

Ю.А. Дмитренко, А.В. Мамченко

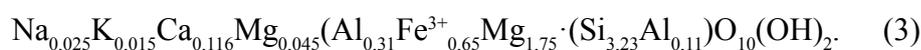
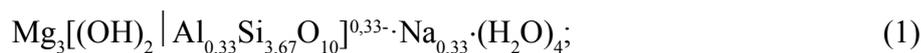
СОРБЦИЯ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ САПОНИТОМ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Исследована сорбция соляной кислоты сапонитом Варваровского месторождения Хмельницкой области (Украина) при различных солевых фонах в растворе, варьируемых добавлением хлорида натрия. Получены сведения о десорбции катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} , Al^{3+} из сапонита при различной кислотности равновесного раствора. Установлено, что при рН равновесного раствора $> 3,4$ его существенного загрязнения десорбирующимися из материала катионами не происходит. Определен состав катионообменного комплекса и его суммарная емкость. Обнаружен эффект аномально низкой десорбции однозарядных катионов.

Ключевые слова: кривые потенциометрического титрования, сапонит, соляная кислота.

Введение. Одной из перспективных глин для очистки природной воды является сапонит [1 – 6]. Единственные в Европе промышленные месторождения сапонитовых глин находятся на северо-западных склонах Украинского щита в Славутском районе Хмельницкой области (Варваровское и Ташковское месторождения), общие запасы которых составляют свыше 100 млн. т. [7]. Сапонит используют для очистки воды от соединений урана, красителей, ПАВ [3, 4]. Кроме того, он является эффективным сорбентом для извлечения из воды фторид-ионов [8], причем сорбция этих ионов существенно возрастает при уменьшении рН (повышении кислотности) равновесного раствора. Однако полученные в [8] данные не позволяют судить о том, какое количество кислоты необходимо затратить для достижения заданного значения рН равновесного раствора. Это количество можно оценить исходя из известных химических формул сапонита [6, 9, 10]:



Очевидно, что при взаимодействии с кислотами сапонит может выделять ионы, которые загрязняют очищаемую воду. В соответствии с (1) – (3) ими являются соединения натрия, калия, кальция, магния, железа и алюминия. Поэтому для расчета количества кислоты, необходимой для достижения заданного значения рН равновесного раствора, обеспечивающего эффективную сорбцию фторид-ионов, и выявления возможного загрязнения воды входящими в состав породы катионами следует определить кривые потенциометрического титрования, их зависимость от солевого фона внешнего раствора, влияние рН равновесного раствора на загрязнение обработанной воды катионами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} , Al^{3+} .

Согласно (1) – (3) и представлению о строении структурной решетки сапонита в последнем фиксируются обменные катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и структурные ионы Mg^{2+} и Al^{3+} . Ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} могут находиться как в виде структурного, так и в виде примесного оксидного железа [6]. Наличие ионов железа [11] возможно в виде высокодисперсного аморфизированного гематита, прочно адгезированного на частицах сапонита в составе породы. Данные рентгенофазового анализа образца руды сапонита Варваровского месторождения (Украина) показали, что он содержит примесь фракции гематита и не включает примесей магнетита. Поэтому при обработке сапонита кислотой различные катионы могут выделяться в раствор при разных условиях.

Легче всего в раствор должны выделяться обменные катионы, а затем ионы, находящиеся в структурной кристаллической решетке материала. На выделение в раствор соединений железа влияет не только их пространственное расположение в решетке сапонита, но и степень окисления, поскольку произведения растворимости гидроксидов двух- и трехзарядных ионов железа существенно различаются.

Наиболее опасным для загрязнения питьевой воды катионом является алюминий, входящий в кристаллическую структуру сапонита. На основании этого можно предположить, что выделение его в раствор при высоких значениях рН затруднено, однако при достижении кислотности равновесного раствора, обеспечивающей начало разрушения кристаллической структуры сапонита, должно происходить резкое повышение концентрации алюминия во внешнем растворе. Таким образом, изучение зависимости концентрации соединений алюминия во внешнем растворе от его рН позволит определить условия очистки воды сапонитом, гарантирующие ее соответствие нормам для качественной питьевой воды. Концентрация ионов алюминия в питьевой воде не должна превышать 0,2 (0,5) мг/дм³ (0,02 моль/м³ в эквивалентах вещества, далее экв. в-ва) [12]. С другой стороны, значения рН, при которых наблюдается резкое повышение концентрации алюминия в равновесной жидкой фазе, можно рас-

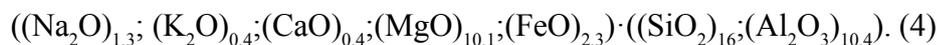
смагивать, как критические с точки зрения разрушения основного каркаса породы.

Цель данной работы – изучение кислотно-основных свойств сапонита путем измерения кривых его потенциометрического титрования при разных солевых фонах внешнего раствора и определение концентрации присутствующих в сапоните ионов в равновесной жидкой фазе при изменении ее pH и солесодержания. Исследование влияния солесодержания на равновесие в системе обусловлено тем, что этот параметр для природных вод изменяется в широких пределах.

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования использовали сапонит Варваровского месторождения Хмельницкой области (Украина).

Для того чтобы определить, какие компоненты и в каком количестве содержит сапонит, которые при очистке воды от фторидов могут выделяться в воду, дополнительно загрязняя ее, был изучен состав минерала. Химический состав образца (табл. 1, 2) определяли методом неразрушающего энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа без использования эталонов с помощью мультиэлементного экспресс-анализатора Expert 3L.

Согласно полученным данным (см. табл. 1, 2) брутто-формулу сапонита Варваровского месторождения можно представить в виде



Таким образом, сапонит Варваровского месторождения и сапонит Крупецкого месторождения [2, 6] схожи по своему составу.

Таблица 1. Результаты определения химического состава сапонита Варваровского месторождения методом неразрушающего энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа

Элемент	Массовая доля элемента, %	Формула оксида	Массовая доля оксида	Мольная доля оксида
			%	
Na	1,111	Na ₂ O	1,497	0,017
Ca	1,183	CaO	1,655	0,006
Mg	14,554	MgO	24,445	0,244

Продолжение таблицы 1.

Al	7,410	Al ₂ O ₃	14,011	0,272
Fe	11,100	FeO	12,606	0,068
Si	20,840	SiO ₂	43,155	0,370
K	0,534	K ₂ O	0,712	0,009
Ti	1,055	TiO ₂	1,51	0,010
Mn	0,154	MnO ₂	0,243	0,001

Таблица 2. Микропримеси сапонита Варваровского месторождения

Элемент	Массовая доля элемента, %	Формула оксида	Массовая доля оксида	Мольная доля оксида
			%	
Cr	0,018	Cr ₂ O ₃	0,027	0,00034
Cu	0,022	CuO	0,028	0,00013
Ga	0,003	Ga ₂ O ₃	0,004	0,00004
Nb	0,003	Nb ₂ O ₅	0,004	0,00003
Ni	0,015	Ni ₂ O ₃	0,021	0,00023
Rb	0,004	Rb ₂ O	0,004	0,00002
Sr	0,006	SrO	0,007	0,00002
Y	0,004	Y ₂ O ₃	0,004	0,00004
Zn	0,014	ZnO	0,018	0,00011
Zr	0,011	ZrO ₂	0,011	0,00005
V	0,056	V ₂ O ₅	0,0100	0,00117

Состав обменного комплекса и суммарную обменную емкость сапонита Варваровского месторождения определяли следующим образом. Навески сапонита массой 0,003 кг 8-кратно обрабатывали растворами 1 М NH_4Cl и 1 М NaCl . Равновесные растворы после обработки отделяли декантацией и собирали в мерные колбы емкостью 0,001 м³. Объемы растворов в мерных колбах доводили до 0,001 м³ и методом атомно-абсорбционного анализа определяли концентрацию Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} (табл. 3).

Таблица 3. Составы обменных комплексов и емкости катионного обмена (моль/кг воздушно-сухого образца) Варваровского и Крупецкого сапонитов

Катион	Варваровское месторождение		Крупецкое месторождение [6,11]			
	NH_4Cl (1 М)	NaCl (1 М)	NH_4Cl (1 М)	NH_4Cl (1 М)	NH_4Cl (0,5 М)	BaCl_2 (0,5 М)
	природный		отмученный			
Na^+	0,0145	–	0,05	0,05	0,05	0,04
K^+	0,0019	0,0015	0,02	0,03	0,04	0,03
Ca^{2+}	0,3965	0,3774	0,33	0,43	0,38	0,35
Mg^{2+}	0,3304	0,1827	0,12	0,17	0,26	0,39
Сумма	0,74	0,56	0,52	0,68	0,73	0,81

Следует отметить, что состав и величина обменного комплекса сапонита (см. табл. 3), полученные вытеснением его природных обменных катионов раствором хлорида аммония, близки к приведенным ранее в работах [6, 11].

При определении кислотно-основных характеристик минерала и десорбции катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} , Al^{3+} навески воздушно-сухого сапонита массой 0,0015 – 0,0025 кг, взвешенные с относительной погрешностью не более 0,01 %, в колбах с притертыми пробками приводили в контакт с растворами, получаемыми смешением в разных пропорциях двух растворов. Первый раствор содержал соляную кислоту с концентрацией 100 моль/м³ и дистиллированную воду или раствор, вклю-

чающий в качестве фонового электролита хлорид натрия с концентрацией 10 или 100 моль/м³. Второй раствор содержал только хлорид натрия с той же концентрацией, что и первый раствор, или дистиллированную воду. Путем смешения в разных пропорциях двух растворов варьировали количество вносимой в систему соляной кислоты при поддержании на постоянном уровне концентрации фонового электролита хлорида натрия. Суспензию сапонита в смеси растворов перемешивали в течение не менее 14 сут при 20±2° С. Предварительные опыты показали, что этого времени вполне достаточно для достижения равновесия в системе. Сапонит отделяли от жидкой фазы фильтрованием через бумажные фильтры и анализировали равновесную жидкую фазу.

Значение рН в равновесном растворе находили с помощью рН-метра-милливольтметра рН-150МА (ГОСТ 222-61) с электродом ЭСК-10301/7 [13]. Содержание соляной кислоты определяли по стандартной методике [14]. Концентрацию ионов железа (общего) в равновесном растворе определяли с помощью прибора КФК-3 также по методике [14], а концентрацию ионов натрия, калия, кальция, магния и алюминия измеряли методом атомно-абсорбционного анализа [15].

Величину удельной сорбции соляной кислоты E_{HCl} сапонитом рассчитывали по формуле

$$E_{\text{HCl}} = \frac{C_0 \cdot V_1 - C_p \cdot (V_1 + V_2)}{m}, \quad (5)$$

где C_0 и C_p – концентрации соляной кислоты в исходном и равновесном растворах, моль/м³ в экв. в-ва; V_1 – объем раствора соляной кислоты в смеси с дистиллированной водой или раствором хлоридом натрия, м³; V_2 – объем раствора хлорида натрия или дистиллированной воды, м³; m – навеска сорбента, кг.

Десорбцию катионов $E_{\text{дес.кат}}$ определяли следующим образом:

$$E_{\text{дес.кат}} = \frac{C_i(V_1 + V_2)}{m}, \quad (6)$$

где C_i – концентрация катиона i в равновесной жидкой фазе, моль/м³ в экв. в-ва.

На основании полученных данных были построены зависимость E_{HCl} от рН (рис. 1) и зависимость C_i от рН (рис. 2 – 5).

Результаты и их обсуждение. Данные рис.1 свидетельствуют, что сорбция соляной кислоты сильно возрастает при рН < 2,5. Это можно интерпретировать как сорбцию соляной кислоты слабоосновными анио-

нообменными группами сапонита и как обмен катионов жесткости, а также Na^+ , K^+ , Fe^{n+} на H^+ . Известно, что слабокислотные ионообменные группы активно переходят в H^+ -форму при $\text{pH} < 2,5$, а слабоосновные OH^- -группы – в солевую форму при таких же значениях pH [16, 17]. Кривые потенциометрического титрования сапонита соляной кислотой в дистиллированной воде и в присутствии хлорида натрия в пределах ошибки опыта совпадают. Это можно объяснить высокой селективностью сорбции соляной кислоты сапонитом, поскольку все ионообменные группы сорбента являются либо слабокислотными, либо слабоосновными.

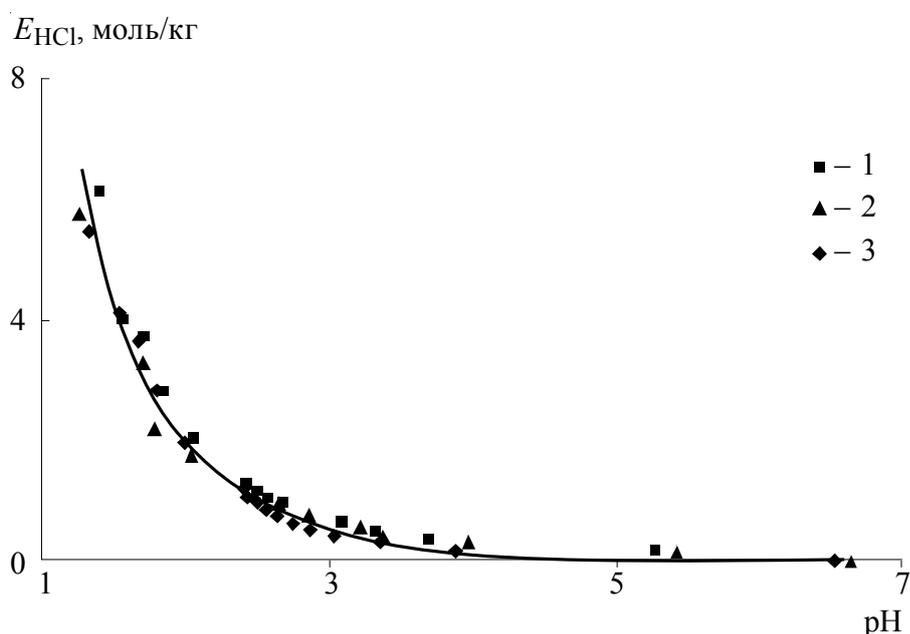


Рис. 1. Зависимость сорбции соляной кислоты от pH равновесного раствора при разных солевых фонах хлорида натрия, моль/ м^3 в экв. в-ва: 0 (1), 10 (2), 100 (3).

Очевидно, что поглощение соляной кислоты происходит как за счет сорбции хлорид-ионов на OH^- -группах, так и за счет десорбции катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} и Al^{3+} , которые могут загрязнять очищаемую воду.

Из присутствующих в сапоните Варваровского месторождения основных катионов наибольшую опасность для здоровья человека представляют ионы железа (ПДК железа составляет $0,2 \text{ мг/дм}^3$ ($0,011 \text{ моль/м}^3$ в экв. в-ва)). Вторыми по опасности для здоровья человека являются ионы жесткости (Ca^{2+} и Mg^{2+}). Содержание этих компонентов не должно превышать соответственно 100 мг/дм^3 (5 моль/м^3 в экв. в-ва) и 30 мг/дм^3

(2,5 моль/м³ в экв. в-ва). Общая жесткость очищенной воды должна быть не более 7 (10) моль/м³ в экв. в-ва. Допустимую в питьевой воде концентрацию ионов натрия регламентируют на более высоком уровне (ПДК – 200 мг/дм³ (8,7 моль/м³ в экв. в-ва)) [12].

Поскольку, согласно (4), содержание ионов магния, кальция и железа в сапоните Варваровского месторождения на порядок превышает такое однозарядных катионов, можно полагать, что загрязнение питьевой воды присутствующими в сапоните двухзарядными катионами будет существенно превышать аналогичный эффект, обусловленный однозарядными ионами. Поэтому необходимо было выяснить влияние рН равновесного раствора на выделение примесей катионов жесткости и железа в очищаемую воду.

На рис. 2 представлены зависимости десорбции соляной кислотой ионов жесткости из сапонита от значений рН равновесного раствора при разных солевых фонах хлорида натрия. Согласно [12] максимально допустимая жесткость питьевой воды при обработке ее сапонитом достигается при рН < 2 в случае с дистиллированной водой. Данные рис. 2 следует рассматривать как свидетельство дополнительного загрязнения исходной воды катионами жесткости. То есть суммарное содержание соединений жесткости в питьевой воде в первом приближении будет равно сумме жесткости исходной воды и концентрации катионов жесткости, выделяемых из сапонита при его использовании для очистки воды. Естественно, эта величина является завышенной, однако ее учет гарантирует получение, согласно [12], питьевой воды приемлемого качества. При достижении полного равновесного состояния в системе жесткость очищенной воды не будет превышать указанных значений за счет выделения из сапонита дополнительно загрязняющих веществ, поскольку равновесная концентрация таких соединений, в соответствии с законами химического равновесия, будет состоять из двух слагаемых – концентрации ионов жесткости в обрабатываемой воде и концентрации катионов жесткости, определяемой десорбцией таких веществ из сапонита.

Как следует из рис. 2, в диапазоне концентраций фонового электролита хлорида натрия в растворе, характерного для солесодержания питьевой воды (до 10 моль/м³ в экв. в-ва), наблюдается существенное повышение десорбции катионов жесткости из сапонита с понижением рН равновесного раствора. В частности, ПДК катионов жесткости (7 моль/м³ в экв. в-ва) при обработке сапонита соляной кислотой, растворенной в дистиллированной воде, достигается при рН 1,7 (кислотность равновесного раствора > 10 моль/м³ в экв. в-ва). ПДК катионов жесткости при обработке сапонита соляной кислотой с добавлением в качестве фонового электролита хлорида натрия с концентрацией 10 моль/м³ в экв. в-ва, которая соот-

ветствует солесодержанию качественной питьевой воды (500 – 600 г/м³), достигается при рН 2. Это свидетельствует о влиянии солесодержания питьевой воды на десорбцию катионов жесткости из сапонита.

Для того чтобы выяснить, насколько сильно будет влиять повышение солесодержания питьевой воды на десорбцию катионов жесткости из сапонита при его подкислении, исследована зависимость десорбции соляной кислотой катионов жесткости от рН равновесного раствора при солевом фоне последнего 100 моль/м³ в экв. в-ва.

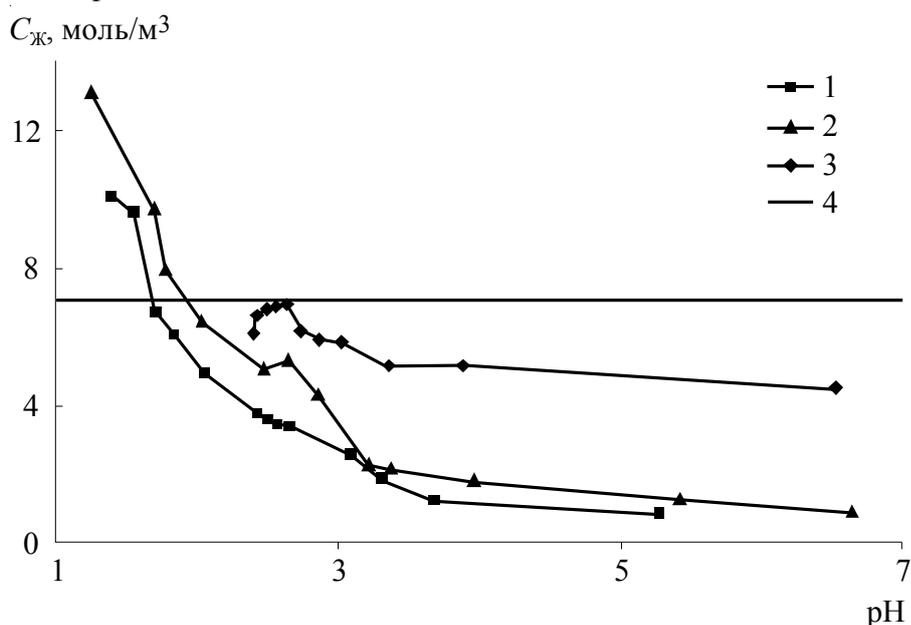


Рис. 2. Зависимость десорбции соляной кислотой ионов жесткости от рН равновесного раствора при разных солевых фонах хлорида натрия, моль/м³ в экв. в-ва: 0 (1), 10 (2), 100 (3). Пунктирной линией отмечена предельно допустимая концентрация общей жесткости (4).

На рис. 2 показано, что изотермы десорбции катионов жесткости соляной кислотой при солевом фоне 10 и 100 моль/м³ существенно различаются, причем различия между величинами $C_{ж}$ достигают 2,5 моль/дм³ в экв. в-ва.

Использование сапонита для очистки воды при рН > 2,5 гарантирует выделение из него катионов жесткости на уровне меньшем, чем ПДК при любом солесодержании питьевой воды. Таким образом, из приведенных данных следует, что в интервале рН 4,2 – 8,2 применение сапонита для обработки питьевой воды не приведет к ухудшению ее качества относительно ионов жесткости сверх нормативных пределов.

Какими из катионов жесткости преимущественно загрязняется обрабатываемая вода, показано на рис. 3, на котором также представлены

данные о выделении Ca^{2+} и Mg^{2+} в дистиллированную воду. Хотя в сапоните концентрация Mg^{2+} на порядок превышает концентрацию Ca^{2+} (5), в области рН равновесного раствора $> 3,4$ кривые десорбции Ca^{2+} и Mg^{2+} практически совпадают. Это свидетельствует о том, что ионы Mg^{2+} прочнее связаны с сапонитом, чем Ca^{2+} . Согласно [18] это обусловлено вхождением катионов Mg^{2+} в структурную кристаллическую решетку сапонита. Ионы Ca^{2+} занимают так же, как и Na^+ и K^+ , обменные позиции (рис. 4).

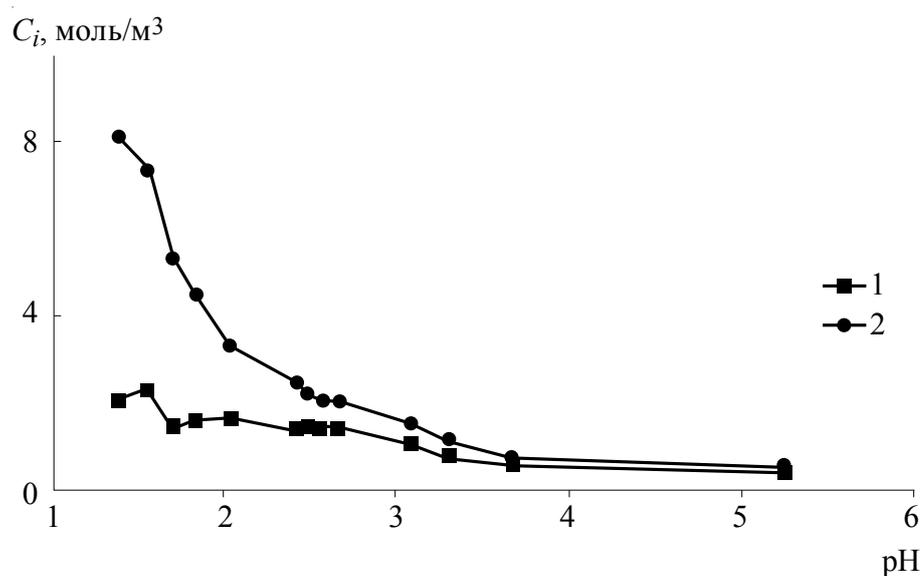


Рис. 3. Зависимость десорбции Ca^{2+} (1) и Mg^{2+} (2) соляной кислотой из сапонита от рН равновесного раствора без добавления фонового электролита хлорида натрия.

Получены экспериментальные данные (рис. 4) относительно десорбции Na^+ в случае контакта сапонита с дистиллированной водой (без добавок в качестве фонового электролита хлорида натрия). Когда измерения осуществляли в растворах, содержащих в качестве фонового электролита хлорид натрия с концентрациями 10 и 100 моль/м³ в экв. в-ва, десорбцию ионов Na^+ из сапонита не определяли, так как их концентрация в фоновом растворе на несколько порядков превышает количество Na^+ , выделяемых из сапонита при его обработке кислотой. Вследствие этого ошибки эксперимента не позволяют достоверно установить величину десорбции Na^+ . Десорбцию соляной кислотой катионов калия осуществляли при солевом фоне равновесного раствора 10 моль/м³ в экв. в-ва (см. рис. 4), что соответствует солесодержанию, характерному для питьевой воды.

Следует отметить, что десорбция Na^+ и K^+ не зависит от значения рН равновесного раствора. Соляная кислота полностью их десорбирует из минерала уже при рН 6,6. Количество выделяемых из сапонита ионов Na^+ и K^+ , найденных из десорбционных измерений по (6), составляет соответственно 0,005 и 0,007 моль/кг в экв. в-ва.

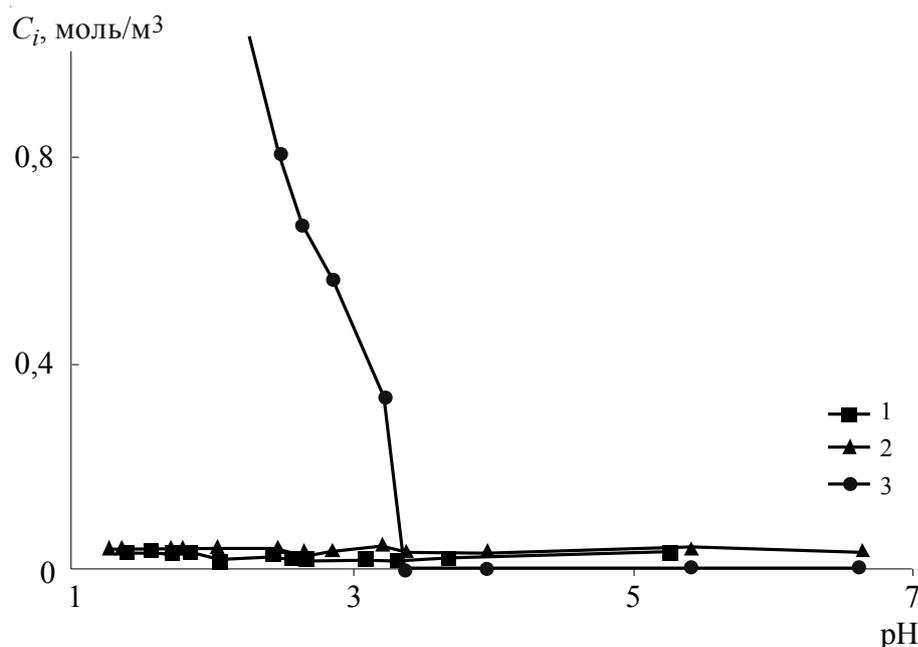


Рис. 4. Десорбция соляной кислотой Na^+ (1), K^+ (2) и Al^{3+} (3) из сапонита в зависимости от рН равновесного раствора.

На основании полученных данных (см. рис. 4) можно прийти к заключению, что загрязнения очищаемой воды ионами Na^+ и K^+ не происходит. Десорбция этих ионов, даже в области кислых сред, не превышает уровень ПДК [12]. Известно, что при обработке кислотами слабоосновных синтетических катионитов ионы Na^+ и K^+ десорбируются значительно легче, чем двухзарядные ионы. Аномально низкая десорбция соляной кислотой ионов Na^+ и K^+ может быть объяснена их расположением в пустотах основной сетки материала, тогда как двухзарядные катионы находятся в межслоевом пространстве.

На рис. 4 представлены также данные о десорбции катионов Al^{3+} , которая при рН равновесного раствора $< 3,4$ и солевом фоне 10 моль/м³ не происходит из-за того, что они входят в основной каркас сапонита. Резкое повышение концентрации десорбирующихся катионов Al^{3+} при указанном значении рН равновесного раствора происходит за счет растворения основного каркаса сапонита соляной кислотой.

Зависимость десорбции соляной кислотой из сапонита ионов железа от рН равновесного раствора показана на рис. 5. Следует отметить, что проведение технологического процесса при обработке воды сапонитом при $\text{pH} < 3,2$ нецелесообразно, поскольку очищаемая вода не будет соответствовать требованиям ГОСТа [12]. При $\text{pH} > 3,2$ загрязнение питьевой воды соединениями железа не наблюдается.

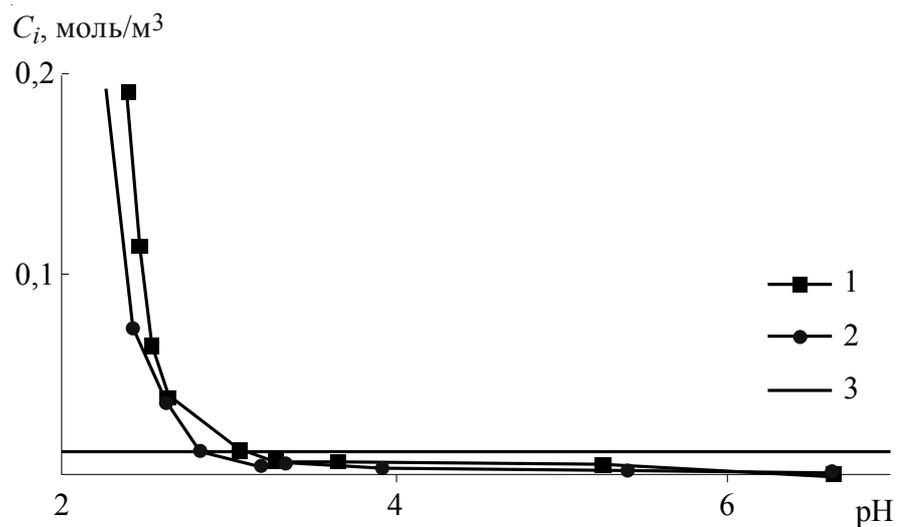


Рис. 5. Зависимость десорбции соляной кислотой ионов железа из сапонита от рН равновесного раствора при разных солевых фонах хлорида натрия, моль/м³ в экв. в-ва: 0 (1), 10 (2). Пунктирной линией отмечена предельно допустимая концентрация катионов железа (3).

Отсутствие сверхнормативного загрязнения в очищаемой воде катионами природного сорбента сапонита при $\text{pH} > 3,4$ позволяет ее безопасное подкисление, например углекислотой дымовых газов. При этом минимально достигаемое значение рН составляет 4,2, что определяется значениями константы диссоциации угольной кислоты [19]. Такое техническое решение обеспечивает, с одной стороны, эффективную очистку воды от фторид-ионов, а с другой – предотвращение вторичного загрязнения питьевой воды катионами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} , Al^{3+} .

С целью уменьшения коррозионной активности воды и улучшения ее физиологических свойств увеличение рН следует осуществлять методами, описанными в [20].

Выводы. Установлено, что очистка питьевой воды при $\text{pH} > 3,4$ от ионов фтора сапонитом не приводит к ее загрязнению катионами Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} , Al^{3+} . Таким образом, корректирование состава питье-

вой воды сапонитом Варваровского месторождения вполне безопасно для здоровья человека.

Резюме. Досліджено сорбцію соляної кислоти сапонітом Варварівського родовища (Хмельницька область, Україна) при різних сольових фонах в розчині, що варіювалися додаванням хлориду натрію. Отримані дані стосовно десорбції катіонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} , Al^{3+} із сапоніту при різній кислотності рівноважного розчину. Встановлено, що при $\text{pH} > 3,4$ не відбувається суттєвого забруднення розчину катіонами матеріалу, що десорбуються. Визначений склад катіонообмінного комплексу та його сумарна ємність. Виявлено ефект аномально низької десорбції однозарядних катіонів.

A.V. Matchenko, Y. A. Dmitrenko

SORPTION OF HYDROCHLORIC ACID BY SAPONITE

Summary

Equilibrium sorption of hydrochloric acid by the saponite from Varvarovsky deposit of the Khmelnytsk area (Ukraine) with different salt background in solution, varied by adding sodium chloride it is investigated. We obtain information about the desorption of the cations Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{n+} , Al^{3+} from saponite at different acidity of equilibrium solution. Found that the pH of the equilibrium solution is not more than 3,4 to significant contamination of the material desorbed cations. The effect of abnormally low desorption of singly charged cations.

Список использованной литературы

- [1] Остапенко В.Т., Тарасевич Ю.И., Кулишенко А.Е., Синельник Н.А. Применение природных минеральных сорбентов для интенсификации процесса коагулирования //Химия и технология воды. – 1990. – **12**, №9. – С. 819 – 821.
- [2] Тарасевич Ю.И., Полякова В.Е., Иванова З.Г., Трифонова М.Ю. Состав, структура и термическая устойчивость гидратов обменных катионов сапонита //Там же. – 2011. – **33**, №4. – С. 381 – 391.
- [3] Пшинко Г.Н., Кобец С.А., Боголепов А.А., Гончарук В.В. Очистка вод, содержащих уран, сапонитовой глиной // Там же. – 2010. – **32**, №1. – С. 20 – 29.
- [4] Ганзюк А.Я., Ясинович Ю.О. Дослідження адсорбційних властивостей сапоніту, модифікованого катіонами багатовалентних металів //Вісн. Хмельниц. нац. ун-ту. – 2010. – №1. – С. 230 – 235.
- [5] Трифонова М.Ю., Доленко С.А., Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В. Адсорбция органических анионов из водных растворов слоистыми

- силикатами, замещенными катионным полиэлектролитом //Химия и технология воды. – 2011. – **33**, №5. – С. 477 – 487.
- [6] Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И., Косоруков А.А., Грицык В.Е. Состав и свойства сапонитов Украины //Укр. хим. журн. – 2011. – **77**, №2. – С. 95 – 99.
- [7] Грицык В.Е. Осадочные породы и руды. – Киев: Наук. думка, 1984. – С.162 – 167
- [8] Дмитренко Ю.А., Мамченко А. В. Оценка сорбционных свойств сапонита по отношению к фторид-ионам // Химия и технология воды. – 2012. – **34**, №6. – С. 477 – 487.
- [9] Штрюбель Г., Циммер З. Х. Минералогический словарь. – М.: Недра, 1987. – 361 с.
- [10] Большая советская энциклопедия. – М.: Сов. энциклопедия, 1975. – С. 668.
- [11] Поляков В.Е., Тарасевич Ю.И. Ионнообменные равновесия с участием однозарядных катионов на сапоните //Химия и технология воды. – 2012. – **34**, №1. – С. 18 – 27.
- [12] Гончарук В.В. SOS: Питьевая вода //Там же. – 2010. – **32**, №5. – С. 463 – 512.
- [13] рН-метр-милливольтметр рН-150МА. Руководство по эксплуатации МТИС 2.840.858РЭ.
- [14] Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
- [15] Хавезов И., Цалев Д. //Атомно-абсорбционный анализ. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.
- [16] Мамченко А.В., Валуйская Е.А. Анализ кислотно-основного равновесия на карбоксильных ионитах в рамках модели биномиального распределения //Химия и технология воды. – 1997. – **19**, №6. – С. 563 – 572.
- [17] Мамченко А.В., Валуйская Е.А. Анализ кривых потенциометрического титрования карбоксильных ионитов с позиции теории обменных равновесий // Там же. – 1998. – **20**, №5. – С. 451 – 460.
- [18] Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. – К.: Наук. думка, 1988. – 327 с.
- [19] Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 446 с.
- [20] Кульский Л.А., Горонковский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды. – К.: Наук. думка, 1980. – С. 1206.

Поступила в редакцию 23.04.2012 г.