

Д.А. Крисенко, Ю.І. Тарасевич, В.Я. Демченко

ТЕРМОДИНАМІКА ІОННОГО ОБМІНУ КАТІОНІВ Ca^{2+} ТА Sr^{2+} НА Na-ФОРМІ ПРИРОДНОГО КЛІНОПТИЛОЛІТУ

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України
бульв. Академіка Вернадського, 42; Київ, 03142, Україна, E-mail: ditok@ukr.net

Проведено комплексні сорбційні та прямі калориметричні дослідження бінарного обміну катіонів Ca^{2+} та Sr^{2+} на Na-формі низькокремнієвого кліноптилоліту Сокирницького родовища (Закарпаття, Україна). Іонний обмін вивчався в статичних умовах при співвідношенні твердої до рідкої фаз 1 : 100 та сталій іонній силі рівноважного розчину 0.1. Інтегральні теплоти іонного обміну для систем були виміряні за допомогою високочутливого мікрокалориметра Тіана-Кальве у спеціальній комірці. Для досліджених іонообмінних систем побудовано ізотерми іонного обміну та залежності Кіланда, розраховано виправлені коефіцієнти селективності та константи іонного обміну. Одержано зміни інтегральних вільних енергій Гіббса, ентальпій та ентропій іонного обміну катіонів Ca^{2+} та Sr^{2+} на Na-формі кліноптилоліту для усіх значень діапазону заміщень обмінного комплексу. Термодинамічні параметри неповного іонного обміну проаналізовані з точки зору кристалічної будови цеоліту та стану обмінних катіонів в його каналах. Показано, що структурні неоднорідності катіонзаміщених форм кліноптилоліту, чітко відображуються на ході залежностей термодинамічних функцій від ступеня обміну, а між обміном катіонів Ca^{2+} та Sr^{2+} спостерігаються суттєві відмінності, які не можуть бути описані стандартними термодинамічними значеннями. Встановлено, що незважаючи на опуклу форму ізотерми, Na-форма кліноптилоліту взагалі не проявляє термодинамічної спорідненості до катіонів Ca^{2+} та їхній обмін супроводжується позитивними змінами ентальпії в усьому діапазоні заміщень обмінного комплексу. В той же час 40% обмінних центрів цеоліту термодинамічно селективні до катіонів Sr^{2+} і в області малих заміщень обмін супроводжується незначними екзотермічними ефектами, а ізотерма іонного обміну має σ -подібний вид. Загалом, за умов неповного обміну термодинамічна спорідненість Na-форми кліноптилоліта до досліджених іонів металів розташована в порядку зміни їхніх ліотропних властивостей серед катіонів лужноземельних елементів. Таким чином, експериментальні термодинамічні характеристики іонообмінних рівноваг є надійною основою для практичного застосування природного кліноптилоліту.

Ключові слова: кліноптилоліт, цеоліт, калориметрія, обмінний комплекс, селективність, термодинамічні константи, неповний іонний обмін

ВСТУП

Серед природних цеолітів кліноптилоліт є найбільш промислово і комерційно затребуваним мінералом. Завдяки широкому спектру корисних властивостей в поєднанні з достатньою розповсюдженістю в природі та низькій собівартості відкритого видобутку [1], природний кліноптилоліт широко застосовується в процесах водоочищення [2], заходах цілеспрямованого поліпшення стану екосистем [3–5], аграрному секторі, тваринництві [6], а також як важлива складова багатьох композитних матеріалів [7, 8]. Через особливості структури поверхні, оброблені і модифіковані форми кліноптилоліту мають значний потенціал до використання в каталізі [9], а клінічно доведена безпечність для здоров'я людини дозволяє використання

даного цеоліту навіть в нутрицевтичних продуктах та фармацевтичних препаратах [1, 10].

В той же час, найбільш важливою фізико-хімічною властивістю кліноптилоліту вважається здатність до іонного обміну, адже характеризується однією з найбільших, серед природних мінералів, обмінною ємністю (до 2.6 мг-екв/г [11]) й проявляє виражену селективність до слабкогідратованих неорганічних катіонів [12]. В деяких випадках цей доступний природний мінерал може становити гідну альтернативу високо-вартісним синтетичним іонообмінникам, наприклад, для утилізації радіоактивних відходів [13, 14].

Активне вивчення іонного обміну на природних кліноптилолітах розпочалося ще на початку другої половини минулого століття

[15], одразу після виділення даного цеоліту в окремих мінералогічний ряд. За цей час в науковій літературі опубліковано значний масив експериментальних даних, який стосується переважно селективності, структурних та ємнісних характеристик даного цеоліту [1]. Разом з тим, термодинамічні параметри обміну катіонів на природному кліноптилоліті, втім як і на багатьох інших обмінниках природного походження, висвітлені недостатньо.

В більшості робіт термодинамічні характеристики іонного обміну на кліноптилоліті описані лише константами іонного обміну (K) або стандартними змінами вільної енергії (ΔG°) [16]. В той же час, для невеликої кількості систем бінарного обміну, окрім ΔG° , також визначені стандартні значення ентальпій (ΔH°) та ентропій (ΔS°) [17, 18]. Проблема полягає в тому, що стандартні зміни термодинамічних функцій іонного обміну не можуть повністю описувати іонообмінні системи. За своєю суттю, вказані стандартні показники є середньостатистичними величинами для усього діапазону ступенів заміщень (θ) іоніту [19], тому є малоінформативними й нечутливими до неоднорідностей, як будови іонообмінника [19], так і особливостей знаходження в ньому компенсуючих заряд матриці протиіонів. З іншого боку, стандартні термодинамічні параметри відповідають уявному процесу повного переходу обмінника з однієї монозаміщеної форми в іншу за стандартних умов. Однак, через зворотність обмінних реакцій, в статичних умовах при співрозмірному співвідношенні фаз (іоніт : розчин), повне перетворення форм іоніту не може бути реалізоване за одну стадію [20] і, у випадку неповного іонного обміну, стандартні термодинамічні параметри можуть некоректно відображувати наявні процеси.

Вперше зміни термодинамічних функцій для неповного іонного обміну, з використанням прямих калориметричних вимірювань, було одержано та проаналізовано Р. Баррером для цеоліту А [21]. Отримані термодинамічні характеристики виявилися більш інформативними у порівнянні зі стандартними значеннями, але використання в розрахунках некоректного рівняння Гейнса-Томаса [22] призвело до введення додаткового поняття – гіпотетичного процесу ідеального

змішування моноіонних форм цеоліту. В результаті складності та неоднозначності трактування одержаних результатів, метод Баррера не здобув широкого розповсюдження, за винятком невеликої кількості робіт, в числі яких є обмін однозарядних іонів на кліноптилоліті [23].

В роботі [24] для одержання термодинамічних функцій неповного обміну двозарядних катіонів Mg^{2+} та Ba^{2+} на Na-формі кліноптилоліту було використано підхід з урахуванням рекомендацій Меморандуму з іонного обміну [25], що дало змогу усунути недоліки методу Баррера. Розроблений спосіб було апробовано також для вивчення бінарного іонного обміну за участю катіонів перехідних металів [26]. В той же час, термодинамічні характеристики іонного обміну для інших представників ряду катіонів лужноземельних металів залишилися невисвітленими.

Метою даної роботи було отримати і проаналізувати зміни термодинамічних параметрів (вільної енергії Гіббса ($\Delta G(\theta)$), ентальпії ($\Delta H(\theta)$) та ентропії ($\Delta S(\theta)$)) реакцій обміну катіонів Ca^{2+} та Sr^{2+} на Na-формі природного кліноптилоліту в усьому діапазоні заміщень обмінного комплексу.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Матеріали та реагенти. Для дослідження обрали природний кліноптилоліт Сокирницького родовища (Закарпаття, Україна). Глиби породи були подрібнені в шоківій дробарці та відібрано фракцію з розміром 0.2–0.5 мм.

Розчини NaCl та SrCl_2 готували з солей кваліфікації х.ч. розведенням в бідистильованій воді. Для приготування вихідного розчину CaCl_2 використовували прожарений відповідний оксид (х.ч.) і еквівалентну кількість HCl (фіксанал).

Вивчення іонообмінних рівноваг за участю катіонів Ca^{2+} та Sr^{2+} проводили на Na-формі кліноптилоліту, одержаній багаторазовою обробкою природного мінералу 1 М розчином NaCl [26], з подальшим відмиванням бідистильованою водою і висушуванням при 105 °С до постійної маси.

Методи дослідження цеоліту. Фазовий склад досліджуваного зразка кліноптилоліту визначали з використанням дифрактометра ДРОН-2 в діапазоні кутів $2\theta = 2-40^\circ$ (CoK_α ,

30 кВ, 20 мА, $0.05^\circ \Delta 2\theta$). Мінералогічну ідентифікацію фаз цеолітової породи проводили з використанням картотеки ASTM [27], а також баз даних кристалічних структур Американського мінералогічного товариства [28] та Д. Бартелмі [29]. Кількісний вміст ідентифікованих мінералів визначали шляхом порівняння і екстраполяції інтенсивностей піків ряду дифрактограм для зразків, одержаних методом добавок при змішуванні з фіксованими кількостями еталонних мономінералів (кварц та слюда).

Хімічний склад цеолітної фази встановлювали рентгенівським електронно-зондовим мікроаналізом (ICXA-733, JEOL, Японія) з використанням програми «Vence and Albee Correction» та урахуванням поправок на пористість мінералу [30]. Визначення проводили для 20 окремих мікроділянок, рівномірно розташованих на шліфованій поверхні зразку.

Катіонний склад обмінного комплексу природного кліноптилоліту та його заміщених форм визначали шляхом їхнього витіснення іонами амонію та наступним аналізом елюату. Для цього зразки цеоліту (0.5 г) поміщали в конічну колбу і 7 разів обробляли 50 мл розчину NH_4Cl (1 н) протягом 5 год при періодичному перемішуванні. Промивні води об'єднували з основним розчином, вміст катіонів визначали атомно-абсорбційним і полум'яно-фотометричним методами.

Дослідження іонообмінних взаємодій.

Іонний обмін катіонів Ca^{2+} та Sr^{2+} на Na-формі кліноптилоліту досліджували в статичних умовах за співвідношення твердої до рідкої фаз (Т:Р) 1:100 при 20–22 °С. Наважка цеоліту у всіх дослідах складала 0.2 г сухого зразка, об'єм робочого розчину 20 мл. З метою спрощення розрахунку коефіцієнтів активності іонів в багатокомпонентних розчинах дослідження проводили при постійній іонній силі (μ). Вихідні розчини готували змішуванням різних об'ємів розчину хлориду лужноземельного металу (0.066 н) та розчину хлориду натрію (0.1 н) у 10 варіаціях для створення $\mu = 0.1$.

Концентрацію катіонів Sr^{2+} у вихідних і рівноважних розчинах встановлювали атомно-абсорбційним методом (AAS-1N, Німеччина), а катіонів Na^+ та Ca^{2+} – методом полум'яної фотометрії (ФПЛ-1).

Калориметричні дослідження.

Інтегральні теплоти обміну катіонів Ca^{2+} та Sr^{2+} на Na-формі кліноптилоліту одержували за допомогою мікрокалориметра Тіана-Кальве (Calvet MS-70 Setaram, Франція) при 26 °С у спеціально сконструйованій комірці ($V = 15 \text{ см}^3$) [26].

Для калориметричних вимірювань використовували ті ж самі вихідні розчини іонів металів та співвідношення Т : Р, що й для іонообмінних досліджень. Окрім того, загальна кількість реакційних сумішей у калориметричних та іонообмінних дослідженнях співпадали. Такі умови експерименту дозволяли отримувати інтегральні ентальпії переходу Na-форми цеоліту в змішані форми зі складом, що відповідають точкам на ізотерамах іонного обміну.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЕ ОБГОВОРЕННЯ

Характеризація природного кліноптилоліту. Фазовий склад зразка цеолітового туфа було встановлено методом порошкової рентгенівської дифракції (рис. 1).

За характерним набором піків та їх інтенсивністю на дифрактограмі (рис. 1) встановлено, що вміст головного породоутворюючого мінералу – кліноптилоліту в дослідному зразку складає не менше 82 %. Домінантними домішками є кварц (~14 %) та слюда (~3 %). Кількість інших гетерофазних включень не перевищувала 1 %. Всі наявні домішки є хімічно стійкими природними формаціями з незначною питомою площею поверхні, і тому не мають відчутного впливу на іонообмінні рівноваги та фактично є інертним баластом. Таким чином, всі зміни іонного складу рівноважних фаз в досліджуваних іонообмінних системах будуть обумовлені властивостями кліноптилоліту і визначатися його вмістом в породі.

Хімічний склад фази кліноптилоліту, визначений методом рентгенівського електронно-зондового аналізу, наведено в Таблиці 1.

Розраховане з даних Таблиці 1 мольне співвідношення Si/Al в кристалічному цеолітному каркасі дослідженого зразка становить 4.34, що характеризує його як низькокремнієвий кліноптилоліт [31], а за хімічним складом (Таблиця 2) природного обмінного комплексу – належить до Ca-різновиду.

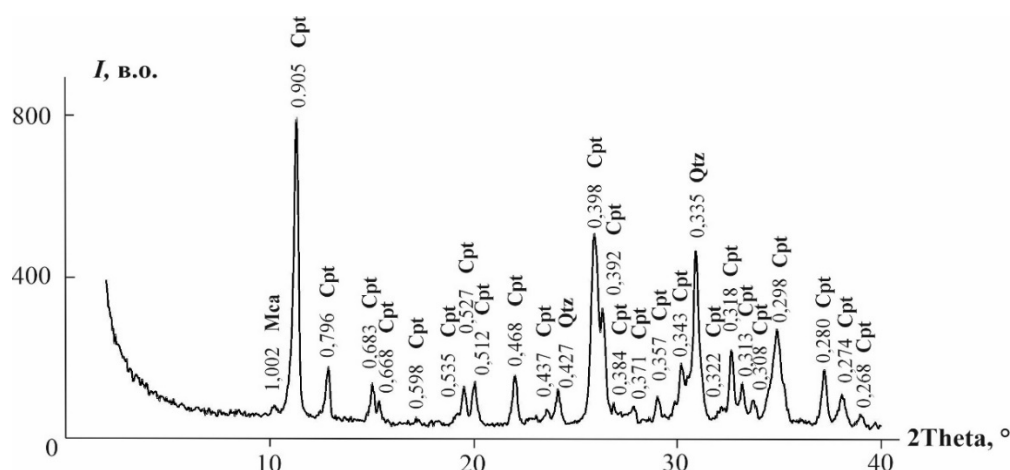


Рис. 1. Дифрактограма та міжплощинні відстані (нм) дослідженого зразка природного кліноптилоліту
Cpt – кліноптилоліт, Qtz – кварц, Mca – слюда

Таблиця 1. Хімічний склад цеолітової фази Сокирницького кліноптилоліту (n = 20)

Компонент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	TiO ₂	ZnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	інші	Σ
C(мас. %)	71.65	13.97	0.43	0.35	0.28	6.47	0.62	2.07	3.13	1.03	100

Таблиця 2. Склад обмінного комплексу природного кліноптилоліту та його Na-форми (мг-екв/г)

Зразок	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Σ
Природний	0.20	0.20	1.05	0.08	1.53
Na-форма	1.44	0.03	0.07	< 0.01	1.54

В результаті одержання Na-форми кліноптилоліту, більшість нативних некаркасних катіонів K^+ , Ca^{2+} та Mg^{2+} природного кліноптилоліту добре заміщуються на іони Na^+ (Таблиця 2).

Наявність невеликої кількості залишкових катіонів в обмінному комплексі є типовим ефектом для іонообмінних процесів на природних цеолітах, який не може суттєво вплинути на перебіг реакцій за участі лужноземельних іонів.

Ізотерми іонного обміну. За результатами визначення концентрацій катіонів у вихідних і рівноважних розчинах побудовані ізотерми іонного обміну в «квадратній діаграмі» з концентраційними шкалами еквівалентних часток для фаз розчину (N) та іонообмінника (\bar{N}) (рис. 2).

З рис. 2 а видно, що одержані ізотерми не досягають верхнього кута квадрата діаграми, а отже обидві системи відзначаються неповним обміном вихідних катіонів на цільові. Максимальний ступінь заміщення іонів Na^+

лужноземельними катіонами становить ~ 89 %. Вірогідно, це відбувається через те, що серед п'яти потенційно можливих місць локалізації некаркасних катіонів в обмеженому просторі системи каналів кліноптилоліту, для двозарядних аквакомплексів катіонів Sr^{2+} та Ca^{2+} найвигіднішими є лише дві структурні позиції [32–35]: кристалографічні місця A1, дзеркально розташовані в великих десятичленних A-каналах, та місця B, що знаходяться близько центральної осі паралельних восьмичленних B-каналів (рис. 3).

На відміну від досліджених лужноземельних катіонів, частково гідратовані іони Na^+ , на додачу до вже зазначених локацій A1 та B, неодмінно перебувають на місцях C: в гирлах з'єднувальних восьмичленних C-каналів, та ще можуть займати позиції A2 (II-1 [34]), що розташовані в так званих «кавернах» A-каналів. Таким чином, катіони Ca^{2+} та Sr^{2+} мають меншу кількість комплементарних структурних конфігурацій для нейтралізації нерівномірно розташованих

локальних негативних зарядів тетраедричного каркаса кліноптилоліту, неспроможність самостійно компенсувати весь заряд матриці цеоліту покривається за рахунок залишку в

каналах більш структурно варіативних іонів Na^+ і проявляється у неповному обміні вихідних катіонів.

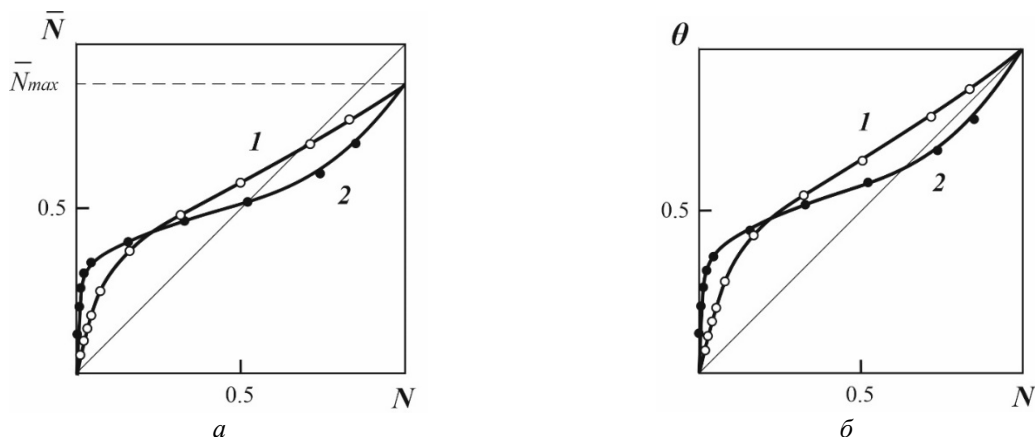


Рис. 2. Ізотерми іонного обміну катіонів Ca^{2+} (1) та Sr^{2+} (2) на Na-формі кліноптилоліта (а) та їхні нормовані форми (б)

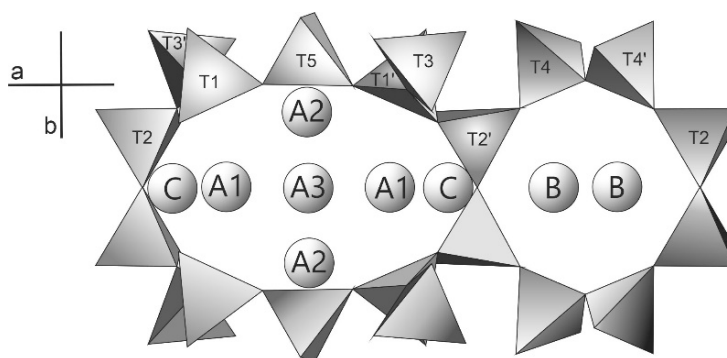


Рис. 3. Місця локалізації катіонів металів в каналах кліноптилоліту

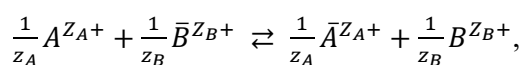
Для врахування неповного обміну вихідних катіонів на цільові, ізотерми іонного обміну нормували за ємністю менш сорбованого катіона (рис. 2 б). Максимальні обмінні ємності (E) кліноптилоліту для обох лужноземельних катіонів майже співпадають і, в перерахунку на Na-форму, становлять $E_{\text{Ca}^{2+}}=1.28$ мг-екв/г, $E_{\text{Sr}^{2+}}=1.29$ мг-екв/г. Такий ефект може свідчити про те, що іони Sr^{2+} та Ca^{2+} займають в каналах кліноптилоліту структурно-ідентичні позиції.

Ізотерма іонного обміну іонів Ca^{2+} (рис. 2 б) асиметрично опукла та проходить вище діагоналі квадрату діаграми в усьому діапазоні заміщень, що, відповідно до адаптованої для цеолітів теорії селективності [11], свідчить про більшу селективність кліноптилоліту до іонів Ca^{2+} , ніж до Na^+ . При

обміні катіонів Sr^{2+} на Na-формі кліноптилоліту ізотерма має σ -подібну форму з переходом в область нижче діагоналі квадрата діаграми при ступенях заміщення (θ) більших за 0.62, тобто змінюється вибірковість цеоліту до катіонів Sr^{2+} , у порівнянні з іонами Na^+ , при збільшенні їхнього вмісту в обмінному комплексі. Крутизна ходу ізотерм на початковій ділянці, а, відповідно, і в цій області селективність Na-форми кліноптилоліта до катіонів Sr^{2+} більша, ніж до Ca^{2+} .

Термодинамічні параметри іонного обміну. Для термодинамічного опису обмінних рівноваг за участі різнозарядних катіонів, була використана модель іонного обміну, в якій іони обмінюються в еквівалентних співвідношеннях на незмінній

кількості іоніту, якій відповідає форма запису рівняння хімічної реакції з дробовими стехіометричними коефіцієнтами:



де A, B та \bar{A}, \bar{B} – катіони у водному розчині та фазі іоніту, відповідно; z_A, z_B – заряди катіонів. Оскільки кліноптилоліт є ненабухаючим іонообмінником, то зміни вмісту води у твердій фазі в процесі іонного обміну малі, тому при проведенні термодинамічних розрахунків воду, як компонент іонообмінної системи, не враховували.

В розрахунках термодинамічних параметрів обміну спиралися на принципи викладені в роботах [19,36,37]. Безрозмірні

виправлені коефіцієнти рівноваги визначали за формулою:

$$\tilde{K}_m = \frac{\bar{m}_A^{\frac{1}{z_A}} \cdot m_B^{\frac{1}{z_B}} \cdot f_B^{\frac{1}{z_B}}}{\bar{m}_B^{\frac{1}{z_B}} \cdot m_A^{\frac{1}{z_A}} \cdot f_A^{\frac{1}{z_A}}},$$

де m_A, m_B та \bar{m}_A, \bar{m}_B – молярності (моль/кг) катіонів у розчині та фазі цеоліту, відповідно; f_A та f_B – коефіцієнти активності катіонів у водному розчині [38]. Значення \tilde{K}_m при різних ступенях заміщення наведено в Таблиці 3.

На основі розрахованих емпіричних значень \tilde{K}_m були побудовані залежності їхніх логарифмів від ступеня заміщення обмінного комплексу кліноптилоліту (залежності Кіланда) (рис. 4).

Таблиця 3. Виправлені коефіцієнти рівноваги для різних ступенів заміщення обмінного комплексу і термодинамічні константи обміну катіонів Ca^{2+} та Sr^{2+} на Na-формі кліноптилоліту

Система	θ	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0	K
Ca-NaCpt		0.78	0.78	0.78	0.78	0.61	0.49	0.43	0.37	0.33	0.30	0.55
Sr-NaCpt		2.77	2.11	1.54	0.99	0.57	0.34	0.22	0.17	0.15	0.13	0.60

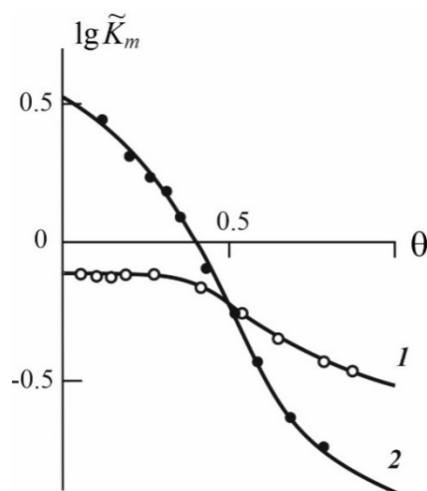


Рис. 4. Залежності Кіланда для обміну катіонів Ca^{2+} (1) та Sr^{2+} (2) на Na-формі кліноптилоліту

Одержані залежності для досліджених іонообмінних систем мають спадаючий вигляд (рис. 4). Присутність на кривих залежності $\lg \tilde{K}_m(\theta)$ перегинів, що особливо виразно проявляється у випадку іонного обміну катіонів Ca^{2+} на Na-форми

кліноптилоліту, свідчить про існування в каналах цеоліту кількох типів обмінних центрів, що узгоджується з наведеними вище структурними даними (рис. 3).

Із залежностей Кіланда шляхом інтегрування (для області значень θ від 0 до 1)

одержані термодинамічні константи іонного обміну (K) згідно рівняння:

$$\lg K = \int_{\theta=0}^{\theta=1} \lg \tilde{K}_m d\theta.$$

Розраховані таким чином значення термодинамічної константи обміну для обох двозарядних катіонів менші за 1 (Таблиця 3), що свідчить про зсув хімічної рівноваги іонообмінної реакції у бік вихідних компонентів реакції. Таким чином, з загальних міркувань, кліноптилоліт є термодинамічно менш схильним до утримування в обмінному комплексі катіонів Ca^{2+} та Sr^{2+} у порівнянні з іонами Na^+ .

Зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу реакцій іонного обміну при різних ступенях заміщення розраховували за рівнянням:

$$\Delta G_m = -2,303 \cdot RT \cdot \int_{\theta=0}^{\theta} \lg \tilde{K}_m d\theta.$$

Одержані у такий спосіб величини є інтегральними енергіями Гіббса переходу 1 г-екв Na-форми кліноптилоліту у змішану форму з відповідними θ . При максимально можливому заміщенні ($\theta = 1$) ΔG_m відповідає стандартній вільній енергії (ΔG_m^0) обміну 1 г-екв (1/2 моля) катіонів Ca^{2+} на 1 г-екв (усіх доступних центрів) Na-форми цеоліту. Графічне відображення змін інтегральних енергій Гіббса зі збільшенням ступеня заміщення показано на рис. 5.

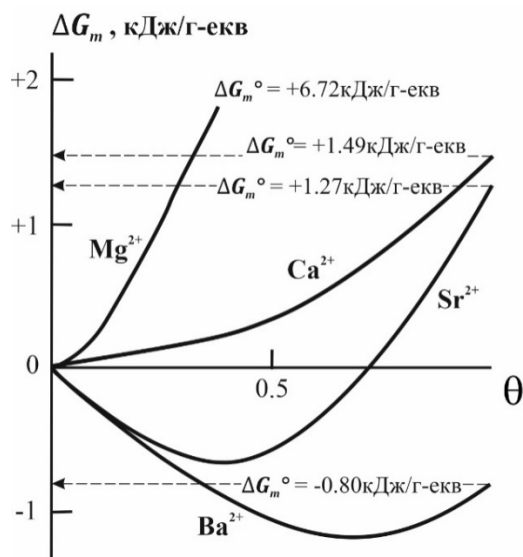


Рис. 5. Зміни енергії Гіббса обміну катіонів лужноземельних металів на Na-формі кліноптилоліту

Для обмінної системи Ca–NaCpt функція $\Delta G_m(\theta)$ монотонно зростає до ступеня заміщення ~ 0.4 з наступним різким збільшення значень до +1.49 кДж/г-екв при $\theta = 1$ (рис. 5). Загалом $\Delta G_m(\theta)$ цілковито знаходяться в полі позитивних значень. Отже, досліджений кліноптилоліт має меншу термодинамічну спорідненість до катіонів Ca^{2+} , ніж до іонів Na^+ . На перший погляд, в цьому твердженні прослідковується неузгодженість з опуклою формою ізотерми іонного обміну (рис. 2 б). Але слід враховувати, що на форму ізотерми при обміні різнозарядних іонів, крім усього іншого,

впливає і величина загальної концентрації компонентів рівноважного розчину за рахунок електровалентного ефекту [20]. Даний ефект експериментально раніше був досліджений для аналогічної обмінної системи в широкому інтервалі концентрацій розчину [16]. Показано, що для систем з вищою загальною концентрацією розчинів (0.5 н) ізотерми іонного обміну проходять нижче діагоналі квадрата діаграми.

Інші закономірності зміни вільної енергії Гіббса від ступеня заміщення спостерігаються в системі Sr–NaCpt (рис. 5). По-перше, стандартне значення ΔG_m^0 позитивне

(+1.27 кДж/г-екв), але менше за відповідну величину для реакції обміну іонів Ca^{2+} , тобто спорідненість кліноптилоліту до утримання катіонів Sr^{2+} вища, ніж до іонів Ca^{2+} . По-друге, більша частини кривої залежності $\Delta G_m(\theta)$ знаходиться в області негативних значень (рис. 5), тобто в значній області заміщень (~ 73 %) інтегральна спорідненість кліноптилоліту до катіонів Sr^{2+} більша, ніж до іонів Na^+ , що може бути використано на практиці для оптимізації технологічних параметрів вилучення іонів Sr^{2+} за допомогою природного кліноптилоліту. По-третє, функція $\Delta G_m(\theta)$ має мінімум при $\theta \approx 0.4$, тобто до 40 % обмінних центрів кліноптилоліту проявляють термодинамічну спорідненість до катіонів Sr^{2+} , яка відсутня до іонів Ca^{2+} . Зростання функції $\Delta G_m(\theta)$ при $\theta > 0.4$ пов'язане з відсутністю селективності решти обмінних центрів цеоліту до обмінного цільового катіону.

Відмінність іонообмінної поведінки досліджених лужноземельних катіонів, скоріш за все, обумовлена різницею в їхніх іонних радіусах ($r_{\text{Sr}} = 0.127$ нм, $r_{\text{Ca}} = 0.106$ нм [38]) і, відповідно, більшою здатністю до поляризації зовнішніх вакантних електронних оболонок катіона Sr^{2+} , внаслідок чого, для ефективної компенсації двох негативних зарядів на стінках каналів кліноптилоліту, іони Sr^{2+} , конфігураційно адаптуючись під геометрію каналів цеоліту, здатні легше утворювати більш «викривлені» октагональні комплекси з атомами кисню тетрадрів каркасу цеоліту і молекулами води, ніж іони Ca^{2+} .

Одержані дані добре узгоджуються з попередніми результатами для обміну катіонів Mg^{2+} та Ba^{2+} на природному кліноптилоліті за тих же умов (рис. 5) [24]. Це дає можливість констатувати збільшення термодинамічної спорідненості Na-форми кліноптилоліту при неповному обміні ряду: $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$. Але при загальній наростаючій тенденції у ліотропному ряду лужноземельних катіонів, спостерігається нелінійне та непропорційне зростання функції $\Delta G_m(\theta)$ для деяких катіонів (рис. 4). Для пояснення цього феномена слід враховувати те, що катіони Mg^{2+} та Ba^{2+} мають відмінні від Ca^{2+} та Sr^{2+} структурні локації в каналах цеоліту (рис. 3). Іони Mg^{2+} , як і більшість сильно гідратованих

катіонів, не утворюють безпосередніх хімічних зв'язків з киснем заряджених тетрадрів цеолітного каркасу, а опосередковано взаємодіють через координовані молекули води, знаходячись переважно в центрі десятичленних каналів (місце А3). Серед усіх лужноземельних металів катіони Ba^{2+} характеризуються найменшою здатністю до утримання молекул води й можуть займати в каналах цеоліту ті ж самі місця, що і іони Na^+ : А1, А2, В та С.

Інтегральні зміни ентальпії іонного обміну ($\Delta H(\theta)$) знаходили шляхом віднесення одержаних в калориметричних дослідженнях значень теплот з протилежним знаком до кількості доступних іонообмінних центрів цеоліту, тобто до 1 г-екв нормованої ємності кліноптилоліту (рис. 6). Такий підхід дозволяє отримати $\Delta H(\theta)$, які відповідають за фізичним змістом і розмірністю розрахованим вільним енергіям обміну ΔG_m (Дж/г-екв).

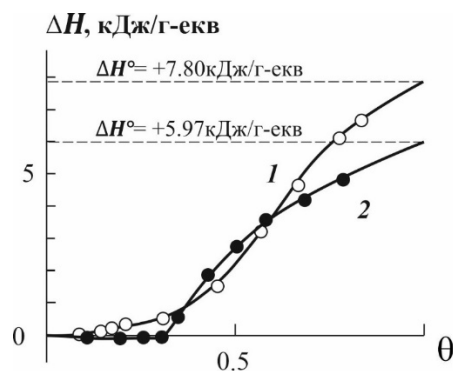


Рис. 6. Інтегральні ентальпії обміну катіонів Ca^{2+} (1) та Sr^{2+} (2) на Na-формі кліноптилоліту

Для обмінної системи Sr-NaCpt в області малих заміщень ($\theta < 0.35$), зміни ентальпії мають негативні значення (~ -60–90 Дж/г-екв), тобто спостерігається незначний екзотермічний ефект (рис. 6). Відтворюваність одержаних калориметричних результатів перевірена серіями повторних вимірювань в усій області заміщень катіонів. Такі екзотермічні ефекти іонообмінної реакції при малих ступенях заміщення спостерігалися й для інших обмінних систем за участю двозарядних катіонів [26]. Слід відмітити, що область негативного теплового ефекту співпадає з областями підвищеної селективності на ізотермах іонного обміну (рис. 2) і залежності $\Delta G_m(\theta)$ (рис. 4). В області $\theta > 0.35$, знак ΔH змінюється на позитивний

(ендотермічний ефект) і супроводжується різким зростанням значень до $\Delta H^\circ = +5.97$ кДж/г-екв. Для обмінної системи Са-НаСрт екзотермічного ефекту не спостерігається для всіх досліджених ступенів заміщення, а інтегральна стандартна ентальпія обміну становить $+7.8$ кДж/г-екв. Наявність перегинів на залежностях ентальпій є наслідком енергетичної нерівноцінності обмінних центрів в каналах кліноптилоліту, про що свідчать структурні дані [32]. Цей факт вказує на необхідність визначення теплових ефектів для різних ступенів заповнення в усьому діапазоні заміщень обмінного комплексу цеоліту та некоректність розповсюдження окремих даних, зокрема і стандартних, на всю область заміщень мінералу.

З огляду на встановлені кристалохімічні структури, кліноптилоліт є ненабухаючим, монофункціональним іонообмінником з

$$\Delta H = (\Delta H_{Na}^{solv} - \Delta H_{Na}^{hydr}) + \left(\frac{1}{2}\Delta H_{Me}^{hydr} - \frac{1}{2}\Delta H_{Me}^{solv}\right) + \left(\frac{1}{2}\Delta H_{Me}^{int} - \Delta H_{Na}^{int}\right).$$

Таким чином, у вихідному стані, катіони Na^+ , знаходячись в каналах кліноптилоліту на кристалографічних місцях А1, А2, В та С (Схема 1), утримують різну кількість молекул води: 5, 7, 5 та 2, відповідно [34, 35, 40]. При цьому вони утворюють один іонний зв'язок з надлишково зарядженим атомом кисню цеолітного каркасу, та додатково атрактивно взаємодіють з атомами кисню стінок каналів і, таким чином, в цілому перебувають в сильно викривленому октагональному координаційному оточенні. При іонному обміні зв'язок катіонів з матрицею руйнується (ендотермічний ефект), і вони переходять у розчин, де вже в однаковій мірі повністю гідратуються (екзотермічний ефект). При цьому слід зазначити, що кожен перехід іона Na^+ в розчин характеризується своїм власним сумарним парціальним тепловим ефектом, в залежності від того, на якому з чотирьох місць локалізації в каналах кліноптилоліту він перебував початково.

В одночасному зворотному процесі, катіони лужноземельних металів, переміщуючись з водного розчину в фазу кліноптилоліту, втрачають переважну частину

неоднорідним хімічним станом проти іонів, який спричинений стеричними факторами будови внутрішніх каналів і нерегулярним напівхаотичним розташуванням заряднесучих алюмокисневих тетраедрів в цеолітному каркасі. У великій мірі, зміна теплот в системі при іонному обміні на таких іонітах можуть бути пояснені теорією Айзенмана [39] і законами Гесса. Згідно них, загальний тепловий ефект процесу буде складатися з різниць ентальпій утворення гідратів обмінних лужноземельних катіонів у водному розчині (ΔH_{Me}^{solv}) та фазі обмінника (ΔH_{Me}^{hydr}) і різниці ентальпій утворення (іонного) хімічного зв'язку частково гідратованих обмінних катіонів з кисневими атомами тетраедрів стінок каналів (ΔH_{Me}^{int}). Адаптивно до випадку обміну двозарядних катіонів (Me) на Na-формі кліноптилоліта сумарну зміну ентальпії можна описати рівнянням:

своїх гідратних оболонок (ендотермічний ефект). У відповідності до місця подальшого перебування в цеолітних каналах, іони Ca^{2+} та Si^{2+} зв'язують різну кількість молекул води, утворюючи гідратомінеральні комплекси з координаційним числом 8. В десятичленних каналах, залежно від псевдосиметрії [32] положень місць А1, вони утримують 4 або 5 молекул води, напряму встановлюють два іонних зв'язки з протилежними негативними зарядами цеолітного каркасу (екзотермічний ефект) та ще додатково притягально взаємодіють з 1–2 атомами кисню каналів [33]. У восьмичленних каналах, незалежно від псевдосиметрії місць В, досліджувані лужноземельні катіони утворюють два безпосередніх електростатичних зв'язки з О-атомами А1-вмісних тетраедрів (екзотермічний ефект) та координують з 6-ма молекулами H_2O .

Також, слід вказати і на те, що при займанні двозарядними катіонами позицій А1, окрім витіснення одного іона Na^+ з однойменної позиції, еквівалентне заміщення другого іона Na^+ може відбуватися як з місця С, так і з положення А2, в залежності від взаємного

розташування AlO_4^- -тетраєдрів в десятичленних каналах. Це і достатньо значна загальна структурна варіативність гідратомінеральних комплексів обмінних катіонів в каналах кліноптилоліту, а відповідно енергетично нерівномірний обмін, приводить до появи перегинів на залежності $\Delta H(\theta)$.

Більш низьке розташування кривої для системи Sr–NaCrt пояснюється як більш низькими значеннями ентальпій повної гідратації ($\Delta H_{\text{Ca}}^\circ = -1615$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{Sr}}^\circ = -1476$ кДж/моль [38]) в розчині, так і утворенням більш довгих компліментарних зав'язків з двома зарядами матриці кліноптилоліту.

Інтегральні зміни ентропії ($\Delta S(\theta)$) розраховували з одержаних залежностей $\Delta G_m(\theta)$ та $\Delta H(\theta)$ для відповідно однакових ступенів заміщення за формулою: $\Delta S(\theta) = (\Delta H(\theta) - \Delta G_m(\theta))/T$ (рис. 7).

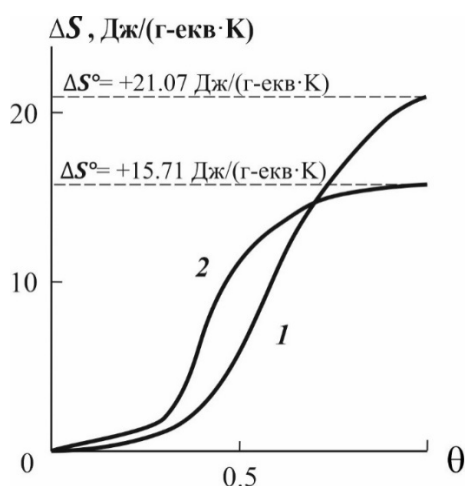


Рис. 7. Інтегральні зміни ентропії обміну катіонів Ca^{2+} (1) та Sr^{2+} (2) на Na-формі кліноптилоліту

Як видно з рис. 7, процес іонного обміну катіонів Ca^{2+} та Sr^{2+} на Na-формі кліноптилоліту відбувається зі збільшенням ентропії обох іонообмінних систем в усьому діапазоні значень θ . Це добре узгоджується з відповідними змінами як в рідкій фазі іонообмінної системи, так і в твердій. Перехід у розчин двох однозарядних іонів замість одного двозарядного призводить до збільшення числа компонентів рідкої фази і, таким чином, зменшує впорядкованість в

системі. При цьому у фазі кліноптилоліту заміна двох іонів Na^+ , які в більшій мірі геометрично відповідають густині заряду стінок цеолітних каналів, на один лужно-земельний катіон, спричиняє несиметричні викривлення будови октагональних комплексів компенсуючих двозарядних протіонів (як свідчать структурні дані [32]).

Таким чином, експериментально одержані термодинамічні характеристики іонного обміну Ca^{2+} та Sr^{2+} на Na-формі кліноптилоліту у всьому діапазоні заповнення твердої фази показали, що природний цеоліт проявляє помітно відмінні іонообмінні властивості до цільових іонів, які неможливо спрогнозувати, виходячи з стандартних значень термодинамічних параметрів.

ВИСНОВКИ

В результаті проведених досліджень, окрім традиційних характеристик селективності та стандартних значень термодинамічних параметрів реакцій іонного обміну, розраховані зміни інтегральних вільних енергій, ентальпій та ентропій для всіх значень діапазону заміщення обмінного комплексу Na-форми Сокирицького кліноптилоліту катіонами Sr^{2+} та Ca^{2+} . Одержані термодинамічні функції неповного обміну катіонів Na^+ проаналізовані з точки зору будови та хімічних властивостей монозаміщених форм кліноптилоліту. Наявність декількох хімічно нерівнозначних станів, як у вихідних катіонів, так цільових, а також можлива структурна варіативність самих заміщень, відображується на формі функцій зміни термодинамічних характеристик від ступеня обміну на графіках у вигляді їхньої нелінійності та присутності перегинів. Показано, що незважаючи на опуклу форму ізотерми, Na-форма кліноптилоліту не проявляє термодинамічної спорідненості до заміщення на катіони Ca^{2+} . Крім того, при позитивному значенні зміни стандартної енергії Гіббса іонного обміну, до 40 % обмінних центрів цеоліту є термодинамічно селективними до катіонів Sr^{2+} . З огляду на специфіку будови гідратомінеральних комплексів лужноземельних катіонів і їхнього положення в каналах кліноптилоліту, результати даної роботи добре доповнюють раніше одержані функції змін термодинамічних параметрів від ступеня

обміну в ліотропному ряді лужноземельних металів у водному середовищі. Таким чином, отримані експериментальні термодинамічні характеристики іонних рівноваг в реальних іонообмінних системах більш деталізовані в

порівнянні з гіпотетичними значеннями стандартних термодинамічних параметрів і можуть слугувати надійною теоретичною базою для практичного застосування природного кліноптилоліту.

Thermodynamics of the ion exchange of Ca^{2+} and Sr^{2+} cations on Na-form of natural clinoptilolite

D.A. Krysenko, Yu.I. Tarasevich, V.Ya. Demchenko

*A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
42 Academician Vernadsky Blvd., Kyiv, 03142, Ukraine, ditok@ukr.net*

The adsorption and direct calorimetric studies of the binary exchange of Ca^{2+} and Sr^{2+} cations on the Na-form of low-silica type natural clinoptilolite (Sokyrynysya, Ukraine) were performed. The ion exchange of Ca^{2+} and Sr^{2+} cations on the Na-form of natural clinoptilolite was studied under static conditions at a solid to liquid phase ratio of 1 : 100 and a constant ionic strength of the solution of 0.1. The integral heats of ion exchange for these systems were measured using a highly sensitive Tian-Calve microcalorimeter in a special lab-made cell. Also, the ion exchange isotherms and Kielland curves were plotted, and the corrected selectivity coefficients and ion exchange constants were calculated. Changes in the integrated Gibbs free energies, enthalpies, and entropies of the ion exchange of Ca^{2+} and Sr^{2+} cations on the Na-form of clinoptilolite were calculated in entire range of the substitutions of the exchange complex. The thermodynamic parameters of incomplete ion exchange were analyzed in terms of the crystal structure of the zeolite. In addition, the state of exchangeable cations in the channels of clinoptilolite was described in detail. It is shown that structural heterogeneities of cation-substituted forms of clinoptilolite are clearly reflected in the dependence of thermodynamic functions on the degree of exchange, and significant differences are observed between the exchange of Ca^{2+} and Sr^{2+} cations that could not be described by standard thermodynamic values. Although the isotherms of ion exchange have a convex shape, the Na-form of clinoptilolite does not show any thermodynamic affinity to Ca^{2+} cations. This ion exchange reaction is accompanied by positive enthalpy changes in all range of substitutions of the exchange complex. At the same time, thermodynamic selectivity toward Sr^{2+} cations was observed for 40 % of the zeolite exchange centers, and the exchange is accompanied by minor exothermic effects in the range of small substitutions, and the ion exchange isotherm has σ -like form. In general, the thermodynamic affinity of the Na-form of clinoptilolite to the studied metal ions under conditions of incomplete exchange is ordered as following hydration energy trends in the case of the lyotropic properties among alkaline earth metals. Thus, the experimental thermodynamic characteristics of ion exchange equilibria could be a reliable support for the practical using of natural clinoptilolite.

Keywords: clinoptilolite, zeolite, calorimetry, ion exchange complex, selectivity, thermodynamic constants, incomplete ion exchange

ЛІТЕРАТУРА

1. Burzo E. Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology – New Series, Set, Group III: Condensed Matter, 27, Subvol. 16., Tectosilicates, part γ . – Springer, 2013.
2. Johan E., Yamada T., Munthaliq M.W. et al. Natural Zeolites as Potential Materials for Decontamination of Radioactive Cesium // *Procedia Environ. Sci.* – 2015. – V. 28. – P. 52–56.
3. Dyer A., Chimedtsozhol A., Campbell L. et al. Uptake of caesium and strontium radioisotopes by natural zeolites from Mongolia // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2006. – V. 95, N 1–3. – P. 172–175.
4. Seneca Sh.M., Rabideau A.J. Natural zeolite permeable treatment wall for removing Sr-90 from groundwater // *Environ. Sci. Technol.* – 2013. – V. 47, N 3. – P. 1550–1556.
5. Zheng R., Feng X., Zou W. et al. Converting loess into zeolite for heavy metal polluted soil remediation based on “soil for soil remediation” strategy // *J. Hazard Mater.* – 2021. – V. 412, N 1–9. – P. 125199.

6. Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment // Chem. Eng. J. – 2010. – V. 156, N 1. – P. 11–24.
7. Delkash M., Bakhshayesh B.E., Kazemian H. Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: a review // Microporous Mesoporous Mater. – 2015. – V. 214. – P. 224–241.
8. Sterba J.H., Sperrer H., Wallenko F. et al. Adsorption characteristics of a clinoptilolite-rich zeolite compound for Sr and Cs // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2018. – V. 318, N 1. – P. 267–270.
9. Fajdek-Bieda A., Wróblewska A., Miqdlicki P. et al. Clinoptilolite as a natural, active zeolite catalyst for the chemical transformations of geraniol // React. Kinet., Mech. Catal. – 2021. – V. 133. – P. 997–1011.
10. Kraljević Pavelić S., Simović Medica J., Gumbarević D. et al. Critical Review on Zeolite Clinoptilolite Safety and Medical Applications *in vivo* // Front. Pharmacol. – 2018. – V. 9. – P. 1350.
11. Breck D.W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. – New York, John Wiley&Sons Inc., 1974. – 771 p.
12. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Ф. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. – Москва: Наука, 1988. – 128 с.
13. Jiménez-Reyes M., Almazán-Sánchez P.T., Solache-Ríos M. Radioactive waste treatments by using zeolites. A short review // J. Environ. Radioact. – 2021. – V. 233. – P. 106610.
14. Hijikata T., Koyama T., Aikyo Y. et al. Strontium adsorption characteristics of natural Zeolites for permeable reactive barrier in Fukushima Daiichi nuclear power station // J. Nucl. Sci. Technol. – 2021. – V. 58, N 10. – P. 1079–1098.
15. Ames L.L. Some zeolite equilibria with alkaline earth metal cations // Am. Mineral. – 1964. – V. 49, N 7–8. – P. 1099–1110.
16. Pabalan R.T. Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites // Rev. Mineral. Geochem. – 2001. – V. 45, N 1. – P. 453–518.
17. Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E. Calorimetric studies of ion-exchange equilibria on clinoptilolite involving uncharged cations // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1999. – V. 125, N 12. – P. 315–320.
18. Альтшулер Г.Н., Шкуренко Г.Ю. Катионный обмен на гейландите // Журнал физической химии. – 1997. – Т. 71, № 2. – С. 334–436.
19. Солдатов В.С. Простые ионообменные равновесия. – Минск: Наука и техника, 1972. – 223 с.
20. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. – Ленинград: Химия, 1970. – 390 с.
21. Barrer R.M., Rees L.V.C., Ward D.J. Thermochemistry and Thermodynamics of Ion Exchange in a Crystalline Exnqe // Proc. R. Soc. London, Ser. A. – 1963. – V. 273, N 1353. – P. 180–197.
22. Gaines G.L., Thomas H.C. Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21. – P. 714.
23. Howery D.G., Thomas H.C. Ion Exchange on the Mineral Clinoptilolite // J. Phys. Chem. – 1965. – V. 69, N 2. – P. 531–537.
24. Krysenko D.A., Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E. Estimation of the clinoptilolite selectivity with respect to the alkaline earth cations based on the thermodynamic characteristics of ion exchange // J. Water Chem. Technol. – 2005. – V. 27, N 3. – P. 1–9.
25. Harjula R., Lehto J. Memorandum. The International Workshop on Uniform and Reliable Nomenclature, Formulations and Experimentation for Ion Exchange, Helsinki, Finland, May 30-June 1, 1994. // React. Funct. Polym. – 1995. – V. 27. – P. 147–153.
26. Tarasevich Yu.I., Krysenko D.A., Polyakov V.E. et al. The Heats of Exchange of Transition Metal Ions on the Na Form of Clinoptilolite // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2008. – V. 82, N 9. – P. 1506–1511.
27. International Centre for Diffraction Data. – Swartmore, Pensilvania, U.S.A. – 1977.
28. American Mineralogist: International Journal of Earth and Planetary Materials Research. <http://www.minsocam.org>
29. Mineralogy Database. <http://www.webmineral.com>
30. Tarasevich Yu.I., Krysenko D.A., Polyakov V.E. Selectivity of low- and high-silica clinoptilolites with respect to alkali and alkaline-earth metal cations // Colloid J. – 2002. – V. 64, N 6. – P. 759–764.
31. Boles J.R. Composition, optical properties, cell dimensions, and thermal stability of some heulandite group zeolites // Am. Mineral. – 1972. – V. 57, N 9–10. – P. 1463–1493.
32. Döbelin N., Armbruster Th. Stepwise dehydration of Sr-exchanged heulandite: A single-crystal X-ray study // Am. Mineral. – 2003. – V. 88, N 4. – P. 527–533.
33. Sacerdoti M., Lucchetti G. The crystal structure of heulandite-Sr from Campegli (Liguria, Italy) // Microporous Mesoporous Mater. – 2010. – V. 131, N 1–3. – P. 310–313.
34. Yang P., Armbruster Th. Na, K, Rb, and Cs Exchange in Heulandite Single-Crystals: X-Ray Structure Refinements at 100 K // J. Solid State Chem. – 1996. – V. 123, N 2. – P. 140–149.

35. Gunter M.E., Armbruster Th., Kohler T. et al. Crystal structure and optical properties of Na- and Pb-exchanged heulandite-group zeolites // *Am. Mineral.* – 1994. – V. 79, N 7–8. – P. 675–682.
36. Толмачев А.М., Горшков В.И. Некоторые вопросы термодинамики ионного обмена // *Журнал физической химии.* – 1966. – Т. 40, № 8. – С. 1924–1929.
37. Иванов В.А., Карпюк Е.А. Некоторые аспекты термодинамики ионного обмена // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2015. – Т. 15, № 1. – С. 19–34.
38. Горонковский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка, 1974.
39. Eisenman G. Cation selective glass electrode and the mode of operation // *Biophys. J.* – 1962. – V. 2, N 2. – P. 259–323.
40. Armbruster Th., Gunter M.E. Crystal structures of natural zeolites // *Rev. Mineral. Geochem.* – 2001. – V. 45, N 1. – P. 1–67.

REFERENCES

1. Burzo E. *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology.* – New Series, Group III: Condensed Matter, 27, Subvol. 16. (Springer, Tectosilicates, part γ, 2013).
2. Johan E., Yamada T., Munthaliq M.W., Kabwadza-Cornerc P., Aono H., Matsue N. Natural Zeolites as Potential Materials for Decontamination of Radioactive Cesium. *Procedia Environ. Sci.* 2015. **28**: 52.
3. Dyer A., Chimedtsogzol A., Campbell L., Williams C. Uptake of caesium and strontium radioisotopes by natural zeolites from Mongolia. *Microporous Mesoporous Mater.* 2006. **95**(1–3): 172.
4. Seneca Sh.M., Rabideau A.J. Natural zeolite permeable treatment wall for removing Sr-90 from groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 2013. **47**(3): 1550.
5. Zheng R., Feng X., Zou W., Wang R., Yang D., Wei W., Li S., Chen H. Converting loess into zeolite for heavy metal polluted soil remediation based on “soil for soil remediation” strategy. *J. Hazard Mater.* 2021. **412**(1–9): 125199.
6. Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem. Eng. J.* 2010. **156**(1): 11.
7. Delkash M., Bakhshayesh B.E., Kazemian H. Using zeolitic adsorbents to cleanup special wastewater streams: a review. *Microporous Mesoporous Mater.* 2015. **214**: 224.
8. Sterba J.H., Sperrer H., Wallenko F., Welch J.M. Adsorption characteristics of a clinoptilolite-rich zeolite compound for Sr and Cs. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. **318**(1): 267.
9. Fajdek-Bieda A., Wróblewska A., Miądlicki P., Tołpa J., Michalkiewicz B. Clinoptilolite as a natural, active zeolite catalyst for the chemical transformations of geraniol. *React. Kinet., Mech. Catal.* 2021. **133**: 997.
10. Kraljević Pavelić S., Simović Medica J., Gumbarević D., Filošević A., Pržulj N., Pavelić K. Critical Review on Zeolite Clinoptilolite Safety and Medical Applications in vivo. *Front. Pharmacol.* 2018. **9**: 1350.
11. Breck D.W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use.* (New York: John Wiley & Sons Inc., 1974).
12. Chelishchev N.F., Volodin V.F., Kryukov V.F. *Ion-exchange properties of natural high-silica zeolites.* (Moscow: Nauka, 1988). [in Russian].
13. Jiménez-Reyes M., Almazán-Sánchez P.T., Solache-Ríos M. Radioactive waste treatments by using zeolites. A short review. *J. Environ. Radioact.* 2021. **233**: 106610.
14. Hijikata T., Koyama T., Aikyo Y., Shimura S., Kawanishi M. Strontium adsorption characteristics of natural Zeolites for permeable reactive barrier in Fukushima Daiichi nuclear power station. *J. Nucl. Sci. Technol.* 2021. **58**(10): 1079.
15. Ames L.L. Some zeolite equilibria with alkaline earth metal cations. *Am. Mineral.* 1964. **49**(7–8): 1099.
16. Pabalan R.T. Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites. *Rev. Mineral. Geochem.* 2001. **45**(1): 453.
17. Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E. Calorimetric studies of ion-exchange equilibria on clinoptilolite involving uncharged cations. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1999. **125**(12): 315.
18. Altshuler G.N., Shkurenko G.Yu. Cation exchange on heulandite. *J. Phys. Chem.* 1997. **71**(2): 334. [in Russian].
19. Soldatov V.S. *Simple ion-exchange equilibria.* (Minsk: Science and Technology, 1972). [in Russian].
20. Kokotov Yu.A., Pasechnik V.A. *Equilibrium and kinetics of ion exchange.* (Leningrad: Chemistry, 1970). [in Russian].
21. Barrer R.M., Rees L.V.C., Ward D.J. Thermochemistry and Thermodynamics of Ion Exchange in a Crystalline Exnge. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical.* 1963. **273**(1353): 180.

22. Gaines G.L., Thomas H.C. Adsorption Studies on Clay Minerals. II. A Formulation of the Thermodynamics of Exchange Adsorption. *J. Chem. Phys.* 1953. **21**: 714.
23. Howery D.G., Thomas H.C. Ion Exchange on the Mineral Clinoptilolite. *J. Phys. Chem.* 1965. **69**(2): 531.
24. Krysenko D.A., Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E. Estimation of the clinoptilolite selectivity with respect to the alkaline earth cations based on the thermodynamic characteristics of ion exchange. *J. Wat. Chem. Tech.* 2005. **27**(3): 1.
25. Harjula R., Lehto J. Memorandum. The International Workshop on Uniform and Reliable Nomenclature, Formulations and Experimentation for Ion Exchange, Helsinki, Finland, May 30 – June 1, 1994. *React. Funct. Polym.* 1995. **27**: 147.
26. Tarasevich Yu.I., Krysenko D.A., Polyakov V.E., Aksenenko E.V. The Heats of Exchange of Transition Metal Ions on the Na Form of Clinoptilolite. *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2008. **82**(9): 1506.
27. International Centre for Diffraction Data. – Swartmore, Pensilvania, U.S.A., 1977.
28. American Mineralogist: International Journal of Earth and Planetary Materials Research. <http://www.minsocam.org>
29. Mineralogy Database. <http://www.webmineral.com>
30. Tarasevich Yu.I., Krysenko D.A., Polyakov V.E. Selectivity of low- and high-silica clinoptilolites with respect to alkali and alkaline-earth metal cations. *Colloid J.* 2002. **64**(6): 759.
31. Boles J.R. Composition, optical properties, cell dimensions, and thermal stability of some heulandite group zeolites. *Am. Mineral.* 1972. **57**(9–10): 1463.
32. Döbelin N., Armbruster Th. Stepwise dehydration of Sr-exchanged heulandite: A single-crystal X-ray study. *Am. Mineral.* 2003. **88**(4): 527.
33. Sacerdoti M., Lucchetti G. The crystal structure of heulandite-Sr from Campegli (Liguria, Italy). *Microporous Mesoporous Mater.* 2010. **131**(1–3): 310.
34. Yang P., Armbruster Th. Na, K, Rb, and Cs Exchange in Heulandite Single-Crystals: X-Ray Structure Refinements at 100 K. *J. Solid State Chem.* 1996. **123**(2): 140.
35. Gunter M.E., Armbruster Th., Kohler T., Knowles Ch.R. Crystal structure and optical properties of Na- and Pb-exchanged heulandite-group zeolites. *Am. Mineral.* 1994. **79**(7–8): 675.
36. Tolmachev A.M., Gorshkov V.I. Some questions of thermodynamics of ion exchange. *J. Phys. Chem.* 1966. **40**(8): 1924. [in Russian].
37. Ivanov V.A., Karpyuk E.A. Some aspects of thermodynamics of ion exchange. Sorption and chromatographic processes. 2015. **15**(1): 19. [in Russian].
38. Goronovsky I.T., Nazarenko Yu.P., Nekryach E.F. *Brief reference book on chemistry.* (Kyiv: Naukova Dumka, 1974). [in Russian].
39. Eisenman G. Cation selective glass electrodes and their mode of operation. *Biophys. J.* 1962. **2**(2): 259.
40. Armbruster Th., Gunter M.E. Crystal structures of natural zeolites. *Rev. Mineral. Geochem.* 2001. **45**(1): 1.

Надійшла 04.01.2023, прийнята 05.09.2023