

В.А. Богатиренко <sup>1</sup>, В.А. Нестеровський <sup>2</sup>, Д.С. Каменських <sup>3,4</sup>, В.О. Євдокименко <sup>3</sup>,  
Т.В. Ткаченко <sup>3</sup>, О.В. Андрєєва <sup>1</sup>

## ПРИРОДА АКТИВНИХ ЦЕНТРІВ ПОВЕРХНІ САПОНІТІВ ТАШКІВСЬКОГО РОДОВИЩА УКРАЇНИ

<sup>1</sup> Український державний університет імені Михайла Драгоманова  
вул. Пирогова, 9, Київ, 01601, Україна, E-mail: vitabog@gmail.com

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
вул. Васильківська, 90, Київ, 03022, Україна, E-mail: v.nesterovski@ukr.net

<sup>3</sup> Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії ім. В.П. Кухаря Національної академії наук України  
вул. Мурманська, 1, Київ, 02094, Україна, E-mail: vau.77@ukr.net

<sup>4</sup> Інститут надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля Національної академії наук України  
вул. Автозаводська, 2, Київ, 0407, Україна, E-mail: kam04@ukr.net

В роботі обговорюються результати дослідження сапоніту з Ташківського родовища України. Методом рентгеноструктурного аналізу доведена необхідність попереднього очищення сапонітів від мінеральних домішок. Вивчення морфології, нанопрофілю та топографії поверхні сапоніту методами SEM-мікроскопії та атомно-силової мікроскопії виявило, що мінерал представлений агрегатами нано- та мікрочастинок пірамідальної форми. Характерною його особливістю є неоднорідність ізоморфних заміщень іонів у тетраедричній та октаедричній сітках структурного елементарного пакета. За даними рентгенофлюоресцентного аналізу, сапоніт містить значну кількість Fe(III), який ізоморфно заміщує магній Mg(II) і відповідно розміщений переважно в октаедричній сітці структурного пакета з зарядом від +0.35 до +0.37. Кількість і механізм ізоморфних заміщень визначають наявність сумарного негативного заряду кристалічної ґратки (від -0.38 до -0.3), величина якого забезпечує інтенсивну взаємодію з молекулами води міжпакетного простору з утворенням поверхневих ОН-груп. Відповідно на поверхні присутні як кислотні, так і основні центри Льюїса та Бренстеда з перевагою кислотних, тому функція кислотності становить 5.82, а точка нульового протонного заряду – рН = 5.5. Під час диспергування у воді відбувається трансформація частини основних центрів бічної поверхні у кислотні центри Бренстеда внаслідок їхнього протонування, що зумовлює підвищення рН дисперсійного середовища до рН = 8.0–8.6. Відповідно ізоіонний стан досягається за рН = 7.5. Відмінність значень рН, що характеризують ізоіонний стан поверхні та точку нульового протонного заряду (ТНПЗ), свідчить про присутність слабких кислотно-основних центрів поверхні. Дослідження адсорбції кислотно-основних барвників показало адсорбцію на сапонітах основних (рК = 1÷3) і кислотних (рК = 7÷14) барвників. Остання суттєво знижується внаслідок попередньої гідратації твердої поверхні – переважно бічних граней частинок. Із дисперсійного середовища з рН < 5.5 (ТНПЗ) не адсорбуються кислотні барвники, а при рН > ТНПЗ – основні.

**Ключові слова:** сапоніти, склад, морфологія, активні центри поверхні, точка нульового протонного заряду, ізоіонна точка, сорбція барвників

### ВСТУП

Водний алюмосилікат – сапоніт (Саp) входить до групи здатних до набухання глинистих шаруватих мінералів – смектитів. Цей мінерал часто присутній у складі полімінеральних глинистих утворень монтморилонітового типу, рідше є породоутворювальним і формує самостійні поклади. У світі відомо лише декілька родовищ сапонітових глин. Найбільші з них знаходяться в Україні – це сапоніти Ташківського родовища, які утворились внаслідок підводного

геохімічного вивітрювання та подальшої метаморфізації вулканічних туфів протерозою.

За останні кілька десятиліть дослідженню кристалічної структури, сорбційних, іонообмінних та фільтраційних властивостей сапонітів було присвячено численні роботи вітчизняних учених, наприклад [1, 4, 9–14, 16]. За даними, представленими в цих роботах, властивості природних сапонітів Ташківського родовища Хмельниччини є неоднозначними, а їхнє вивчення потребує надійних знань про структуру та склад цього глинистого мінералу. Сапоніти належать до Mg-глинистих мінералів

групи триоктаедричних смектитів, його природні поклади мають багатий елементний склад. Українські сапоніти збагачені не тільки магнієм, але й ферумом, тобто мають високий вміст «елементів життя», тому здавна їх використовували як добавки для підгодівлі тварин та для рекультивації ґрунтів. Елементний склад цього мінералу створює можливості його сучасного застосування як сорбентів, носіїв біологічно активних і лікарських речовин, в косметичі та медицині [1–14, 23].

За даними хімічного складу ідеалізовану формулу елементарної комірки мінералу Sap записують як  $M_{x/z}^{z+}[Mg_6][Si_{8-x}Al_xO_{20}](OH)_4 \cdot nH_2O$  [17]. Кристалічна структура елементарної комірки представлена структурним пакетом 2:1, побудованим з двох листів тетраедрично координованого силіцію ( $Si^{4+}$ ) та розміщеного між ними центрального листа октаедрично координованого магнію ( $Mg^{2+}$ ), рис. 2.

Згідно з літературними даними, сапонітам властиві значні гомо- та гетеровалентні ізоморфні заміщення, табл. 1 [11, 18, 19].

Таблиця 1. Характер іонних заміщень в структурному пакеті сапоніту

Гетеровалентні заміщення			Ізовалентні заміщення	
Тип заміщень	Співвідношення іонів	Знак заряду листа	Тип заміщень	Знак заряду листа
<i>Mg<sup>2+</sup> октаедричного листа заміщується на:</i>				
$Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$	$3Mg^{2+}/2Al^{3+}$	заміщення не створює додаткових позитивних зарядів у шарі	$Fe^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$	Заміщення без будь-яких змін заряду листа
$Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$	$1Mg^{2+}/1Fe^{3+}$	заміщення створює додаткові позитивні заряди у листі	$Mn^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$	
$Ti^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$	$1Fe^{3+}/1Ti^{4+}$			
<i>Si<sup>4+</sup> тетраедричного листа заміщується на:</i>				
$Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$	Будь-які	Заміщення створює негативний заряд листа: чим більше заміщень, тим більше величина негативного заряду	$Si^{4+} \rightarrow Ti^{4+}$	Заміщення без будь-яких змін заряду листа

Гетеровалентні заміщення в тетраедричній сітці  $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$  створюють локалізований структурний негативний заряд базальної поверхні листа. Ізоморфні заміщення в октаедричному шарі  $Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$  [18],  $Ti^{4+} \rightarrow Fe^{3+}$  зумовлюють появу структурних об'ємних позитивних зарядів, які частково компенсують заряд тетраедричної сітки, рис. 1. За характером заміщень

розрізняють три типи сапонітів: для сапонітів І типу характерні лише тетраедричні заміщення, сапоніти типу ІІ демонструють тенденцію до невеликої кількості октаедричних вакансій, а для сапонітів ІІІ типу характерне ізоморфне заміщення  $Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$  або  $Fe^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$  здебільшого в октаедричній координації.

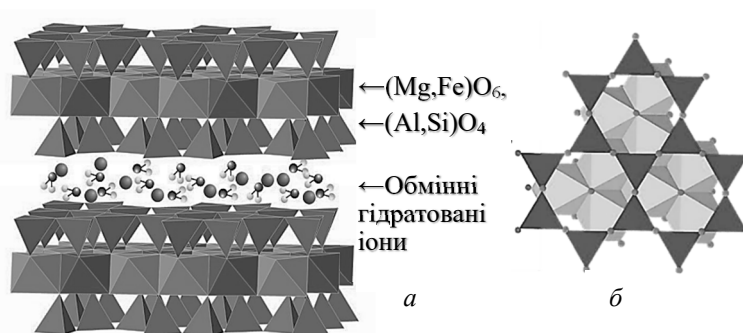


Рис. 1. Структура елементарного пакету триоктаедричного смектиту – сапоніту (а) та взаємне розміщення тетраедричного і октаедричного листів у пакеті (б) [17, 20]

Характер розподілу ізоморфних заміщень в тетра- та октаедричних листах і, відтак, зарядів в структурному пакеті визначає фізичні та хімічні властивості сапоніту – адсорбційні, іонообмінні, каталітичні тощо. Опосередкованою характеристикою природи і чисельності ізоморфних заміщень є елементний склад мінералу, а наслідком – кислотно-основна (К-О) природа поверхні наночастинок мінералів. Питання щодо структури активних центрів поверхні та механізмів їхнього виникнення є складними і викликають жвавий науковий інтерес, що також зумовлено дешевиною, високою доступністю сапонітових українських глин і спектром їхнього використання.

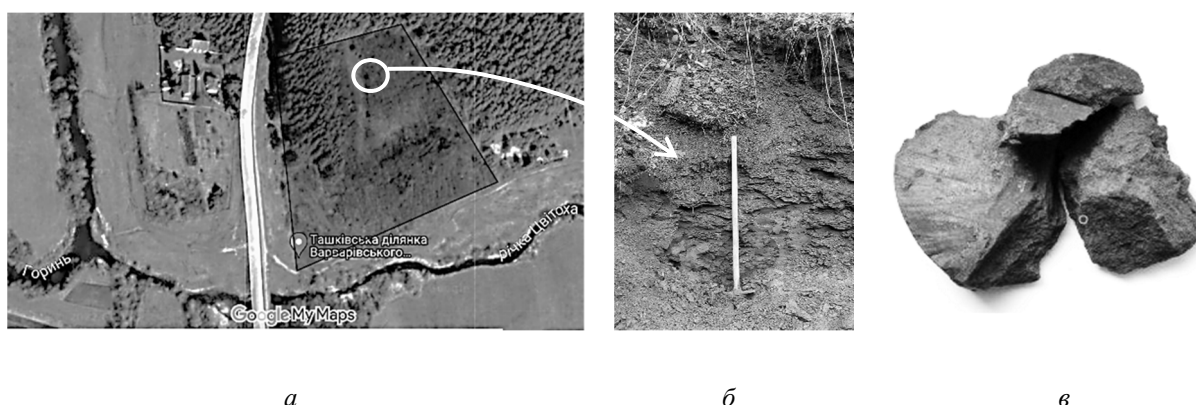
Узагальнення відомої наукової інформації дає підстави вважати, що значна мінливість хімічного складу сапоніту визначається процесами геологічного генезису та, відповідно, місцем його походження. Внаслідок цього ізоморфні заміщення іонів у структурі наночастинок сапоніту є неоднорідними, а мінералогічний склад сапонітових глин родовища різниться залежно від глибини та місця залягання продуктивного пласта.

Саме тому використання сапоніту у процесах адсорбції та каталізу потребує попереднього контролю компонентного складу і фізико-хімічних властивостей поверхні частинок, зокрема природи активних центрів. У відомих на сьогодні роботах зазвичай досліджується сапоніт – сирець; виявленню характеру активних центрів

поверхні очищених від домішок супутніх мінералів і хімічно немодифікованих сапонітів приділялось мало уваги. Отже, метою роботи є дослідження природи і розподілу активних центрів поверхні частинок додатково очищеного сапоніту – кислотно-основних центрів Льюїса і Бренстеда як таких, що зумовлюють фізико-хімічні властивості мінералу і визначають напрямки його застосування.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Зразки сапонітової глини Ташківського родовища біля північної околиці с. Ташки Славутського району брали в чотирьох точках; маса відібраних зразків з кожної точки становила 3 кг. Зразки відбирались з верхнього горизонту (до 20 м глибини) продуктивного пласта Ташківського родовища, в тих шарах пласта сапонітових покладів, в яких не було виявлено прошарків зеленуватих і світло-сірих кольорів (що свідчить про перебіг геохімічних процесів вивітрювання). Зразки були монолітними в сухому стані (тобто не сипучі) і мали однотонне шоколадно-коричневе забарвлення. Зразки брали в різних частинах розрізу – у верхній частині на глибині 1–1.5 м та з глибинних ділянок пласта (глибиною від 3 до 6 метрів) відбором проб з площі до 3 м<sup>2</sup>. Ділянки розкривали і відбирали зразки, які не були перед тим в контакт з зовнішнім середовищем. Характерною ознакою взятих для дослідження сапонітів є шоколадно-коричневе забарвлення та тонкоплитчаста структура залягання, рис. 2.



**Рис. 2.** Ташківське родовище: (а) місце розташування родовища на місцевості, (б) відслонення та (в) зовнішній вигляд зразків сапонітової глини (сапоніту – сирцю)

Дифрактограми сапонітової глини (XRD) були отримані з використанням дифрактометра X'Pert Pro в режимі CuK $\alpha$ -випромінювання ( $\lambda = 0.15406$  нм; 60 кВ, 55 мА). Значення кутів дифракції сканували від 5 до 120° (з кроком  $2\theta$  0.001). Морфологію поверхні порошоків очищеного сапоніту характеризували методом скануючої електронної мікроскопії. SEM – зображення були отримані за допомогою мікроскопа Zeiss Evo-10 (Carl Zeiss Microscopy, США), що працює при 20.0 кВ. Дослідження нанопрофілю та топографії поверхні проводили методом атомно-силової мікроскопії за допомогою атомно-силового мікроскопа NT-206 («Мікротестмашини», м. Гомель, Білорусь) зі стандартним зондом CSC37 та жорсткістю консолі 0.3–0.6 Н/м. Сканування проводили в контактному статичному режимі зі швидкістю 10 мкм/с і кроком 0.3 нм. Зразки сапоніту наважкою 4 мг розтирали в агатовій ступці впродовж 3 хв і змішували з етанолом (5 мл) 15 хв. Отриману суспензію (0.25 мл) наносили на скло і висушували при 50 °С до постійної маси.

Елементний склад сапоніту встановлювали за допомогою прецизійного аналізатора «EXPERT 3L» (модель U168), який призначений для прямого оперативного безруйнівного вимірювання масової частки (%) хімічних елементів у зразках, а також методом неруйнівного енергодисперсійного рентгенофлуоресцентного аналізу (ED XRF – Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) на рентгенівському спектрометрі СЕП-01 «Elvax-mini».

У роботі використовували методи, які дозволяють оцінити розподіл і концентрацію кислотно-основних центрів поверхні наночастинок сапонітів: визначення рН суспензії сапоніту – інтегральної кислотності ( $pH_{ii}$ ), рН ізоіонного стану ( $pH_{i-іон}$ ), встановлення точки нульового протонного заряду ( $pH_{ТНПЗ}$ ) та дослідження адсорбції кислотно-основних індикаторів за методом Гаммета [21]. Показники  $pH_{ТНПЗ}$ ,  $pH_{ii}$  суспензії та  $pH_{i-іон}$  визначали методом рН-метрії на приладі ULAB MP 511 з використанням скляного та хлоридосрібного електродів. Точку нульового протонного заряду ( $pH_{ТНПЗ}$ ) вимірювали потенціометричним титруванням суспензій очищеного сапоніту розчинами нітратної кислоти (0.1 М HNO $_3$ ) та лугу (0.1 М NaOH). Масова частка глинистого мінералу у

суспензії становила 0.75 %. Суспензії готували у воді та у водних розчинах натрій хлориду з різною іонною силою. Для цього наважку сапоніту диспергували у розчинах фонового електроліту (молярна концентрація NaCl, моль/дм $^3$ : 0,1; 0,01 та 0,001), витримували 5–7 хв при постійному перемішуванні до встановлення ізоіонної рівноваги і потім титрували розчинами кислоти або лугу з періодичністю 30 с. За кривими титрування визначали точку їхнього перетину, яка дає можливість кількісно оцінити точку нульового протонного заряду.

Для оцінки загальної кислотності  $pH_{ii}$  поверхні наночастинок сапонітів готували суспензії сапоніту (0.75 % мас.) на бідистильованій декарбонізованій воді ( $pH_0 = 6.2$ ). Через 13–16 с після приготування починали вимірювати показання рН суспензій при їхньому постійному перемішуванні: перші 96 с – з інтервалом через кожні 30 с, а далі, протягом 20 хвилин, – через кожні 50 с. За одержаною залежністю рН від часу знаходили значення рН суспензії в стані рівноваги – показник інтегральної кислотності сапоніту. Оцінку  $pH_{i-іон}$  проводили вимірюванням рН водних суспензій сапоніту з різною величиною  $pH_0$  фонового електроліту, яка змінювалась в межах від 3 до 10. Суспензії з масовою часткою сапоніту 0.75 % готували у розчинах калій нітрату з молярною концентрацією солі 0.1 моль/л, для яких встановлювали необхідне значення  $pH_0$  додаванням по краплям нітратної кислоти ( $C_{HNO_3} = 1.2$  моль/л) або водного розчину калій гідроксиду ( $C_{KOH} = 1.0$  моль/л). Суспензії перемішували на лабораторному струшувачі впродовж 2 год для встановлення адсорбційно-десорбційної рівноваги. Після цього суспензії відстоювали, надосадову рідину декантували і вимірювали рН розчину ( $pH_c$ ). За різницею значень рН до та після адсорбції ( $pH_0$  та  $pH_c$ ) розраховували зміну кислотності середовища ( $\Delta pH$ ) внаслідок адсорбції іонів H $^+$  або OH $^-$  за певних значень  $pH_0$  розчину:  $\Delta pH = pH_0 - pH_c$ . За графіком залежності  $\Delta pH$  від  $pH_0$  визначали точку перетину прямої з віссю абсцис ( $\Delta pH = 0$ ), що відповідає величині  $pH_{i-іон}$ .

Метод Гаммета оцінює адсорбцію одноосновних та однокислотних індикаторів з різною константою кислотної дисоціації на поверхні твердих речовин із водного середовища [9]. Використані індикатори та їхні характеристики наведені в табл. 2.

Таблиця 2. Характеристика використаних кислотно-основних індикаторів

Індикатор	Метилловий фіолетовий	Фуксин (основний)	Метилловий оранжевий	Метилловий червоний	Тимоловий синій	Індигокармін
$M(X)$ , г/моль	407.979	337.86	327.33	269.3	466.6	466.4
Молярна концентрація барвника, ммоль/л	0.075	0.02	0.03	0.02	0.02	0.015
Формула	$C_{25}H_{30}N_3Cl$	$C_{20}H_{20}N_3Cl \cdot 4H_2O$	$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$	$C_{15}H_{15}N_3O_2$	$C_{27}H_{33}NO_5S$	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
$pK_a$	0.8	2.10	3.46	5.1	9.2	12.80
Інтервал рН зміни забарвлення	2–3	–	3.1–4.4	4.2–6.3	8.0–9.6	11.6–14.6
Зміна забарвлення	Синій → фіолетовий	–	Червоний → жовтий	Червоний → жовтий	Жовтий → синій	Синій → жовтий
$\lambda_{max}$ , нм	580	540	460	430–440	430–460	610

Адсорбція індикаторів в умовах аналізу відбувалась відповідно до їх значення  $pK_a$  на кислотно-основних центрах Бренстеда і Льюїса. За даними зміни оптичної густини водних суспензій сапоніту, порівняно з розчином барвника, кількісно оцінювали сумарний вміст активних центрів ( $q$ , ммоль/г) на поверхні досліджуваного зразка, що еквівалентний адсорбованому індикатору:

$$q_{pK_a} = \frac{C_{ind} V_{ind}}{D_0} \left( \left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \right| \pm \left| \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \right),$$

де  $C_{ind}$  і  $V_{ind}$  – концентрація і об'єм розчину індикатора, ммоль/л;  $m_1$  і  $m_2$  – маса сапоніту при вимірюванні  $D_1$  і  $D_2$ ; в символі « $\pm$ » знак « $\leftarrow$ » відповідає однонаправленій зміні  $D_1$  і  $D_2$  відносно  $D_0$ , а знак « $\rightarrow$ » відповідно різнонаправленій.

Оптичну густину розчинів вимірювали на спектрофотометрі UV/VIS 5800PC (Китай). Спочатку визначали оптичну густину вихідних розчинів індикаторів ( $D_0$ ). Далі готували дві серії суспензій сапонітового порошку. Для знаходження  $D_1$  до наважки повітряно сухого сапоніту додавали розчини індикаторів і після досягнення адсорбційної рівноваги вимірювали оптичну густину дисперсійного середовища. Показник  $D_2$  дозволяє врахувати зміну оптичної густини розчину після сорбції барвника на частинках заздалегідь гідрофілізованого сапоніту, маса якого додатково визначалась ( $m_2$ ). Для цього готували суспензії досліджуваних зразків сапоніту в дистильованій воді, витримували 60 хв, далі декантували водну фазу і до осаду

додавали розчин відповідного індикатора. Після встановлення адсорбційної рівноваги відділяли фільтрат і вимірювали його оптичну густину, що відповідає залишковій концентрації барвника.

Ступінь сорбції  $R$  (%) барвників оцінювали за зменшенням їхньої концентрації в розчині за формулою:

$$R = \frac{C_{ind,0} - C_{ind,рiвн.}}{C_{ind,0}} \cdot 100 (\%).$$

Функцію кислотності поверхні сапонітів обчислювали за формулою

$$H_0 = \frac{\sum (pK_a \cdot q_{pK_a})}{\sum q_{pK_a}}.$$

Максимальне вилучення барвника сорбентом досяглось за умов: маса наважки – 0.5 г, об'єм розчину – 50 мл, тривалість сорбції – не менше 30 хв за інтенсивності перемішування 77 об/хв.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Для вивчення гранулометричного, хімічного, мінерального складу сапоніту та морфології частинок мінералу зразки природного сапоніту – сирцю були попередньо підготовлені та очищені. Очищення проводили відбором грубих механічних домішок з подальшим подрібнюванням на дробарці, висушуванням за кімнатної температури та просіюванням. Для видалення грубозернистих теригених домішок глину витримували у дистильованій воді впродовж 24 годин, після чого піддавали відмулюванню з наступною обробкою хлоридною кислотою з масовою

часткою 10 %. Після видалення домішок, очищену глинисту фракцію висушували за температури 90–110 °С та подрібнювали на дисковому подрібнювачі. Одержані очищені та подрібнені порошкоподібні зразки сапоніту склалися з двох фракцій: фракції з розміром частинок 1–10 мкм – 45 % та фракції з розміром частинок менше 1 мкм – 55 %. Фракційний склад сапоніту підтверджується даними електронної мікроскопії, наведеними на рис. 3. Згідно з зображеннями SEM, сапоніт представлений зернами агрегованих мікрокристалічних частинок, які не мають чітко визначеної форми. Діаметр агрегатів становить переважно 2–5 мкм, однак зустрічаються і крупніші частинки.

Вивчення нанопрофілю та топографії поверхні частинок очищеного сапоніту методом атомно-силової мікроскопії показало такі результати. На рис. 4 а представлено

3D-зображення ділянки поверхні розміром 10.1 мкм × 10.1 мкм.

Шорсткість цієї ділянки становить  $R_a = 4.1$  нм, а перепад западин та висот потрапляє в межі від –20.7 до +51.0 нм. Можна виділити три характерні ділянки: великі агрегати (рис. 4 d), скупчення дрібніших частинок (рис. 4 b, c) і лінійні (гребенеподібні) утворення (рис. 4 e). Висоти великих агрегатів (рис. 4 d) становлять переважно 35.5–46.3 нм, а дрібніших – 4.9–6.3 нм. Довжини агрегатів (мкм) коливаються від 1.4 до 1.7, а ширина 0.97–1.4 мкм. Для повнішого встановлення будови великих агрегатів було проведено виділення одного агрегату з ділянкою 2.2 мкм × 2.0 мкм × 68.2 мкм. На 3D-зображенні видно, що цей агрегат (конгломерат) сформований із частинок прямокутної форми.

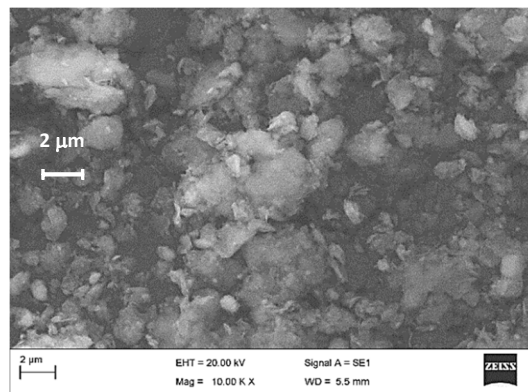


Рис. 3. SEM-зображення сапоніту

Область скупчення дрібних частинок (рис. 4 c, e) характеризується шорсткістю  $R_a = 2.9$  нм. Частинки є пірамідками, в основному, з гострими вершинами. Дані профілограми цієї ділянки свідчать, що перепад западин і висот тут менший і становить від –12.6 до +18.9 нм.

На рис. 4 e наведено виділену гребенеподібну ділянку, яка є доріжкою з окремих частинок. На її 3D-зображенні чітко видно гострі пірамідки або зрізані частинки з плоскими вершинами, які становлять безперервний ланцюжок. Загальний перепад висот і западин становить від –8.6 до +14.4 нм при шорсткості  $R_a = 2.3$  нм. Для визначення розмірів складових гребенеподібних частинок

було проведено переріз характерної ділянки гребеня та встановлено його профіль. Виявилось, що гребінь утворений наночастинками з висотами: 18.7, 8.6, 3.9, 5.3, 4.4, 7.04, 5.2, 1.7 нм.

Хімічний склад природного та очищеного сапоніту за даними рентенофлуоресцентного аналізу, виражений у формі оксидів базових елементів, подано в табл. 3. Масова частка води в сапонітах досягає 0.52 %. У складі сапоніту були визначені також мікроелементи Cl, Ni, Cu, Zn, Ga, Sr, Zr, Pb, As, Se, Nb, Mo, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Hf, Pt, Ta, W, Re, Os, Ir, Au, Hg, Cd, Tl, Bi, Th, U, сумарна кількість яких не перевищує 0.2 %.

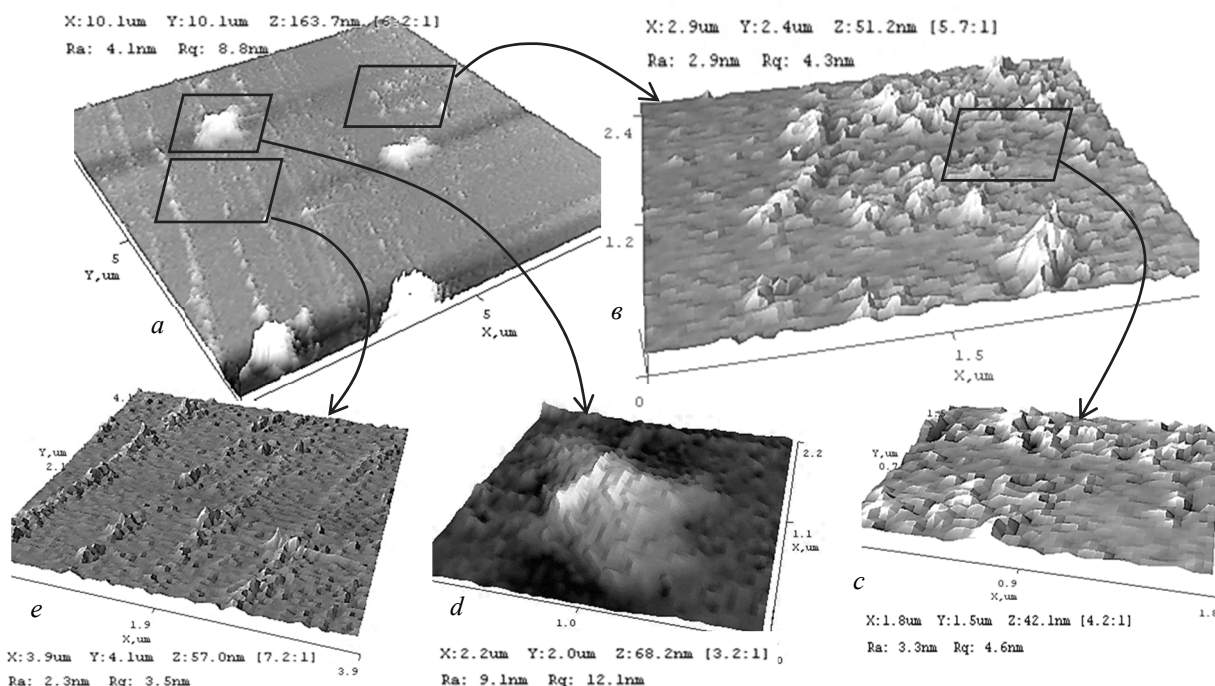


Рис. 4. 3D-зображення характерних ділянок порошків природного очищеного сапоніту, одержані методом атомно-силової мікроскопії

Таблиця 3. Основний оксидний склад сапонітової глини та очищеного сапоніту (Sap)

Формула оксиду	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O
Масова частка оксидів (%)	<i>Сапоніт у складі глини - сирцю</i>									
	54.795	8.516	14.606	17.272	2.480	2.051	–	0.28	–	–
	<i>Сапоніт очищений</i>									
	48.46	8.46	13.34	13.23	1.75	1.35	0.81	0.16	0.12	0.08

Основними хімічними елементами структурного пакета сапоніту є Si, Al, Fe, Ti та Mg. У міжпакетному просторі функцію катіона – компенсатора заряду структурного пакета алюмосилікату, ймовірно, виконує переважно Са: присутність K<sup>+</sup> та Na<sup>+</sup> незначна. Відповідно модель структурної організації сапоніту Ташківського родовища зазвичай виражають формулою

Ca<sub>0,25</sub>(Mg, Fe)<sub>3</sub>[(Si, Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O, в якій відображено, що в тетраедричних сітках сапоніту присутні ізоморфні заміщення Si атомами Al, а в октаедричних сітках переважає Mg<sup>2+</sup> з досить значним його заміщенням катіонами Fe(III) [5, 7, 11]. У міжпакетному просторі силами фізичної адсорбції утримуються молекули води, які можуть оборотно видалятися з нього.

З даними РФА корелюють результати рентгенофазового аналізу зразків сапоніту – сирцю (взятих з різних глибин) і очищеного сапоніту (рис. 5).

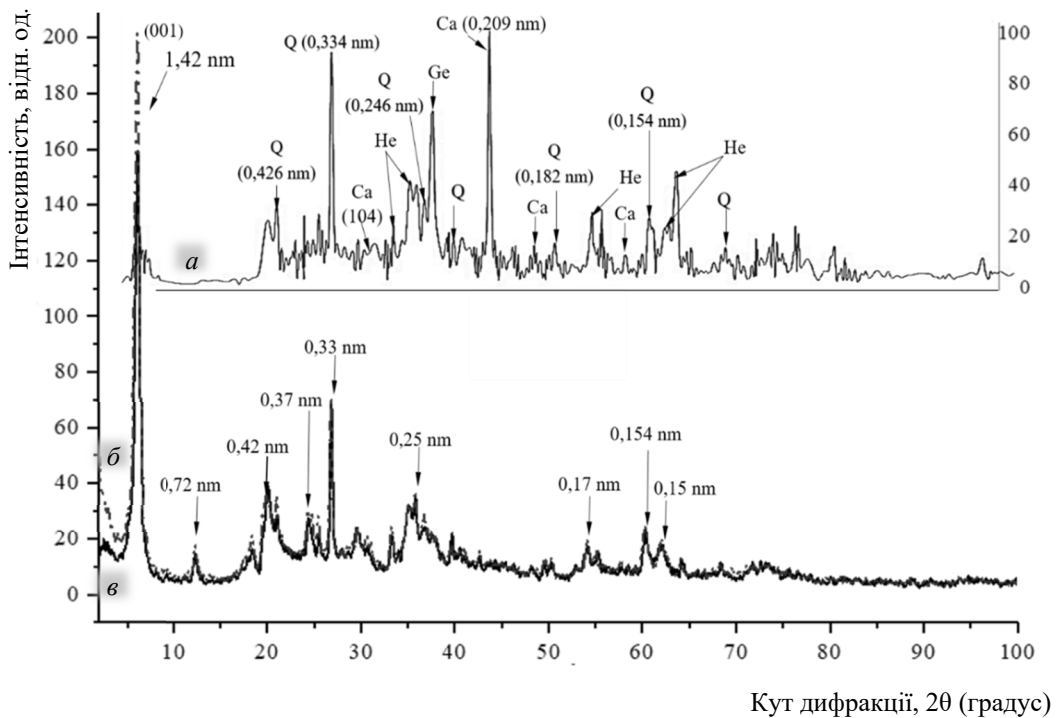
Аналіз дифрактограм засвідчує, що чистота сапонітової глини уздовж розрізу пласта змінюється і залежно від місця відбору результат щодо фазового та хімічного складу сапоніту є різним. Для зразків сапоніту-сирцю, взятих у верхній частині пласта на глибині 1–1.5 м (рис. 5 а), реєструється найбільший вміст домішкових компонентів: кварцу (як грубозернистого з рефlekсами 4.24, 3.322 Å, 2.53, 2.29, 2.13, 1.82, 1.54, 1.45 Å, так і пилуватого, тобто високодисперсного); гематиту з рефlekсами 3.69, 2.70, 2.52, 1.70 Å або гетиту – 4.19, 2.58, 2.43, 1.51, 1.42 та 1.39 Å; анатазу (3.53 Å) і кальциту (2.8584, 3.037, 2.4947, 2.2869, 2.0964, 1.9294, 1.9122, 1.8770 Å).



Присутність кальциту, оксидів й оксигідроксидів заліза та анатазу підтверджується і тим, що після очищення сапоніту вміст кальцію, сполук заліза і титану за даними рентгенофлюоресцентного аналізу зменшується. Анальцим не був виявлений; відсутність цього мінералу у верхньому горизонті продуктивного пласта сапонітових глин пояснюють їх руйнуванням під дією поверхневих фільтруючих вод [7, 12]. Титан оксид присутній, ймовірно, і як окрема мінеральна фаза, і як ізоморфна домішка феруму(III) в октаедричному листі структурного

пакета сапоніту. Очистити від теригенних домішок сапонітову глину можна проведенням процесів відмулювання з подальшою обробкою розбавленою хлоридною кислотою. Внаслідок такої обробки знижується вміст переважно карбонатів та сполук заліза.

Аналіз зразків, які відбирались з пласта на більших глибинах (3–6 м), показав наявність сапоніту зі структурою  $\text{Ca}_{0.43} \text{Mg}_{2.02} \text{Fe}_{0.2} \text{Ti}_{0.04} [\text{Al}_{1.68} \text{Si}_{2.765} \text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$  з рефlekсами, що наведені в табл. 4: перший зразок є сапонітом – сирцем (рис. 5 б), а другий – очищеним сапонітом (рис. 5 в).



**Рис. 5.** Дифрактограми зразків сапоніту, відібраних з верхнього горизонту пласта сапонітової породи Ташківського родовища: (а) сапоніт-сирець з глибини до 1–1.5 м; (б) сапоніт-сирець з глибини від 3 до 6 м; (в) очищений сапоніт з глибини від 3 до 6 м

**Таблиця 4.** Значення рефlekсів на дифрактограмах зразків сапонітів, взятих з глибини 3-6 м

Sap – 1			Sap – 2	
2-theta (deg)	d (ang.)	Rel. int. I (a.u.)	2-theta (deg)	d (ang.)
6.168(16)	14.32(4)	100.00	6.238(18)	14.16(4)
20.95(5)	4.237(10)	33.91	12.34(4)	7.17(2)
24.32(5)	3.656(7)	27.48	19.93(3)	4.452(6)
26.819(7)	3.3215(8)	9.24	26.79(2)	3.325(3)
35.39(5)	2.535(3)	37.44	54.14(11)	1.693(3)
60.22(8)	1.5355(18)	6.32	60.26(9)	1.535(2)
61.95(12)	1.497(3)	6.14	61.98(17)	1.496(4)



Для орієнтованих і висушених на повітрі зразків цих сапонітів  $d_{001}$  змінюється від 14.16 до 14.32 Å. Уміст теригенних домішок у зразках такого сапоніту-сирцю значно менший. Після його додаткового очищення не вдається повністю позбавитись домішок кварцу: видаляється лише грубозерниста фракція, а пилюватий високодисперсний кварц (light quartz з рефlekсами 3.34, 1.95, 1.66 Å) залишається в сапоніті.

Відомо, що сапоніти Ташківського родовища характеризуються досить значним негативним зарядом тетраедричного шару в межах  $-0.75 \div -0.67$  внаслідок заміщення  $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$  [22]. Гетеровалентний ізоморфізм в октаедричному шарі переважно пов'язаний з заміщеннями  $Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ , які зумовлюють появу позитивного заряду  $+0.37 \div +0.35$ . Внаслідок компенсації зарядів тетра- й октаедричних сіток сумарний заряд кристалічної ґратки в структурі мінералу з розрахунку на формульну одиницю є негативним  $-0.38 \div -0.3$ . Він остаточно нейтралізується гідратованими обмінними катіонами міжпакетного простору – переважно  $Ca^{2+}$ . Такий заряд структурного пакета зумовлює інтенсивну взаємодію молекул води з твердою поверхнею частинок сапонітів, яка веде до дисоціації агрегатів у водному середовищі з утворенням дисперсії відокремлених наночастинок або нано-

пластинок, товщина яких досягає 1 нм (див. рис. 2, 4, 5). Можливим також є розшарування кристалічного наноагрегату по осі  $c$ , що супроводжується зломом і утворенням бічних ребер з ненасиченими валентними зв'язками атомів тетраедричних (Si, Al) та октаедричних (Mg, Fe, Al) сіток з утворенням вторинних зарядів в структурному пакеті [17]. Природа цих зарядів пов'язана з появою розірваних груп Al-OH, Fe-OH амфотерних гідроксидів, а також Si-O та Mg-OH. Знак заряду на бічних поверхнях може бути як позитивним, так і негативним, залежно від рН водного середовища.

У тетраедричному листі базальної поверхні структурного пакету ізоморфні заміщення безводного сапоніту є активними центрами Льюїса. Кислотні центри Льюїса (КЦЛ) утворені електроноакцепторними орбіталями катіонів  $Al^{3+}$  і сусіднім електронодефіцитним атомом силіцію. Основні центри Льюїса (ОЦЛ) виникають на електронодонорних іонах оксигену  $[AlO_4]^-$ , безпосередньо пов'язаних з атомами Al, що замістили Si, внаслідок їхньої поляризації (рис. 6 а). В цілому, результатом таких гетеровалентних заміщень і поляризації аніонів є виникнення переважно негативного заряду поверхні нанокристалітів глинистого мінералу, величина та розподіл якого прямо залежить від кількості ізоморфних заміщень. Аналогічну роль можуть відігравати і катіони  $Fe^{3+}$  у випадку заміщень  $Fe^{3+} \rightarrow Si^{4+}$ .

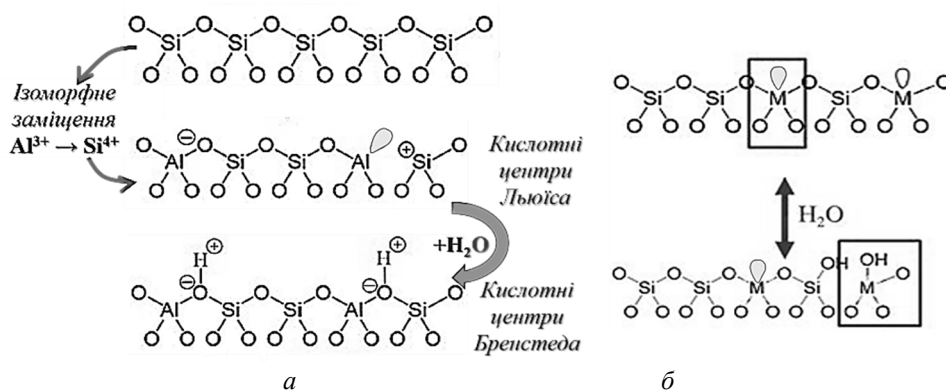


Рис. 6. Кислотні центри Льюїса та Бренстеда [24]:

а – основний механізм утворення; б – альтернативний механізм утворення

Внаслідок взаємодії базальної поверхні структурного пакета з молекулами структурованої міжпакетної води, завжди присутньої в смектитах, утворюються

кислотні центри Бренстеда (КЦБ). Зокрема, контакт молекули води з поверхнею КЦЛ базальних поверхонь забезпечується донорно-акцепторною взаємодією неподіленої

електронної пари атома кисню молекул координаційно зв'язаної води з вакантною *p*-орбітальною атома Al або Fe (рис. 6 а).

Гетеролітична дисоціація молекули води на частині поверхні зумовлює формування гідроксильних груп, а звільнений при цьому іон  $H^+$  зв'язується донорно-акцепторним зв'язком з неподіленими електронними парами місткового атома кисню, локалізованого в містковому кластері Si-O-Al (сусіднього основного центра Льюїса), тобто в цих місцях поверхні негативний заряд поверхні компенсується протонами  $H^+$  або гідроксоній-іонами  $H_3O^+$ .

Альтернативним шляхом утворення кислотних центрів Льюїса є селективна модифікація тетраедричної сітки шляхом ізовалентного ізоморфного заміщення атомів силіцію атомами інших чотиривалентних елементів (рис. 6 б) [24].

В октаедричному листі ізоморфні заміщення створюють центри Льюїса лише на бокових поверхнях (ребрах) структурного пакета. В цьому випадку КЦЛ утворюються заміщеннями  $Fe^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$  або розташованими на октаедричних ребрах координаційно-ненасиченими  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ . ОЦЛ представлені ненасиченими атомами кисню ( $O^{2-}$ ), розміщеними на бічних ребрах тетраедричних та октаедричних сіток кристалічної ґратки. Гідратація бокових поверхонь структурного пакета мінералу у водних розчинах супроводжується появою вторинних центрів Бренстеда. Вторинними

слабкими основними центрами Бренстеда є поверхневі групи (Mg, Fe)-OH, що з'являються при гідратації координаційно ненасичених атомів металічних елементів. Вторинні кислотні центри Бренстеда можуть виникати внаслідок гетеролітичного розкладання води і протонування гідроксильних груп поверхні  $Al-OH_2^+$ ,  $Fe-OH_2^+$ ,  $Mg-OH_2^+$ . Формування певного типу вторинних центрів Бренстеда визначається процесами протонування і депротонування, перебіг яких залежить від рН дисперсійного середовища (рис. 7–10) [21, 25].

Для з'ясування кислотно-основного стану поверхні наночастинок сапонітів визначали інтегральну кислотність  $pH_{ii}$  (рис. 7),  $pH_{i-ion}$  ізоіонного стану (рис. 8) та точку нульового протонного заряду  $pH_{ТПЗ}$  (рис. 9).

Загальний стан кислотності оцінюється за величиною рН, за якої досягається адсорбційно-десорбційна рівновага у водних суспензіях. Для визначення  $pH_{ii}$  вимірювали величину рН водних дисперсій сапоніту та її зміну з часом з моменту приготування (рис. 7 а). Протягом перших 180 секунд після занурення наважки зразка в деіонізовану воду спостерігалась різка зміна рН з 6.2 до 8.4. Приблизно через 13 хв рН водної суспензії після початкового різкого зростання встановлюється на показаннях в межах  $8.5 \div 8.7$ . За таких рН досягається адсорбційно-десорбційна рівновага між дисоційованими кислотними і основними групами на поверхні частинок сапоніту.

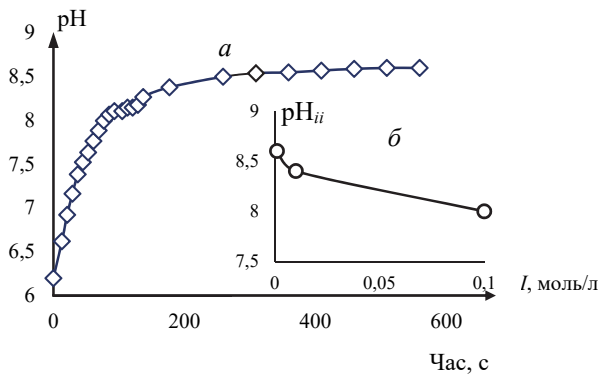


Рис. 7. Зміна рН суспензії сапоніту: а – рН водних суспензій з часом; б – зміна  $pH_{ii}$  залежно від іонної сили (*I*) середовища

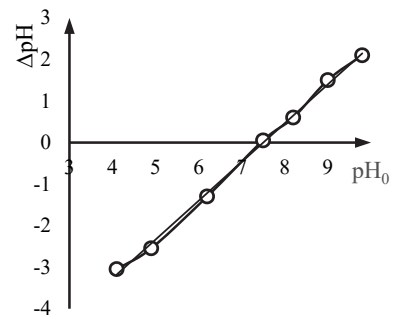


Рис. 8. Залежність  $\Delta pH$  від  $pH_0$

Підлужування водної суспензії сапоніту у початковий момент часу і досить велику швидкість зміни рН можна пояснити високим вмістом магнію та протонізацією поверхневих слабкоосновних груп Mg–OH, Fe–OH-груп бічних граней з утворенням Mg–OH<sub>2</sub><sup>+</sup> і Fe–OH<sub>2</sub><sup>+</sup> внаслідок гетеролітичного розриву адсорбованих молекул води [26]. Додатковим суттєвим чинником зростання рН є розшарування пірамідальних агрегатів сапоніту по осі *c*, злам з утворенням бічних сколів під час диспергування у воді і, відповідно, збільшення площі контакту саме бічних поверхонь з водним середовищем [27–29].

Збільшення іонної сили розчину (рис. 7 б) знижує рН рівноважного стану з 8.6 до 8.0, що зумовлено стисненням обкладинки Штерна подвійного електричного шару, утвореного OH-іонами [21].

Для встановлення величини рН ізоіонного стану (рН<sub>і іон.</sub>) визначали зміну кислотності фонового електроліту – 0.1 М розчину KNO<sub>3</sub> (рН<sub>0</sub>) внаслідок адсорбції молекул води, іонів Н<sup>+</sup> та ОН<sup>–</sup> на бокових ребрах наночастинок сапоніту на момент встановлення адсорбційно-десорбційної рівноваги. Концентрацію іонів Н<sup>+</sup> та ОН<sup>–</sup> у фонному електроліті регулювали додаванням розчинів 0.1М HNO<sub>3</sub> та 0.1М NaOH в межах рН від 3 до 10 (рис. 8). Відомо, що ізоіонний стан характеризується умовою ΔрН = 0, коли кількість кислотних (Н<sup>+</sup>) та основних груп (ОН<sup>–</sup>) на поверхні твердого тіла буде однаковою. Для досліджених зразків очищеного сапоніту у фонному електроліті з іонною силою 0.1 моль/л ця величина становить рН<sub>і-іон.</sub> = 7.5 і близька до рН суспензій сапоніту у дисперсійному середовищі з такою ж іонною силою (див. рис. 7 б). Отже, значення ізоіонної точки, визначене методом потенціометричного титрування водної суспензії сапоніту, корелює з представленими вище результатами.

Важливу електрохімічну характеристикою поверхні сапоніту, яка використовується для оцінки сумарного поверхневого заряду нанокристала глинистого мінералу, є точка нульового протонного заряду (ТНПЗ). Величина рН, яка відповідає точці нульового протонного заряду, визначається процесами протонізації або депротонізації поверхневих гідроксильних груп. ТНПЗ оцінювали за кривими титрування і фіксували значення

рН<sub>ТНПЗ</sub>, при якому на утворення заряду на поверхні не витрачалась ні кислота, ні оснóва (рис. 9). Такі умови відповідають області, в якій перетинаються криві титрування водних суспензій з різною іонною силою дисперсійного середовища.

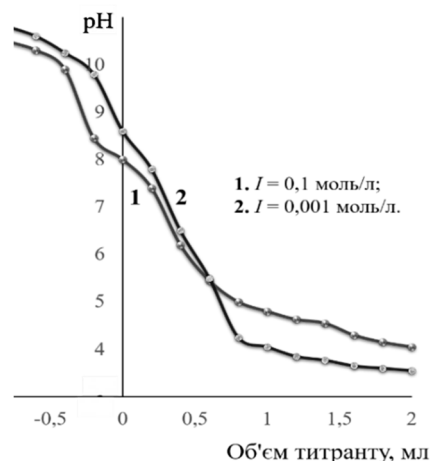


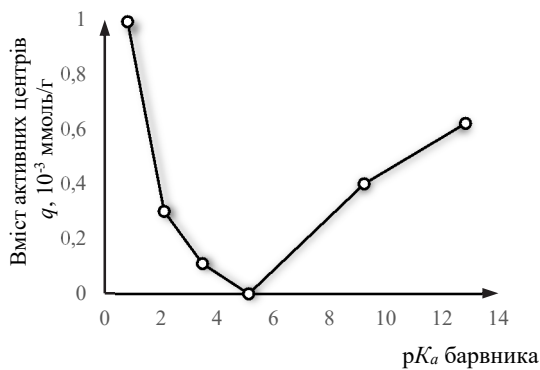
Рис. 9. Криві кислотно-основного титрування суспензії сапоніту з різною іонною силою фонового електроліту, *I* (моль/л): 1 – 0.001, 2 – 0.1

На поверхні частинок сапоніту присутні два види електричного заряду. По-перше, незалежний від рН постійний негативний заряд, зумовлений ізоморфними заміщеннями у структурі базальної поверхні структурного пакета глинистого мінералу. І, по-друге, змінний і залежний від рН заряд, що виникає під час гідратації поверхневих гідроксильних груп бічних граней у водному середовищі. Лише, бічна поверхня структурного пакета, залежно від рН, може нести негативний, позитивний заряд або не мати заряду.

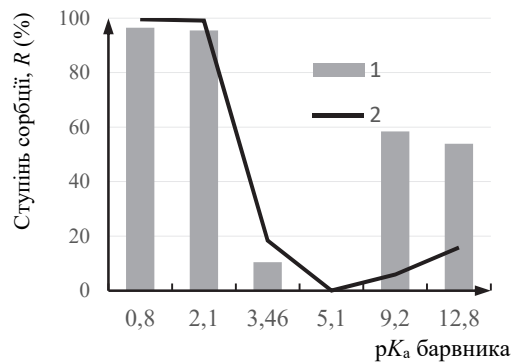
Експериментальні дані свідчать, що для сапонітів можна виділити область значень рН = 5.5–7.5, в якій криві титрування майже збігаються; перетин кривих реєструється за рН<sub>ТНПЗ</sub> = 5.5. При титруванні лугом, коли кислотність середовища відповідає умові рН дисперсійного середовища більше за рН<sub>ТНПЗ</sub>, відбувається дисоціація поверхневих гідроксильних груп, що зумовлює негативний заряд поверхні. Під час титрування кислотою, коли рН < рН<sub>ТНПЗ</sub>, гідроксильні групи твердої поверхні зв'язують протони, внаслідок чого на бічних гранях виникає позитивний заряд (табл. 5).

**Таблиця 5.** Умови та рівняння перебігу можливих процесів протонізації та депротонізації гідроксильних груп поверхні наночастинок сапонітів [29–32]

Рівняння ймовірних перетворень	Умови можливого перебігу	Рівняння ймовірних перетворень	Умови можливого перебігу
$pH_{\text{середов.}} > 5.5$		$pH_{\text{середов.}} < 5.5$	
$\equiv Si-OH + OH^- \rightarrow \equiv Si-O^- + H_2O$	$pH > 2$	$\equiv Si-OH + H^+ \rightarrow \equiv Si-OH_2^+$	$pH < 2$
$=Al-OH + OH^- \rightarrow =Al-O^- + H_2O$	$pH > 9$	$=Al-OH + H^+ \rightarrow =Al-OH_2^+$	$pH < 9$
$=Fe-OH + OH^- \rightarrow =Fe-O^- + H_2O$	$pH > 8$	$=Fe-OH + H^+ \rightarrow =Fe-OH_2^+$	$pH < 7.7$
$-Mg-OH + OH^- \rightarrow -Mg-O^- + H_2O$	$pH > 4$	$-Mg-OH + H^+ \rightarrow -Mg-OH_2^+$	$pH < 12$



**Рис. 10.** Розподіл активних центрів певної сили на поверхні сапонітів



**Рис. 11.** Ступінь сорбції барвників залежно від їхньої рKa: 1 – на повітряно-сухому сапоніті; 2 – на попередньо гідратованому сапоніті

У водних розчинах із значенням  $pH \approx 7$  негативний заряд базальної поверхні сапонітів зумовлений переважною дисоціацією поверхневих  $\equiv Si-OH$  груп. На бічних ребрах, сколах наночастинок сапонітів в такому середовищі можлива протонізація  $(Al, Fe, Mg)-OH$  груп і поява позитивного заряду бічної поверхні. Основний внесок у формування позитивного заряду дає протонізація  $Mg-OH$  груп. За  $pH = 5.5$  співвідношення цих зарядів стає однаковим.

Відмінність між значеннями  $pH_{\text{ТНПЗ}}$  та  $pH_{\text{Г-іон}}$  суспензій сапоніту свідчить про наявність на поверхні частинок слабких основних та кислотних центрів Бренстеда.

Якісну характеристику та кількісну оцінку кислотно-основної природи активних центрів сапонітів одержали на основі даних адсорбції кислотно-основних барвників (рис. 10, 11). За даними рис. 10 адсорбція барвників з областю  $pK_a = 4 \div 6$  практично відсутня. Селективна адсорбція основних індикаторів з  $pK_a = 0 \div 4$  зростає зі зменшенням  $pK_a$ , що свідчить про наявність достатньо сильних кислотних

центрів Бренстеда, очевидно, базальної поверхні структурного пакета філосилікату. Зі збільшенням  $pK_a > 6$  селективна адсорбція кислотних індикаторів також зростає, що є доказом існування основних центрів Бренстеда, ймовірно, переважно на бічних ребрах частинок.

Виявлена закономірність у досліджуваному діапазоні  $pK_a$  індикаторів доводить існування як кислотних, так і основних центрів Бренстеда з певною перевагою кислотних центрів. Саме тому обчислена нами функція кислотності поверхні становить 5.82 [33, 34].

Вплив попередньої гідратації поверхні на процес адсорбції барвників можна проаналізувати за характером зміни ступеня сорбції барвників ( $R, \%$ ) залежно від їхнього  $pK_a$  (рис. 11). Виявилось, що сорбція основних барвників ( $pK_a = 0 \div 4$ ) на кислотних центрах практично однакова як для зразків повітряно-сухого сапоніту, так і для зразків сапоніту, які перед адсорбційними дослідженнями витримували в дистильованій воді впродовж

60 хв. Натомість адсорбція кислотних барвників на основних центрах бічної поверхні наночастинок мінералу суттєво зменшується після попередньої гідратації твердої поверхні. Можна припустити, що виявлений ефект пов'язаний із переходом деякої кількості основних центрів Бренстеда в кислотні центри Бренстеда через їхнє протонування у водному дисперсійному середовищі (див. табл. 5). Таке пояснення підтверджується даними вищенаведених досліджень.

### ВИСНОВКИ

На основі проведених досліджень можна зробити такі висновки. Сапоніти Ташківського родовища України – це перспективна природна сировина для створення сучасних сорбентів, каталізаторів та інших функціональних матеріалів. Особливістю сапонітових глин є значна мінливість хімічного складу, характеру ізоморфних заміщень в структурі мінералу залежно від процесу геологічного генезису та місця походження. Характерною особливістю сапоніту є неоднорідність ізоморфних заміщень іонів у тетраедричній та октаедричній сітках структурного елементарного пакета. Їхня природа та кількість визначають наявність сумарного залишкового негативного заряду кристалічної ґратки (від  $-0.38$  до  $-0.3$ ), величина якого забезпечує інтенсивну взаємодію з молекулами води міжпакетного простору з утворенням поверхневих ОН-груп. За даними рентгеноструктурного аналізу,

сапоніт – сирець містить мінеральні домішки кварцу, гетиту та гематиту, карбонатів. Колоїдно-хімічне відмулювання сапонітових глин сприяє його очищенню. Вивчення морфології, нанопрофілю та топографії поверхні частинок очищеного сапоніту виявило, що сапоніт представлений агрегатами нано- та мікрочастинок пірамідальної форми. У водному середовищі такі агрегати розщеплюються на окремі наночастинки, що збільшує площу контакту бічної поверхні з водою. Тому під час утворення суспензії адсорбційно-десорбційна рівновага досягається за рН 8.0–8.6. При цьому на базальній поверхні в місцях ізоморфного заміщення формуються кислотні центри Бренстеда. На бічних ребрах можуть бути як кислотні, так і основні центри Бренстеда, співвідношення яких визначається рН середовища порівняно з точкою нульового протонного заряду ( $pH_{ТНПЗ} = 5.5$ ). Різниця між значеннями рН, що характеризують ізоіонний стан поверхні та точку нульового протонного заряду (ТНПЗ), свідчить про присутність слабких кислотно-основних центрів поверхні. Дослідження адсорбції кислотно-основних барвників показало взаємодію сапонітів з основними ( $pK = 1\div 3$ ) і кислотними ( $pK = 7\div 14$ ) барвниками. Остання суттєво знижується внаслідок попередньої гідратації твердої поверхні – переважно бічних граней частинок.

## Nature of active surface centers of saponites of the Tashkiv deposit of Ukraine

V.A. Bohatyrenko, V.A. Nesterovskiy, D.S. Kamenskyh, V.O. Yevdokymenko, T.V. Tkachenko, O.V. Andreieva

*Dragomanov Ukrainian State University*

*9 Pyrohova Str., Kyiv, 01601, Ukraine, vitabog@gmail.com*

*Taras Shevchenko National University of Kyiv*

*90 Vasylkivska Str., Kyiv, 03022, Ukraine, v.nesterovski@ukr.net*

*V.P. Kukhar Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine*

*1 Murmanska Str., Kyiv, 02094, Ukraine, vay.77@ukr.net*

*V. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine*

*2 Avtozavodskaya Str., Kyiv, 04074, Ukraine, kam04@ukr.net*

*The paper discusses the results of saponite research from the Tashkiv deposit of Ukraine. X-ray structural analysis proved the necessity of preliminary cleaning of saponites from mineral impurities. The study of the morphology, nanoprofile and topography of the surface of saponite by the methods of SEM-microscopy and Atomic Force Microscopy revealed that the mineral is represented by aggregates of nano- and microparticles of a pyramidal shape. Its characteristic feature is the heterogeneity of isomorphous substitutions of ions in the tetrahedral and octahedral sheets of the structural elementary package. According to X-ray fluorescence analysis, saponite contains a significant amount of  $Fe^{3+}$ , which isomorphically replaces magnesium  $Mg^{2+}$  and, accordingly, is located mostly in the octahedral sheet of the structural package with a charge from +0.37 to +0.35. The number and mechanism of isomorphous substitutions determine the presence of a total negative charge of the crystal lattice (from  $-0.38$  to  $-0.3$ ), the value of which ensures intensive interaction with water molecules of the interpacket space with the formation of surface OH groups. Accordingly, both acidic and alkaline Lewis and Brønsted centers are present on the surface with a predominance of acidic ones, so the acidity function is 5.82, and the point of zero proton charge is  $pH = 5.5$ . During dispersion in water, a part of the alkaline centers of the side surface are transformed into Brønsted acid centers as a result of their protonation, which causes an increase in the pH of the dispersion medium to  $pH = 8-8.6$ . Accordingly, the isoionic state is reached at  $pH = 7.5$ . The difference in pH values characterizing the isoionic state of the surface and the point of zero net proton charge (PZNPC) indicates the presence of weak acid-alkaline centers on the surface. The study of the adsorption of acid-alkaline dyes showed the adsorption of alkaline ( $pK = 1-3$ ) and acid ( $pK = 7-14$ ) dyes on saponites. The latter is significantly reduced due to the preliminary hydration of the solid surface - mainly the lateral edges of the particles. Acidic dyes are not adsorbed from a dispersion medium with  $pH < 5.5$  (PZNPC), and basic dyes are adsorbed at  $pH > 5.5$  (PZNPC).*

**Keywords:** saponites, composition, structure, surface active centers, point of zero proton charge, isoionic point, dye sorption

### ЛІТЕРАТУРА

1. Богатиренко В.А., Нестеровський В.А. Історія наукових досліджень сапонітів України, їх застосування в промисловості та технологіях XXI століття // Мінерально-сировинні багатства України: шляхи оптимального використання: матеріали X науково-практичної конференції (8 жовтня 2021 р., смт. Хорошів, Україна) – Хорошів, 2021. – С. 48–55.
2. Погрібний В.Т., Липчук Л.В., Однороженко Л.Ф. Аналіцизм-сапонітові горизонти в родовищах магнезійних бентонітів Славута-Ізяславської площі як перспективні об'єкти мінеральних сорбентів багаторазового використання [Електронний ресурс] // Перший Всеукраїнський з'їзд екологів: матеріали міжнародної науково-практичної конференції (4-7 жовтня 2006 р., Вінниця, Україна) – Вінниця, 2006. – С. 225.
3. Пушкарьов О.В., Руденко І.М., Кошелев М.В., Скрипкін В.В., Долін В.В. (мол.), Приймаченко В.М. Мінеральний адсорбент тритію на основі сапоніту та цеоліту // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. – 2016. – № 25. – С. 38–48.
4. Pozo M., Calvo J.P. An Overview of Authigenic Magnesian Clays // Minerals. – 2018. – N 8. – P. 520.
5. Sokol H., Sprynskyy M., Ganzyuk A., Raks V., Buszewski B. Structural, Mineral and Elemental Composition Features of Iron-Rich Saponite Clay from Tashkiv Deposit (Ukraine) // Colloids Interfaces. – 2019. – N 3. – P. 10.

6. Ганзюк А.Я., Кулаков О.І. Дослідження фізичних властивостей сапонітів // Вісник ХНУ: Технічні науки. – 2009. – № 1. – С. 273–276.
7. Косоруков П.А. Исследование минерального состава и основных характеристик сапонита Варваровского месторождения // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 3. – С. 38–42.
8. Дмитренко Ю.А., Мамченко А.В. Обоснование модификации сапонита соляной кислотой для уменьшения десорбции в жидкую фазу катионов // Укр. хим. журн. – 2014. – Т. 80, № 2. – С. 83–88.
9. Yanushevska O.I., Dontsova T.A., Aleksyk A.I. et al. Surface and structural properties of clay materials based on natural saponite // Clays Clay Miner. – 2020. – N 68. – P. 465–475.
10. Снівак В.В., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М., Атаманюк І.В. Регулювання фізико-хімічних та адсорбційних властивостей українських сапонітів // Доповіді НАН України. – 2012. – № 10. – С. 142–147.
11. Trach Y., Melnychuk V., Michel M.M., Reczek L., Siwiec T., Roman T. The Characterization of Ukrainian Volcanic Tuffs from the Khmelnitsky Region with the Theoretical Analysis of Their Application in Construction and Environmental Technologies // Materials (Basel). – 2021. – V. 14, N 24. – P. 7723.
12. Rud V.D., Samchuk L.M., Savyuk I.V., Povstyana Yu.S. Research analysis of saponite clay properties // Technology Audit and Production Reserves. – 2015. – V. 1, N 4(21). – P. 54–57.
13. Калинин И.В., Богатыренко В.А., Нестеровский В.А. Использование кислотно активированных сапонитов в качестве природных сорбентов // Український екологічний журнал. – 2018. – Т. 8, № 2. – С. 134–139.
14. Кобаса І.М., Цимбалюк В.В. Природний мінерал базальтовий туф: склад, властивості та використання: монографія. – Чернівці: Чернівецький нац. ун-т, 2015. – 264 с.
15. Ponce C., Klorogge T. Urea-Assisted Synthesis and Characterization of Saponite with Different Octahedral (Mg, Zn, Ni, Co) and Tetrahedral Metals (Al, Ga, B), a Review // Life. – 2020. – V. 10, N 9. – P. 168.
16. Lan Y., Liu Y., Li J. et al. Natural Clay-Based Materials for Energy Storage and Conversion Applications // Adv. Sci. – 2021. – V. 8. – P. 2004036.
17. Zhou C.H., Qian Z., Wu Q.Q. et al. Modification, hybridization and applications of saponite: An overview // Appl. Clay Sci. – 2019. – N 168. – P. 136–154.
18. Finck N., Schlegel M.L., Dardenne K. et al. Structural iron in smectites with different charge locations // Phys. Chem. Miner. – 2019. – V. 46. – P. 639–661.
19. Steudel A., Friedrich F., Schuhmann R. et al. Characterization of a Fine-Grained Interstratification of Turbostratic Talc and Saponite // Minerals. – 2017. – V 7. – P. 5.
20. Rantanen A. Clay Minerals // Solid State Chemistry. – Aalto University Wiki, 2023.
21. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. – СПб.: Химиздат, 2016. – 276 с.
22. Сапоніт Ташківського родовища. Сертифікат якості / Протокол № 1 засідання Вченої Ради Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка від 19.01.1995 р.
23. Трач Ю.П., Мельничук Г.В., Міхель М., Речек Л. Використання сапонітових туфів в технологіях поліпшення якості підземних вод для питних потреб // Вісник НУВГП. Серія «Технічні науки». – 2018. – Т. 2, № 82. – С. 210–221.
24. Schulman E., Wu W., Liu D. Two-dimensional zeolite materials: structural and acidity properties. Review // Materials. – 2020. – N 13. – P. 1822.
25. Du J., Cai J., Chao Q. et al. Variations and geological significance of solid acidity during smectite illitization // Appl. Clay Sci. – 2021. – V. 204. – P. 106035.
26. Пахнutowa Е.А., Слижов Ю.Г. Кислотно-основные свойства поверхности газохроматографических сорбентов с привитыми слоями хелатов металлов // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 7–8. – С. 1228–1232.
27. Екимова И.А., Минакова Т.С. Кислотно-основные и адсорбционные свойства поверхности оксидов и фторидов щелочноземельных металлов и магния // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 67–71.
28. Криаа А., Хамди Н., Срасра Э. Химия кислотно-основных взаимодействий для монтмориллонита и бейделит-монтмориллонитного смектита // Электрохимия. – 2007. – Т. 43, № 2. – С. 175–187.
29. Pengyuan G., Xiandong L., Zhijun G., Christophe T. Acid-Base Properties of Cis-Vacant Montmorillonite Edge Surfaces: A Combined First-Principles Molecular Dynamics and Surface Complexation Modeling Approach // Environ. Sci. Technol. – 2023. – V. 57, N 3. – P. 1342–1352.
30. Wang J. Thermodynamic equilibrium and kinetic fundamentals of oxide dissolution in aqueous solution // J. Mater. Res. – 2020. – N 35. – P. 898–921.
31. Razzouki B., Hajjaji S., Azzaoui K. et al. Physicochemical study of arsenic removal using iron hydroxide // J. Mater. Environ. Sci. – 2015. – V. 6, N 5. – P. 144–1450.
32. Jörgen R., Per P., Staffan S. Protonation and charging of nanosized gibbsite ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>) particles in aqueous suspension // Langmuir. – 2002. – V. 18, N 12. – P. 4598–4604.



33. Захарова Н.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г., Мякин С.В. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т. 13, № 1. – С. 56–62.
34. Dutta S., Gupta Br., Srivastava S.K., Gupta A.K. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review // Mater. Adv. – 2021. – V. 2. – P. 4497–4531.

#### REFERENCES

1. Bohatyrenko V.A., Nesterovskiy V.A. The history of scientific research of saponites of Ukraine, their application in industry and technologies of the 21st century. In: *Mineral and raw material wealth of Ukraine: ways of optimal use*: Proc. conf. (Khoroshiv, 2021). P. 48–55. [in Ukrainian].
2. Pogribnyi V.T., Lipchuk L.V., Odnorozhenko L.F. Analtisime-saponite horizons in the magnesium bentonite deposits of the Slavut-Iziaslavska area as promising objects of reusable mineral sorbents [Electronic resource]. In: *First All-Ukrainian Congress of Ecologists: Proc. Int. Conf.* (October 4-7, 2006, Vinnytsia). P. 225. [in Ukrainian].
3. Pushkarev O.V., Rudenko I.M., Koshelev M.V., Skrypkin V.V., Dolin V.V. (junior), Priymachenko V.M. Tritium mineral adsorbent based on saponite and zeolite. *Collection scientific works of the Institute of Environmental Geochemistry*. 2016. **25**: 38. [in Ukrainian].
4. Pozo M., Calvo J.P. An Overview of Authigenic Magnesian Clays. *Minerals*. 2018. **8**: 520.
5. Sokol H., Sprynskyy M., Ganzyuk A., Raks V., Buszewski B. Structural, Mineral and Elemental Composition Features of Iron-Rich Saponite Clay from Tashkiv Deposit (Ukraine). *Colloids Interfaces*. 2019. **3**: 10.
6. Ganzyuk A.Ya., Kulakov O.I. Study of the physical properties of saponites. *Bulletin of KhNU: Technical sciences*. 2009. **1**: 273. [in Ukrainian].
7. Kosorukov P.A. Investigation of the mineral composition and main characteristics of the saponite of the Varvarovsky deposit. *Energotekhnologii i resursoberezhennia*. 2011. **3**: 38. [in Ukrainian].
8. Dmytrenko Yu.A., Mamchenko A.V. Justification of modification of saponite with hydrochloric acid to reduce desorption into the liquid phase of cations. *Ukr. Chem. J.* 2014. **80**(2): 83. [in Ukrainian].
9. Yanushevska O.I., Dontsova T.A., Aleksyk A.I., Vlasenko N.V. Surface and structural properties of clay materials based on natural saponite. *Clays Clay Miner.* 2020. **68**: 465.
10. Spivak V.V., Astrelin I.M., Tolstopalova N.M., Atamanyuk I.V. Regulation of physico-chemical and adsorption properties of Ukrainian saponites. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2012. **10**: 142. [in Ukrainian].
11. Trach Y., Melnychuk V., Michel M.M., Reczek L., Siwiec T., Roman T. The Characterization of Ukrainian Volcanic Tuffs from the Khmelnytsky Region with the Theoretical Analysis of Their Application in Construction and Environmental Technologies. *Materials (Basel)*. 2021. **14**(24): 7723.
12. Rud V.D., Samchuk L.M., Savyuk I.V., Povstyna Yu.S. Research analysis of saponite clay properties. *Technology Audit and Production Reserves*. 2015. **1**(4(21)): 54.
13. Kalinin I.V., Bogatyrenko V.A., Nesterovsky V.A. Use of acid-activated saponites as natural sorbents. *Ukr. J. Ecology*. 2018. **8**(2): 134. [in Ukrainian].
14. Kobasa I.M., Tsybalyuk V.V. *Natural mineral basalt tuff: composition, properties and use: monograph*. (Chernivtsi: Chernivtsi national University, 2015). [in Ukrainian].
15. Ponce C., Klopogge T. Urea-Assisted Synthesis and Characterization of Saponite with Different Octahedral (Mg, Zn, Ni, Co) and Tetrahedral Metals (Al, Ga, B), a Review. *Life*. 2020. **10**(9): 168.
16. Lan Y., Liu Y., Li J., Chen D., He G., Parkin I.P. Natural Clay-Based Materials for Energy Storage and Conversion Applications. *Adv. Sci.* 2021. **8**: 2004036.
17. Zhou C.H., Qian Z., Wu Q.Q., Petit S., Jiang X.C., Xia S.T., Li C.S., Yu W.H. Modification, hybridization and applications of saponite: An overview. *Appl. Clay Sci.* 2019. **168**: 136.
18. Finck N., Schlegel M.L., Dardenne K., Adam C., Kraft S., Bauer A., Robert J.-L. Structural iron in smectites with different charge locations. *Phys. Chem. Miner.* 2019. **46**: 639.
19. Steudel A., Friedrich F., Schuhmann R., Ruf F., Sohling U., Emmerich K. Characterization of a Fine-Grained Interstratification of Turbostratic Talc and Saponite. *Minerals*. 2017. **7**: 5.
20. Rantanen A. Clay Minerals. *Solid State Chemistry*. (Aalto University Wiki, 2023).
21. Sychev M.M., Mynakova T.S., Slyzhov Y.G., Shilova O.A. *Acid-base characteristics of the surface of solid bodies and management of properties of materials and composites*. (St. Petersburg: Khimizdat, 2016). [in Russian].

22. Saponite from the Tashkiv deposit. Certificate of quality / Protocol No. 1 of the meeting of the Scientific Council of the Institute of F.D. Ovcharenko Biocolloid Chemistry, January 19, 1995. [in Ukrainian].
23. Trach Y.P., Melnychuk G.V., Mikhel M., Rechek L. The use of saponite tuffs in technologies for improving the quality of underground water for drinking purposes. *Bulletin of NUVHP. Series "Technical Sciences"*. 2018. **2**(82): 210. [in Ukrainian].
24. Schulman E., Wu W., Liu D. Two-dimensional zeolite materials: structural and acidity properties. Review. *Materials*. 2020. **13**: 1822.
25. Du J., Cai J., Chao Q., Song M., Wang X. Variations and geological significance of solid acidity during smectite illitization. *Appl. Clay Sci.* 2021. **204**: 106035.
26. Pakhnutova E.A., Slyzhov Yu.G. Acid-base properties of the surface of gas chromatographic sorbents with grafted layers of metal chelates. *Zhurn. Fiz. Khimii*. 2014. **88**(7–8): 1228. [in Russian].
27. Ekymova I.A., Mynakova T.S. Acid-base and adsorption properties of the surface of oxides and fluorides of alkaline earth metals and magnesium. *Polzunovsky vestnik*. 2013. **1**: 67. [in Russian].
28. Kriaa A., Hamdy N., Srasra E. Chemistry of acid-base interactions for montmorillonite and beidelite-montmorillonite smectite. *Elektrokhimiya*. 2007. **43**(2): 175. [in Russian].
29. Pengyuan G., Xiandong L., Zhijun G., Christophe T. Acid-Base Properties of Cis-Vacant Montmorillonite Edge Surfaces: A Combined First-Principles Molecular Dynamics and Surface Complexation Modeling Approach. *Environ. Sci. Technol.* 2023. **57**(3): 1342.
30. Wang J. Thermodynamic equilibrium and kinetic fundamentals of oxide dissolution in aqueous solution. *J. Mater. Res.* 2020. **35**: 898.
31. Razzouki B., Hajjaji S., Azzaoui K., Errich A., Lamhamdi A., Berrabah M., Elansari L.L. Physicochemical study of arsenic removal using iron hydroxide. *J. Mater. Environ. Sci.* 2015. **6**(5): 144.
32. Jörgen R., Per P., Staffan S. Protonation and charging of nanosized gibbsite ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>) particles in aqueous suspension. *Langmuir*. 2002. **18**(12): 4598.
33. Zakharova N.V., Sychev M.M., Korsakov V.G., Myakin S.V. Evolution of donor-acceptor centers of the surface of ferroelectrics during dispersion. *Condensed media and interphase boundaries*. 2011. **13**(1): 56. [in Ukrainian].
34. Dutta S., Gupta Br., Srivastava S.K., Gupta A.K. Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: a critical review. *Mater. Adv.* 2021. **2**: 4497.

Надійшла 12.10.2023, прийнята 27.05 2024