолітів, порівняно з природним, збільшується найістотніше у кислотномодифікованого цеоліту.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бар'яхтар В.Г. Чернобыльская катастрофа. Гол. ред. В.Г. Бар'яхтар. Київ: Наук. думка, 1996. 575 с.
2. Брек Д.В. Цеолитовые молекулярные сита. Москва: Мир, 1976. 781 с.
3. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев: Наук. думка, 1981. 206 с.
4. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. Москва: Химия, 1985. 222 с.
5. Шабалін Б.Г., Ярошенко К.К., Колябіна І.Л. Дослідження кінетики сорбції ^{90}Sr і ^{137}Cs природним, кисло- та лужно-модифікованими кліноптилолітами Сокирницького родовища. *Ядерна енергетика та довкілля*. 2020. № 1 (16). С. 99—111. <https://doi.org/10.31717/2311-8253.20.1.10>
6. Allen E.R., Ming D.W. Recent progress in the use of natural zeolites in agronomy and horticulture. International committee on natural zeolites. Brockport, New York, 1995. USA. P. 477—490.
7. Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P.K. Handbook of Zeolite Science and Technology. Copyright, 2003. Boca Raton, USA. CRC Press. 2003. 1204 p. <https://doi.org/10.1201/9780203911167>
8. Borai E.H., Harjula R., Malinen L., Paajanen A. Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals. *J. Hazard. Mater.* 2009. 172. P. 416—422. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.033>
9. Deer A., Howie R., Wise W.S., Zussman J. Rock Forming Minerals. Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspaths and the Zeolites. London: Publ. by the Geological Society, 2004. V4B. 982 p.
10. Gao N., Kume S., Watari K. Zeolite-carbon composites prepared from industrial wastes: (I) Effects of processing parameters. *Materials science and engineering: A*. 2005. 399, Iss. 1—2. P. 216—221. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.008>
11. Jozefaciuk G. Effect of acid and alkali treatments on surface-charge properties of selected minerals. *Clays and Clay Minerals*. 2002. 50, № 5. P. 647—656. <https://doi.org/10.1346/000986002320679378>

12. Król M. Natural vs. Synthetic zeolites. *Crystals*. 2020. **10**, № 7. P. 622. <https://doi.org/10.3390/cryst10070622>
13. Kurama H., Zimmer A., Reschetilowski T. Chemical modification effect on the sorption capacities of natural clinoptilolite. *Chem. Eng. Technol.* 2002. **25**, Iss 3. P. 301–305. [https://doi.org/10.1002/1521-4125-\(200203\)25:3<301::AID-CEAT301>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/1521-4125-(200203)25:3<301::AID-CEAT301>3.0.CO;2-%23)
14. Moshoeshoe M., Nadiye-Tabbiruka M.S., Obuseng V. A review of the chemistry, structure, properties and applications of zeolites. *Amer. J. Mater. Sci.* 2017. **7**, № 5. P. 196–221. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20170705.12>
15. Pabiś-Mazgaj E., Gawenda T., Pichniarczyk P., Stempkowska A. Mineral Composition and Structural Characterization of the Clinoptilolite Powders Obtained from Zeolite-Rich Tuffs. *Minerals*. 2021. **11**, № 10. 1030. <https://doi.org/10.3390/min11101030>
16. Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 2010. **156**. P. 11–24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>
17. Xu R., Pang W., Yu J., Huo Q., Chen J. Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure. John Wiley & Sons, 2009. 616 p.

Надійшла 03.03.2023

REFERENCES

1. Bariakhtar, V.H. (1996), *Chornobylska katastrofa*, Nauk. dumka, Kyiv, 575 p. [in Ukrainian].
2. Brek, D.V. (1976), *Tseolitovye molekulyarnye sita*, Myr, Moscow, 781 p. [in Ukrainian].
3. Tarasevich, Yu.I. (1981), *Prirodnye sorbenty v protsessakh ochistki vody*, Nauk. dumka, Kyiv, 206 p. [in Russian].
4. Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N. and Filizova, L.D. (1985), *Prirodnye tseolity*, Chemistry publ., Moscow, 222 p. [in Russian].
5. Shabalin, B.H., Yaroshenko, K.K. and Koliabina, I.L. (2020), *Yaderna enerhetyka ta dovkillya*, No. 1 (16), pp. 99-111 [in Ukrainian]. <https://doi.org/10.31717/2311-8253.20.1.10>
6. Allen, E.R. and Ming, D.W. (1995), *Recent progress in the use of natural zeolites in agronomy and horticulture. International committee on natural zeolites*, Brockport, New York, USA, pp. 477-490.
7. Auerbach, S.M., Carrado, K.A. and Dutta, P.K. (2003), *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Copyright Boca Raton, USA, CRC Press, 2003, 1204 p. <https://doi.org/10.1201/9780203911167>
8. Borai, E.H., Harjula, R., Malinen, L. and Paajanen, A. (2009), *J. Hazard. Mater.*, Vol. 172, pp. 416-422. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.07.033>
9. Deer, A., Howie, R., Wise, W.S. and Zussman, J. (2004), *Rock Forming Minerals. Framework Silicates: Silica Minerals, Feldspathoids and the Zeolites*, Publ. by the Geol. Society, London, V4B, 982 p.
10. Gao, N., Kume, S. and Watari, K. (2005), *Materials science and engineering: A*, Vol. 399, Iss. 1-2, pp. 216-221. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.04.008>
11. Jozefaciuk, G. (2002), *Clays and Clay Minerals*, Vol. 50, No. 5, pp. 647-656. <https://doi.org/10.1346/000986002320679378>
12. Król, M. (2020), *Crystals*, Vol. 10, No. 7, p. 622. <https://doi.org/10.3390/cryst10070622>
13. Kurama, H., Zimmer, A. and Reschetilowski, T. (2002), *Chem. Eng. Technol.*, Vol. 25, pp. 301-305. [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200203\)25:3<301::AID-CEAT301>3.0.CO;2-%23](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200203)25:3<301::AID-CEAT301>3.0.CO;2-%23)
14. Moshoeshoe, M., Nadiye-Tabbiruka, M.S. and Obuseng, V. (2017), *Amer. J. Mater. Sci.*, Vol. 7, No. 5, pp. 196-221. <https://doi.org/10.5923/j.materials.20170705.12>
15. Pabiś-Mazgaj, E., Gawenda, T., Pichniarczyk, P. and Stempkowska, A. (2021), *Minerals*, Vol. 11, No. 10, p. 1030. <https://doi.org/10.3390/min11101030>
16. Wang, S. and Peng, Y. (2010), *Chem. Eng. J.*, Vol. 156, pp. 11-24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>
17. Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q. and Chen, J. (2009), *Chemistry of zeolites and related porous materials: synthesis and structure*, John Wiley & Sons, 616 p.

Received 03.03.2023

B.H. Shabalin, DrSc (Geology), Head of Department

State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"

34-a, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: b_shabalin@ukr.net; <https://orcid.org/0000-0002-6425-5999>

K.K. Yaroshenko, PhD (Engineering), Senior Researcher

State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"

34-a, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

Institute of Geological Sciences of National Academy of Sciences of Ukraine

55-b, O. Honchar Str., Kyiv, Ukraine, 01054

E-mail: igns.yaroshenko@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0002-7180-4642>

N.B. Mitsiuk, Junior Researcher

State Institution "The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine"

34-a, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142

E-mail: nmitsiuk@gmail.com; <https://orcid.org/0000-0003-3875-007X>

COMPOSITION OF CHEMICAL ELEMENTS AND ION EXCHANGE COMPLEX OF ACID- AND ALKALI-MODIFIED NATURAL ZEOLITES FROM THE SOKYRNYTSKY DEPOSIT

Natural zeolites are abundant and inexpensive resources. They are crystalline hydrated aluminosilicates with a framework structure that has pores and channels occupied by water, alkali, and alkaline earth cations. Having high cation exchange capacity, acting as a molecular sieve, natural zeolites have been widely utilized in recent decades as adsorbents in separation and purification processes. Modification of natural zeolite increases its adsorption capacity of environmental pollutants, in particular, radionuclides from low-level liquid radioactive waste. The article presents results obtained from a study of the chemical composition of the structural elements and ion exchange complexes of natural, acid-modified and alkali-modified zeolites from the Sokyrnytske deposit. The main rock-forming mineral of the Sokyrnytsky zeolite is clinoptilolite. The zeolite was modified by a 5.5 M HCl solution for 2 hours at 100 °C using a backflow condenser. The ratio of solid to liquid phases was 1 : 2. For alkaline modification, 1.4 M NaOH solution was used. The exposure time was 2.75 hours. The conditions and phase ratio were similar to those in acidity modification. Based on the composition of the ion exchange complex, natural zeolite belongs to potassium-calcium-sodium ($K > Ca > Na$) clinoptilolites. In the process of acidity and alkaline modification of the natural zeolite, the exchangeable cations and the content of structural cations in the clinoptilolite lattice become redistributed. In alkaline-modified zeolite, the content of exchangeable cations Na and Ca increases, and the content of K and structural cations Al decreases. In acid-modified zeolite, the number of exchangeable cations Na, Mg, Ca, K decreases. At the same time, the content of Fe and Al decreases and the relative amount of Si in the lattice increases. The Si/Al ratio increases in the following succession: natural zeolite → alkali-modified zeolite → acid-modified zeolite. The specific surface area of the modified zeolites increases compared to the natural ones. The largest increase is observed for the acid-modified zeolite. The textural characteristics and mineral composition of the studied samples indicate that the natural, acid-modified and alkali-modified zeolites from the Sokyrnytske deposit may be used for removal of radionuclides from low-level liquid radioactive waste.

Keywords: powdered natural and modified zeolite, clinoptilolite, mineral composition.