

УДК 549.67:544.02:546.06

¹Мільович С.С., ст.викл.; ¹Гомонай В.І., д.х.н., проф.; ²Ковальчікова А., PhD;
²Шепа І., маг.; ²Молчанова Ж., PhD; ¹Барчій І.Є., д.х.н., проф.;
³Павлюк В.В., д.х.н., проф.; ¹Стерчо І.П., к.х.н., доц.

ХІМІЧНИЙ СКЛАД І КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ПРИРОДНОГО КЛИНОПТИЛОЛІТУ СОКИРНИЦЬКОГО РОДОВИЩА ТА ЙОГО МОДИФІКОВАНИХ ФОРМ

¹ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна, 46, 88000
м. Ужгород, Україна

²Інститут дослідження матеріалів, Академія Наук Словаччини, вул. Ватсонова, 47,
04001 Кошіце, Словацька республіка

³Львівський національний університет ім. Івана Франка, вул. Університетська, 1,
79000 м. Львів, Україна
e-mail: stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua

Природні іонообмінні матеріали мають ряд переваг перед синтетичними, серед яких можна виділити широке поширення та відносно низьку вартість.

Кристалічна структура цеолітів, з відкритим каркасом тетраедрів дозволяє широко використовувати природні цеоліти у багатьох процесах: очистці вод [1-3], ремедіації ґрунтів [4], покращенні якості сільськогосподарської продукції [5], виробництві цементу [6], тощо. Світове виробництво цеолітів у 2017 році згідно [7], сягнуло 1100000 тон, що підкреслює актуальність досліджень природних цеолітів для можливості їх практичного використання.

Клиноптилоліт належить до структурного типу HEU, з розвиненою структурою каналів, у яких містяться іони здатні до іонного обміну та молекули води [8]. Мікропори, з'єднані між собою в решітку, вздовж осі *c* містяться восьми- і десятичленні кільця, що утворюють канали двох типів, вздовж осі *a* канали утворюють восьмичленні кільця [8, 9].

Методика експерименту

Для роботи використовували породу цеоліту Сокирницького родовища, яка має однотонне голубе забарвлення і містить близько 80% клиноптилоліту.

Для одержання матеріалу для подальших досліджень клиноптилоліт подрібню-

вали, відсіювали, відмивали дистилатом від пилу та сушили. Для досліджень використовували породу з розміром зерен 2-3 мм.

Модифіковані форми одержували обробкою природного клиноптилоліту (Z-0) 1М розчинами NaCl (Z-Na), HCl (Z-H) на водяній бані за 90°C, впродовж 8 годин, після чого відмивали дистильованою водою від іонів Cl⁻, відсутність яких контролювали за допомогою розчину AgNO₃.

Клиноптилоліт (Z-Cu) одержали після сорбції іонів Cu²⁺ з вихідною концентрацією 0,02 моль/л на клиноптилоліті Z-0 при співвідношенні клиноптилоліт – розчин рівному 1:20.

Рентгенофлуорисцентний скринінг вмісту Алюмінію, Силіцію, Феруму та Купруму проводили на Niton™ XL3t XRF Analyzer. Рентгенофлуорисцентне дослідження природного клиноптилоліту проводили за допомогою рентгенофлуориметра Expert2.

SEM фотографії разом з EDX було реалізовано на скануючому електронному мікроскопі Zeiss FEG SEM/FIB Auriga compact з EDX детектором Oxford Instruments.

Рентгенівський аналіз (РФА, РСА) проводили на автоматичному дифрактометрі ДРОН 4-13, CuK_α-випромінювання, Ni-фільтр, інтервал 8-60 2θ, крок 0,02 2θ.

Одержані результати та їх обговорення

Результати скринінгу вмісту Алюмінію, Силіцію, Феруму та Купруму у відносних % приведені табл. 1.

Як видно з табл. 1, співвідношення Si/Al у всіх випадках майже не змінюється,

що свідчить про протікання процесів з участю позакаркаєних іонів. Лише у випадку обробки клиноптилоліту хлоридною кислотою (Z-H) співвідношення Si/Al зростає майже у 2 рази, що свідчить про вилучення алюмінію з каркасу клиноптилоліту.

Таблиця 1. Вміст елементів у клиноптилоліті та його модифікованих формах (XRF)

	Z-0	Z-Na	Z-H	Z-Cu
Al	11,06±0,25	10,85±0,24	6,94±0,21	10,84±0,25
Si	84,15±1,56	84,11±0,95	89,46±0,86	80,86±1,50
Fe	4,66±0,24	4,92±0,26	3,51±0,11	4,47±0,21
Cu	-	-	-	3,69±0,20
Si/Al	7,6	7,7	12,9	7,5

Рентгенофлюорисцентне дослідження природного клиноптилоліту вказує на наступний склад природного клиноптилоліту (табл. 2).

Відсутність у складі Натрію і Магнію можна пояснити низькою чутливістю даного методу до «легких» елементів.

Таблиця 2. Склад природного клиноптилоліту

Елемент	Вміст, мас%
O	49,969 ± 0,179
Al	7,619 ± 0,109
Si	36,250 ± 0,145
K	3,431 ± 0,016
Ca	1,439 ± 0,007
Ti	0,124 ± 0,009
Fe	1,102 ± 0,008
Si/Al	4,8

Результати досліджень клиноптилоліту методом SEM з EDX представлені на рис. 1 та у табл. 3.

Обробка клиноптилоліту хлоридною кислотою, призводить до вилучення Алюмінію з каркасу, про що свідчить різке підвищення відношення Si/Al з 4,8 для природного клиноптилоліту Z-0 до 8,3 для

клиноптилоліту обробленого хлоридною кислотою Z-H.

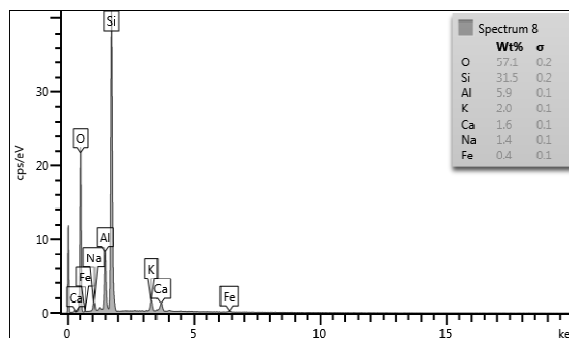


Рис. 1. Спектр природного клиноптилоліту Z-0.

Крім того рухливі іони H^+ обмінюються з обмінними позакаркаєними іонами клиноптилоліту, про це свідчить зниження вмісту K, Ca, Na та Mg.

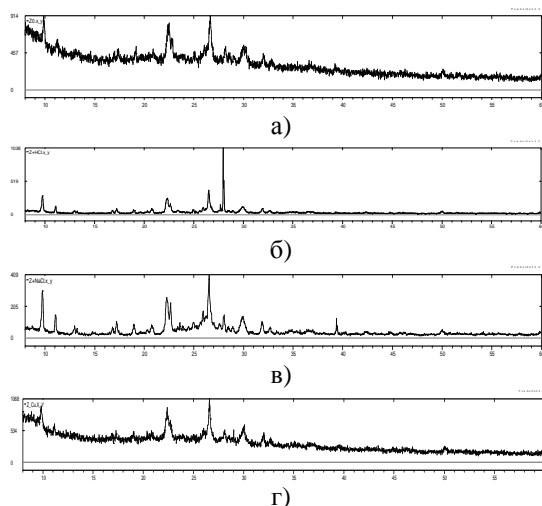
При обробці природного клиноптилоліту розчином NaCl іони Na^+ обмінюються переважно на двозарядні іони Кальцію та Магнію, про це свідчить пониження їх вмісту у структурі клиноптилоліту (табл. 3). При сорбції іонів Cu^{2+} обмінними іонами виступають переважно Магній та Натрій.

Слід зазначити, що жоден із запропонованих способів обробки клиноптилоліту не дає можливості повністю обміняти всі обмінні іони.

Таблиця 3. Усереднений вміст елементів у клиноптилоліті та його модифікованих формах (SEM)

	Z-0*	Z-0	Z-Na	Z-H	Z-Cu
O	57,1	53,6	51,4	55,1	49,9
Si	31,5	32,4	33,6	36,4	34,3
Al	5,9	6,8	6,9	4,4	7,0
K	2	2,7	2,9	1,8	2,9
Ca	1,6	1,6	0,7	0,4	1,7
Na	1,4	1,1	2,7	0	0
Mg	-	0,5	0	0	0
Fe	1,4	1,0	1,4	0,9	1,1
Cu	0	0,4	0,4	0,4	1,2
Si/Al	6,4	4,7	4,9	8,3	4,9

*вміст елементів у одній з дочок дослідження.

**Рис. 2.** Дифрактограми природного клиноптилоліту Z-0 (а), модифікованих форм Z-H (HCl) (б), Z-Na (NaCl) (в), Z-Cu (Cu²⁺) (г).

Для клиноптилоліту складу $1.4(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot (\text{Ca}, \text{Mg})\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 28\text{SiO}_3 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ методом порошку проведений кристалохімічний аналіз структури з використанням програмного комплексу *UnitCell* [10], результати якого наведено в табл. 4 та рис. 2. Уточнення структурних параметрів здійснювали методом Рітвельда, в якості вихідної моделі використовували дані [11] (табл. 5). За результатами проведених досліджень побудовано кристалічну структуру природного

клиноптилоліту Z-0, яка представлена на рис. 4.

Кристалічна решітка клиноптилоліту складається із спарених вершинами тригональних пірамід $[\text{AlO}_4]$ та $[\text{SiO}_4]$, які формують аніонний каркас, у порожнинах якого розташовуються катіони лужних та лужноземельних металів (Рис.3). Кристалічна решітка містить три набори поздовжніх каналів, які розташовані в площині (010). Два канали паралельні осі *c*: канали C1 утворюється сильно стисненими десятичленними кільцями (розміром $5.13 \times 10.46 \text{ \AA}$), а канали C2 обмежені восьмичленними кільцями (розміром $6.44 \times 6.88 \text{ \AA}$) (рис. 4). Канали A1, паралельні осі *a*, також утворені восьмичленними кільцями (розміром $5.10 \times 10.48 \text{ \AA}$). Йони/атоми Na^+ і K^+ переважно розташовуються у каналах C1, тоді як Ca^{2+} (Mg^{2+}) розташовуються в каналах C2. Також йони/атоми Na^+ і K^+ знаходяться в дзеркальній площині (010) і з одного боку чотирма зв'язками координуються через атоми Оксигену з каркасом $[\text{AlO}_4]/[\text{SiO}_4]$ (рис. 5-6), з другого боку – координуються з каналними молекулами H_2O . Йони/атоми Ca^{2+} (Mg^{2+}) (рис. 5) знаходяться в центрі каналів і координуються з дев'ятьма атомами Оксигену алюмосилікатного каркасу.

Таблиця 4. Параметри кристалічної ґратки клиноптилоліту (Z-0*) складу $1.4(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \times (\text{Ca},\text{Mg})\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 28\text{SiO}_3 \times 22\text{H}_2\text{O}$

Сингонія, ПГ	<i>моноклінна, $C1_2/m1$ (12)</i>
Параметри елементарної комірки	$a=17.595 \text{ \AA}, b=17.593 \text{ \AA}, c=7.415 \text{ \AA}, \beta=117.01^\circ, V=2044.95 \text{ \AA}^3, Z=1$

Таблиця 5. Параметри атомів в кристалічній структурі клиноптилоліту (Z-0)

Atom	Ох.	Wyck.	Site	S.O.F.	x/a	y/b	z/c
Al1	+3	8j	1	0.21	0.18050	0.16570	0.09450
Si1	+4	8j	1	0.79	0.18050	0.16570	0.09450
Al2	+3	8j	1	0.39	0.29600	0.09030	0.50900
Si2	+4	8j	1	0.61	0.29600	0.09030	0.50900
Al3	+3	8j	1	0.18	0.28730	0.31210	0.27500
Si3	+4	8j	1	0.82	0.28730	0.31210	0.27500
Al4	+3	8j	1	0.16	0.06380	0.29170	0.40880
Si4	+4	8j	1	0.84	0.06380	0.29170	0.40880
Al5	+3	4g	2	0.16	0	0.20450	0
Si5	+4	4g	2	0.84	0	0.20450	0
O1	-2	4i	m		0.31600	0	0.55580
O2	-2	8j	1		0.24060	0.11670	0.62790
O3	-2	8j	1		0.18530	0.14590	-0.11500
O4	-2	8j	1		0.24480	0.10720	0.26300
O5	-2	4h	2		0	0.31660	1/2
O6	-2	8j	1		0.08340	0.15060	0.06260
O7	-2	8j	1		0.36670	0.26840	0.44940
O8	-2	8j	1		0.00870	0.25800	0.18490
O9	-2	8j	1		0.20730	0.25380	0.15800
O10	-2	8j	1		0.10810	0.37010	0.38800
Na1	+1	4i	m	0.66	0.19140	0	0.75170
Na2	+1	4i	m	0.12	0.25400	0	0.84300
Ca1	+2	4i	m	0.33	0.46970	0	0.75770
K1	+1	4i	m	0.18	0.74470	0	0.05900
O11	-2	4i	m	0.72	0.20400	1/2	-0.03300
O12	-2	4i	m	0.47	0.07890	0	0.86800
O13	-2	8j	1	0.62	0.08000	0.41470	0.95300
O14	-2	4i	m	0.38	0.02800	1/2	0.93000
O15	-2	2d	2/m		0	1/2	1/2
O16	-2	8j	1	0.03	-0.05000	0.04000	0.56000
O17	-2	4i	m	0.15	0.09700	0	0.33700
O18	-2	8j	1	0.17	0.41800	0.53600	0.58000
O19	-2	4i	m	0.12	0.10800	0	0.11900

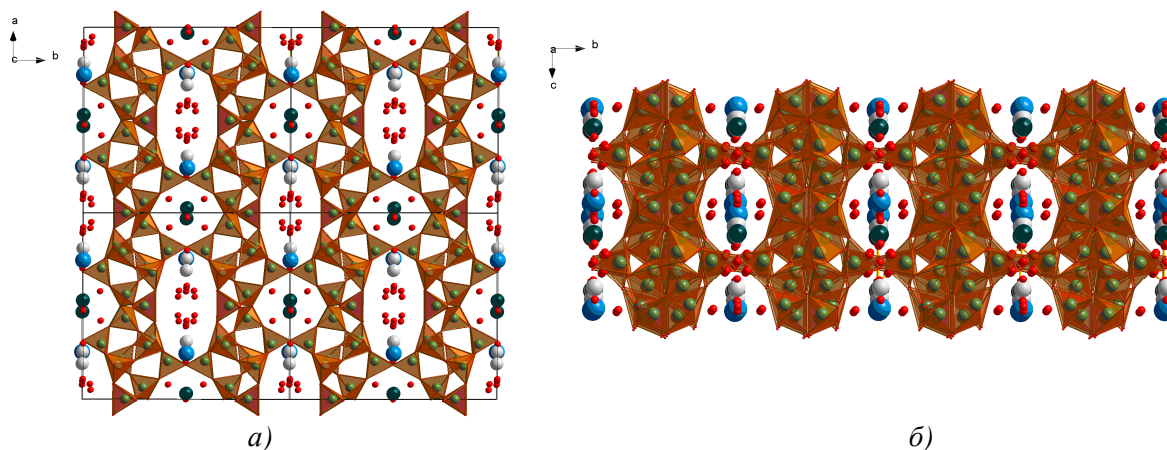


Рис. 3. Проекція кристалічної структури кліноптилоліту вздовж осі *c* (а) та осі *a* (б).

У структурі кліноптилоліту в залежності від якісного складу катіонів і стану гідратації містяться різні кількості H_2O [12]. Молекули внутрішньокаркасної води, що зустрічаються в каналах C2, розташовані навколо йонів/атомів $Ca^{2+}(Mg^{2+})$. Інша частина внутрішньокаркасних молекул H_2O частково займають позиції у центрах каналів C1.

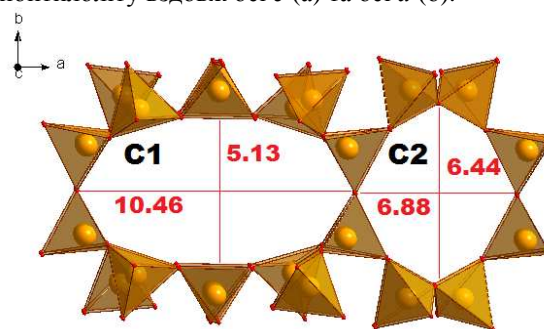


Рис. 4. Розташування каналів C1 та C2 в аніонному каркасі вздовж напрямку осі *c*.

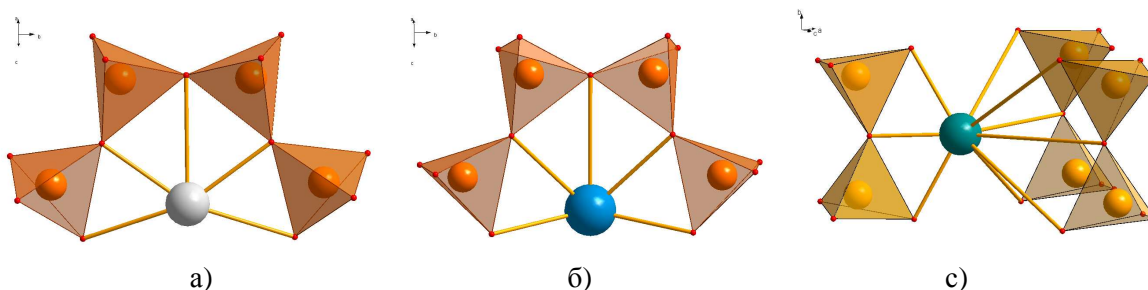


Рис. 5. Координація йонів/атомів Na^+ (а), K^+ (б) та $Ca^{2+}(Mg^{2+})$ (с) у структурі кліноптилоліту.

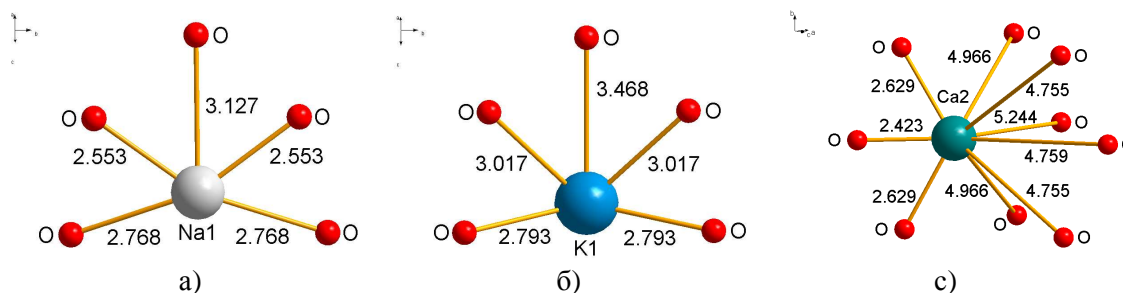


Рис. 6. Міжатомні віддалі $Na-O$ (а), $K-O$ (б) та $Ca(Mg)-O$ (с) у структурі кліноптилоліту.

Таблиця 6. Міжатомні відстані в індивідуальних оксидах та клиноптилоліті

Зв'язок	Клиноптилоліт (Z-O)	Σ іон, Å	Σ ков, Å	Оксид	Ступінь іонності зв'язку, $i_{\text{іон}}$
Na–O	2.553-3.127	2.42	2.285	2.403	79
K–O	2.793-3.468	2.78	2.705	2.787	81
Ca–O	2.423-5.244	2.40	2.385	2.408	83
Al–O	1.616-1.635	1.94	1.945	1.866-1.974	59
Si–O	1.603-1.642	1.80	1.915	1.592-1.618	54

Аналіз міжатомних віддалей (табл. 6) показав, що при переході від індивідуальних оксидів Na, K, Ca до клиноптилоліту міжатомні віддалі M–O зростають, що вказує на посилення йонності хімічного зв'язку. Протилежна картина спостерігається при переході від оксидів Al та Si до клиноптилоліту – міжатомні відстані зменшуються, що вказує на посилення ковалентності відповідних хімічних зв'язків. Також спостерігається вирівнювання довжин хімічних зв'язків Al–O, Si–O у $[\text{AlO}_4]$ та $[\text{SiO}_4]$, які формують аніонну підґратку клиноптилоліту шляхом з'єднання через вершини тригональних пірамід $[\text{AlO}_4]$ та $[\text{SiO}_4]$.

Також зміна міжатомних віддалей M–O, координаційного оточення атомів металів засвідчує факт утворення клиноптилоліту як індивідуальної сполуки (не суміш оксидів), в

якій атоми Al та Si виступають в якості центрального аніоноутворюючого атому аніонного каркасу з груп $[\text{AlO}_4]$ та $[\text{SiO}_4]$, атоми/іони Na, K, Ca формують катіонну групу, розташовуючись у порожнинах каркасу аніонних груп. Фактично клиноптилоліт можна розглядати як катіоніт, в якому іони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} здатні заміщуватись іонами інших металів.

Результати кристалоструктурного аналізу модифікованих форм природного клиноптилоліту показали (табл. 7), що обробка розчинами HCl, NaCl та йонами Cu^{2+} призводить до зростання об'єму елементарної комірки за рахунок збільшення каналів (як за напрямком осі *a*, так і осі *c*). Це повинно приводити до покращення адсорбційних властивостей модифікованих форм.

Таблиця 7. Параметри кристалічної ґратки модифікованих форм клиноптилоліту

Форма	Сингонія, ПГ	Параметри елементарної комірки
Z(HCl)	моноклінна, $C1_2/m1$ (12)	$a=17.737$, $b=17.648$, $c=7.449$ Å, $\beta=116.72^\circ$, $V=2082.81$ Å ³
Z(NaCl)	моноклінна, $C1_2/m1$ (12)	$a=17.673$, $b=17.693$, $c=7.446$ Å, $\beta=116.86^\circ$, $V=2077.43$ Å ³
Z(Cu)	моноклінна, $C1_2/m1$ (12)	$a=17.610$, $b=17.590$, $c=7.425$ Å, $\beta=116.97^\circ$, $V=2049.88$ Å ³

Висновки

1. Методами XRF та SEM досліджено хімічний склад сокирницького клиноптилоліту., який описується формулою $1.4(\text{Na},\text{K})_2\text{O} \times (\text{Ca},\text{Mg})\text{O} \times 3\text{Al}_2\text{O}_3 \times 28\text{SiO}_3 \times 22\text{H}_2\text{O}$.
2. Встановлено, що обробка клиноптилоліту хлоридною кислотою призводить до вилучення частини алюмінію з каркасу.
3. Кристалохмічний аналіз структури природного клиноптилоліту показав, що він кристалізується в моноклінній сингонії, ПГ $C1_2/m1$ (12), $a=17.595$ Å, $b=17.593$ Å, $c=7.415$ Å, $\beta=117.01^\circ$, $V=2044.95$ Å³, $Z=1$
4. Досліджено обмінні іони при модифікації клиноптилоліту та сорбції іонів Cu^{2+} .

Список використаних джерел

1. Milyovich S., Mariychuk R., Gomonay V. Water purification from ammonium ions. 5th International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies. Budapest, Hungary. 2015, P. 67.
2. Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Kuz'ma Yu.B., Zakordonskiy V.P., Vasylechko L.O., Lebedynets L.O., Kalytovs'ka M.B. Adsorption of cadmium on asid-modified Thanscarpatian clinoptilolite. *Micropor. Mezopor. Mat.* 2003, 60, 183–196.
3. Vasylechko V.O., Lebedynets L.O., Gryshchouk G.V., Kuz'ma Yu.B., Vasylechko L.O., Bernats'ka T.M. Adsorption of Copper on asid-modified Thanscarpatation Mordenite. *Adsorp. Sci. and Technol.* 1996, 14(5), 267–277.

4. Мільович С.С., Гомонай В.І., Фізер М.М. Сідей В.І. Іонообмінна сорбція іонів деяких металів з водних розчинів та ґрунтів. Теоретичні розрахунки та експериментальні дослідження. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту. (Сер. Хімія)*. 2019, 1(41), 94–99.
5. Milyovich S.S., Gomonay V.I., Gorajevskiy L.Yu., Plastunyak I.M., Leboda R. Artificial soils and fertilizers on the basis of clinoptilolite and their properties. *Polish J. Chem.* 2008, 82, 353–359.
6. Terzić A., Pezo L., Mijatović N., Stojanović J., Kragović M., Miličić L., Andrić L. The effect of alternations in mineral additives (zeolite, bentonite, fly ash) on physico-chemical behavior of Portland cement based binders. *Construction and Building Materials*. 2018, 180, 199–210. Doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.007
7. Gatta G.D., Lotti P. Systematics, crystal structures, and occurrences of zeolites. *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*. 2019, 64, 1–25. Doi: 10.1016/b978-0-12-814617-0.00001-3
8. <http://www.iza-online.org>.
9. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. Москва: *Мир*, 1976. С. 781.
10. Holland T., Redfern S. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineral. Mag.* 1997, 61, 65–67.
11. Armbruster T., Gunter M.E. Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A single-crystal x-ray study at 100K. *American Mineralogist*. 1991, 76, 1872–1883.
12. Koyama K., Takéuchi Y. Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability. *Z. Kristallogr.* 1977, 145, 216–239.

Стаття надійшла до редакції: 24.10.2019.

CHEMICAL COMPOSITION AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE NATURAL CLINOPTYLOLITE DEPOSIT OF SAKYRNITSYA AND ITS MODIFIED FORMS

¹Milyovich S.S., ¹Gomonaj V.I., ²Kovalčiková A., ²Shepa I., ²Molčanová Z.,
¹Barchiy I.E., ³Pavlyuk V.V., ¹Stercho I.P.

¹*Department of Chemistry, Uzhhorod National University, Pidgirna St.46, 88000 Uzhhorod, Ukraine*

²*Institute of Materials Research, Slovak Academy of Sciences, Watsonova St. 47, 04001 Košice, Slovak Republic*

³*Department of Chemistry, Ivan Franko National University of Lviv, Universytetska St. 1, 79000 Lviv, Ukraine*
e-mail: stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua

The chemical composition of the clinoptilolite of Sokyryntsya deposit (Transcarpathian region, Ukraine) and its modified forms were investigated by X-ray fluorescence spectroscopy and SEM – EDX method. The modified forms were obtained by treatment with natural clinoptilolite (Z-0) 1M NaCl (Z-Na), HCl (ZH) solutions in a water bath at 90 °C for 8 h After that they were washed with distilled water until the negative reaction to Cl⁻ ions, the absence of which was monitored for with AgNO₃ solution. Clinoptilolite (Z-Cu) was obtained after sorption of Cu²⁺ ions with an initial concentration of 0.02 mol/l on clinoptilolite Z-0. The grain size of clinoptilolite was 2-3 mm. The mass ratio of clinoptilolite to the solution was 1:20.

Treatment of clinoptilolite with acid leads not only to ion exchange of sodium and calcium ions to hydrogen ions, but also to the extraction of aluminum from the crystal lattice of clinoptilolite. This is evidenced by a significant increase in the Si/Al ratio for clinoptilolite Z-H. When natural clinoptilolite was treated with NaCl solution, Na⁺ ions were exchanged mainly for double-charged calcium and magnesium ions. It should be noted that none of the proposed treatments for clinoptilolite makes it possible to completely exchange all the exchange ions.

Clinoptilolite was investigated by X-ray analysis (XRD). CuK α radiation, nickel filter, in the range of 8-60 2 θ , in increments of 0.02 2 θ was used.

For the clinoptilolite of composition $1.4(\text{Na},\text{K})_2\text{O}\cdot(\text{Ca},\text{Mg})\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 28\text{SiO}_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$, a crystal-chemical structure analysis was performed using the powder method using UnitCell software. Structural parameters were refined by the Rietveld method. The crystal lattice contains three sets of longitudinal grooves that are arranged in the plane (010). Two channels are parallel to the c axis: channels C1 are formed by strongly compressed ten-membered rings (inter-atomic distances $5.13\times 10.46 \text{ \AA}$), and channels C2 are limited by eight-membered rings (inter-atomic distances $6.44\times 6.88 \text{ \AA}$). Channels A1, parallel to the axis a [102], are also formed by eight-membered rings (inter-atomic distances $5.10\times 10.48 \text{ \AA}$). The Na^+ and K^+ ions / atoms are preferably located in C1 channels, whereas Ca^{2+} (Mg^{2+}) are located in C2 channels. The parameters of the crystall lattice of clinoptilolite (Z=0) composition $1.4(\text{Na},\text{K})_2\text{O}\cdot(\text{Ca},\text{Mg})\text{O}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 28\text{SiO}_3\cdot 22\text{H}_2\text{O}$: syngony - monoclinic, space group - C12 / m1 (12), unit cell parameters - a = 17.595 Å, b = 17.593 Å, c = 7.415 Å, $\beta = 117.01^\circ$, V = 2044.95 Å³, Z = 1.

Keywords: Clinoptilolite; crystal structure; chemical composition; XRF; SEM.

References

1. Milyovich S., Mariychuk R., Gomonay V. Water purification from ammonium ions. 5th International Joint Conference on Environmental and Light Industry Technologies. Budapest, Hungary. 2015, P. 67.
2. Vasylechko V.O., Gryshchouk G.V., Kuz'ma Yu.B., Zakordonskiy V.P., Vasylechko L.O., Lebedynets L.O., Kalytovs'ka M.B. Adsorption of cadmium on acid-modified Thanscarpatian clinoptilolite. *Micropor. Mezopor. Mat.* 2003, 60, 183–196.
3. Vasylechko V.O., Lebedynets L.O., Gryshchouk G.V., Kuz'ma Yu.B., Vasylechko L.O., Bernats'ka T.M. Adsorption of Copper on acid-modified Thanscarpatian Mordenite. *Adsorp. Sci. and Technol.* 1996, 14(5), 267–277.
4. Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Fizer M.M., Sidey V.I. Ion-exchange sorption of some metal ions on clinoptilolite from water solutions and soils. Theoretical calculations and experimental studies. *Sci. Bull. Uzhh. Univ. Ser. Chem.* 2019, 1(41), 94–99 (in Ukr.).
5. Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Gorajevskiy L.Yu., Plastunyak I.M., Lebeda R. Artificial soils and fertilizers on the basis of clinoptilolite and their properties. *Polish J. Chem.* 2008, 82, 353–359.
6. Terzić A., Pezo L., Mijatović N., Stojanović J., Kragović M., Miličić L., Andrić L. The effect of alternations in mineral additives (zeolite, bentonite, fly ash) on physico-chemical behavior of Portland cement based binders. *Construction and Building Materials.* 2018, 180, 199–210. Doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.007
7. Gatta G.D., Lotti P. Systematics, crystal structures, and occurrences of zeolites. *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials.* 2019, 64, 1–25. Doi: 10.1016/b978-0-12-814617-0.00001-3
8. <http://www.iza-online.org>.
9. Brek D. Tseolitnyie molekulyarnyie sita. Moskva: *Mir*, 1976. S. 781 (in Russ.).
10. Holland T., Redfern S. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineral. Mag.* 1997, 61, 65–67.
11. Armbruster T., Gunter M.E. Stepwise dehydration of heulandite-clinoptilolite from Succor Creek, Oregon, U.S.A.: A single-crystal x-ray study at 100K. *American Mineralogist.* 1991, 76, 1872–1883.
12. Koyama K., Takéuchi Y. Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability. *Z. Kristallogr.* 1977, 145, 216–239.