

Міністерство освіти та науки України  
Рівненський державний гуманітарний університет  
Психолого-природничий факультет  
Кафедра екології, географії та туризму

«До захисту допущено»  
Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ Лико Д.В.  
(підпис) (ініціали, прізвище)  
“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 202\_\_ р.

**Пояснювальна записка  
до кваліфікаційної роботи магістра**

зі спеціальності 101 «ЕКОЛОГІЯ» (освітньо-професійна програма  
«РАДІОЕКОЛОГІЯ»)  
(код і назва)

на тему: Способи дезактивації радіаційно забруднених об'єктів  
Виконав: студент II курсу, групи МРЕ-61  
(шифр групи)

Мельничук Іван Петрович  
(прізвище, ім'я, по батькові) (підпис)

Керівник: професор кафедри екології, географії та туризму, доктор  
біологічних наук, професор Лисиця А.В. \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, прізвище та ініціали) (підпис)

Рецензент: кандидат ветеринарних наук, старший науковий співробітник  
Дослідної станції епізоотології ІВМ НААН Кривошия П.Ю. \_\_\_\_\_  
(посада, науковий ступінь, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали) (підпис)

Засвідчую, що кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

Студент \_\_\_\_\_  
(підпис)

Оцінка за результатами захисту:  
Національна шкала \_\_\_\_\_  
Кількість балів: \_\_\_\_\_  
Оцінка: ЄКТС \_\_\_\_\_

Рівне – 2020 року

**Бібліографічний опис:** Мельничук І.П. Способи дезактивації радіаційно забруднених об'єктів. Магістерська робота: 101 – «Екологія» (спеціалізація Радіоекологія) / РДГУ. Кафедра екології, географії та туризму. Наук. кер.: Лисиця А.В., д.біол.н., проф. Рівне, 2020. – 83 с.

**Зміст роботи (анотація):** Магістерська робота складається з чотирьох розділів. У першій частині, теоретичній, розглядаються проблеми агропромислового виробництва пов'язані з аварією на ЧАЕС, радіологічний стан ґрунтів Рівненщини, характеристика і властивості кремнієвмісних сорбентів, в т.ч. цеоліт-сметитових туфів нашого регіону, наводяться приклади та аналізуються їх потенційні можливості для використання у дезактивації радіоактивно-забруднених територій. Виходячи з сучасного стану проблеми формулюються основні завдання дослідження. В другому розділі наводяться матеріали і методи досліджень, використані при виконанні роботи реактиви та обладнання, описується методика фізико-хімічної модифікації цеолітів.

У дослідницькій частині (3 розділ) представлені результати вивчення процесів адсорбції-десорбції стронцію як на природних цеолітах Берестовецького родовища (Костопільський район Рівненської обл.), так і модифікованих. Зазначається, що отримані результати для не радіоактивних ізотопів стронцію правомірно екстраполювати і на  $^{90}\text{Sr}$ . Визначено, що найкраще адсорбують стронцій цеоліти хімічно модифіковані гідроксидами натрію та заліза (III). Саме ці сорбенти є найбільш доцільно застосовувати для дезактивації забруднених ґрунтів та/або води. 4 розділ - Охорона праці.

У «Висновках» сформульовані основні результати досліджень, список літературних джерел складає 80 найменувань, основна частина роботи викладена на 71 сторінці, вона містить 18 рисунків і 8 таблиць, окремі ілюстративні матеріали винесено в додаток.

**Ключові слова:** дезактивація, ґрунти, цеолітові туфи, адсорбція, стронцій, радіонукліди.

## ЗМІСТ

	Сторінка
Вступ	5
Розділ 1. Огляд літератури	8
1.1. Аварія на ЧАЕС та спричинені нею проблеми агропромислового виробництва	8
1.2. Особливості правового режиму зон, що зазнали радіоактивного забруднення	11
1.3. Радіологічний стан ґрунтів Рівненщини	13
1.4. Мінералогічна характеристика і властивості кремнієвмісних сорбентів	18
1.5. Цеоліт-сметитові туфи Рівненщини	29
Висновки до 1 розділу	47
Розділ 2. Матеріали і методи дослідження	48
2.1. Характеристики цеоліту Берестовецького родовища	48
2.2. Методика модифікації цеоліту	49
2.3. Визначення вмісту стронцію атомно-абсорбційним методом	50
2.4. Методика проведення експерименту	52
Розділ 3. Результати досліджень та обговорення	56
Розділ 4. Охорона праці	63
Висновки і пропозиції	69
Список використаних літературних джерел	72
Додатки	76

## ВСТУП

**Актуальність дослідження.** Аварія на ЧАЕС, що сталася 26 квітня 1986 р., призвела до значного забруднення сільськогосподарських угідь продуктами радіоактивного розпаду – радіонуклідами плутонію, америцію, цезію, стронцію тощо. Для територій, що зазнали радіоактивного забруднення і були віднесені до категорій різних зон (1-4), згідно Закону України від 27 лютого 1991 р. «Про правовий режим території, що зазнала радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи» [71], надзвичайно актуальним стало питання дезактивації територій, зокрема сільгоспугідь.

Одним з можливих шляхів дезактивації забруднених земель є внесення сорбентів. Зв'язування адсорбентами радіонуклідів мінімізує можливість їх потрапляння з ґрунту (води) в рослини і далі по ланцюгу живлення. Серед випробуваних в перші два десятиліття після аварії сорбентів досить ефективними виявилися природні цеоліти різного типу, цеоліт-сметитові туфи.

Основним хімічним елементом, який входить до складу більшості мінералів і гірських порід, в тому числі й цеоліт-сметитових туфів, є кремній. Кремній (силіцій) – другий після кисню (оксигену) за поширеністю в земній корі хімічний елемент (27,6%). Актуальність роботи обумовлена тим, що сорбційні властивості цеолітів нашого регіону вивчені недостатньо [53, 60]. В першу чергу це стосується їх здатності вилучати (адсорбувати) катіони металів, в т.ч. радіонукліди стронцію і цезію. Це радіоактивні ізотопи, які потрапили в природні екосистеми внаслідок техногенного забруднення (аварія на ЧАЕС 1986 р.), а також ті, що можуть міститися в рідких радіоактивних відходах (енергетика, промисловість, гірничо-видобувна галузь тощо). Крім того, унікальні потенційні можливості цеолітових туфів на сьогодні дуже мало використовуються в агровиробництві, охороні навколишнього середовища, комунальній сфері тощо. Значно краще вивчені сорбційні властивості цеолітів Сокирницького родовища (Закарпатська обл.), зокрема при очищенні води [61, 62]. Також досліджувалася здатність поглинати радіонукліди стронцію

природними бентонітами Black Hill (Ca-форма) та промислово модифікованим бентонітом Rokla (Na-форма) (Чеська Республіка) [63]. На сьогодні активно вивчається й інший напрям – застосування цеолітів в харчовій галузі та агровиробництві [64].

Надзвичайно актуальним залишається питання радіоактивного забруднення продуктів харчування рослинного та тваринного походження в північних районах Рівненської області [65, 67] та радіологічного стану ґрунтів Рівненщини [66, 68].

Наукова новизна представленого дослідження пов'язана з вивченням і порівнянням сорбційних властивостей природного цеоліту Берестовецького родовища і його різних модифікованих форм. Зокрема, визначено, що найкраще адсорбують катіони стронцію з водних розчинів цеоліти, які хімічно модифіковані гідроксидом натрію або гідроксидом заліза (III). Ступінь вилучення нерадіоактивних ізотопів стронцію сягає 80-90%. Отримані результати можна екстраполювати і на радіоактивний ізотоп  $^{90}\text{Sr}$ , оскільки його хімічні властивості не відрізняються від стабільних ізотопів цього хімічного елементу.

**Об'єкт** дослідження – сорбційні властивості природного та модифікованого цеоліту родовища Берестовець.

**Предмет** дослідження – особливості адсорбції та десорбції катіонів стронцію в залежності від типу модифікації цеоліту.

**Мета:** дослідити процеси адсорбції-десорбції катіонів стронцію з розчинів на природних і модифікованих цеоліт-сметитових туфах Берестовецького родовища Рівненської області.

Для досягнення поставленої мети вирішували такі **завдання:**

- проаналізувати відомості щодо фізико-хімічних, в т.ч. сорбційних, властивостей природних цеолітів;
- з'ясувати перспективні напрямки застосування місцевих цеоліт-сметитових туфів;

- підібрати, проаналізувати і випробувати методики хімічної та термічної модифікації природних цеолітів для підвищення їх адсорбційних властивостей;
- визначити в лабораторному експерименті кінетику адсорбції (поглинання) катіонів стронцію природним цеолітом родовища Берестовець (Рівненська обл.) та його модифікованими формами;
- дослідити особливості десорбції (вилучення) стронцію з цеоліту в залежності від хімічного складу розчинника і тривалості попередньої фази адсорбції.

**Методи дослідження.** Теоретичні: аналіз, синтез, порівняння, екстраполяція, узагальнення; експериментальні: атомно-адсорбційна спектроскопія, рН-метрія, гравіметрія та інші лабораторні методи аналізу.

**Наукова новизна.** В процесі виконання магістерської роботи проаналізовано типи цеоліт-сметитових туфів, їх основні властивості, шляхи і перспективи застосування цих мінералів у сільському господарстві, промисловості, екології тощо. Встановлено, що найефективнішими в даних умовах сорбентами щодо Sr є цеоліти лужно модифіковані гідроксидом натрію та гідроксидом заліза, більш ефективно поглинають стронцій порівняно з природним цеолітом Берестовецького родовища.

**Практичне значення одержаних результатів.** Як природні, так і хімічно модифіковані цеоліти можна використовувати для дезактивації ґрунту та/або води які забруднені радіонуклідами Стронцію-90. Отримані дані також можуть бути використані студентами-екологами під час навчального процесу, спеціалізація «Радіоекологія».

Автор вдячний співробітникам Дослідної станції епізоотології ІВМ НААН України за допомогу в проведенні експериментальних досліджень, консультації при аналізі та інтерпретації отриманих результатів.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1. Аварія на ЧАЕС та спричинені нею проблеми агропромислового виробництва

Аварія на Чорнобильській атомній електростанції, що сталася 26 квітня 1986 р., призвела до значного забруднення сільськогосподарських угідь продуктами радіоактивного розпаду – радіонуклідами плутонію, америцію, цезію, стронцію та ін. З десятків видів радіоактивних ізотопів, що потрапили в оточуюче середовище і призвели до значного радіоактивного забруднення екосистем більшість були короткоживучими і розпалися в перші дні-тижні-місяці після аварії. На сьогоднішній день загрозу для екосистем становлять довго живучі ізотопи. Тому, ще досить тривалий період радіаційна ситуація у зоні радіоактивного забруднення визначатиметься біологічно значущими радіонуклідами, такими як  $^{137}\text{Cs}$  (період напіврозпаду 30,2 роки),  $^{90}\text{Sr}$  (період напіврозпаду 28,8 р.),  $^{238,239,240}\text{Pu}$  (періоди напіврозпаду 87,7 р., 24,1 тис. р., 6564 р., відповідно) та  $^{241}\text{Am}$  (період напіврозпаду 432,6 роки) [72].

Радіонукліди плутоній і америцій спричиняють незначну дозу опромінення, переважно у 30-кілометровій зоні, хоча їх присутність спостерігається і на 5% території України поза межами цієї зони. Чинниками радіаційної небезпеки населення на території радіоактивного забруднення є внутрішнє  $\beta$ - та  $\gamma$ -опромінення, яке надходить до організму внаслідок споживання продуктів, переважно тваринного походження, забруднених радіоактивними ізотопами цезію та стронцію. За межами 30-кілометрової зони основна роль у формуванні внутрішньої дози опромінення і на сьогодні належить  $^{137}\text{Cs}$ . Цей радіонуклід, як відомо, випав у вигляді парагазової фракції, і тому, в основному, формує внутрішню дозу опромінення населення, яке приживає на радіоактивно забруднених територіях, хоча з плином часу дедалі

більше відбувається його фіксація ґрунтово-вбирним комплексом, а також радіоактивний напіврозпад [73].

Доза опромінення від  $^{90}\text{Sr}$  може перевищувати дозу, отриману від  $^{137}\text{Cs}$ , лише у місцях біля зони відчуження або на територіях зі значною щільністю забруднення цим радіонуклідом. Відомо, що  $^{90}\text{Sr}$  випав у вигляді частинок (переважно у складі палива), будівельних матеріалів та графіту. Тому його доступність для живих організмів на початковому післяаварійному етапі була незначною, а згодом почала збільшуватися внаслідок дії на частинки вологи та кислого середовища ґрунтів. Так, на сьогодні внаслідок розчинення частинок кислих ґрунтів  $^{90}\text{Sr}$  перейшов у доступну форму і, відповідно, значною мірою формує внутрішню дозу опромінення людини. Щодо слабокислих ґрунтів, очікується зростання розчинності цього радіонукліда і, відповідно, формування ним дози опромінення населення. Як наголошує академік І.М. Гудков [74], забруднення цим радіонуклідом кормів, продукції тваринництва може збільшитися на цих ґрунтах ще на 20–30%.

Отже, доза опромінення населення, яке мешкає у зоні радіоактивного забруднення, буде формуватися внаслідок внутрішнього опромінення радіонуклідами  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$ . Проте, як відомо, забруднення продукції рослинництва і тваринництва визначається і рівнем радіоактивного забруднення угідь, адже основна частка продукції виробляється фермерами та власниками присадибних ділянок. Значна кількість такої продукції, як молоко та м'ясо, також виробляється селянами в приватному секторі, забруднення яких часто перевищує ДР-2006. Спричинено це використанням угідь з аномально високими коефіцієнтами переходу  $^{137}\text{Cs}$  із ґрунту у рослини. На таких угіддях, крім того, що відбувається випасання тварин, також заготовлюються корми, зокрема сіно.

Для істотного зменшення забруднення продукції тваринництва радіонуклідами  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  державним органам, сільським радам разом із санітарно-епідеміологічними службами необхідно провести паспортизацію земель, виділяти для людей придатні для використання ділянки, вживати комплексні заходи з метою зменшення міграції радіоактивних речовин.



Випасати корів слід на угіддях, щільність забруднення яких щодо  $^{137}\text{Cs}$  не перевищує  $10 \text{ Ки/км}^2$ . Висота травостою на цих угіддях повинна бути не меншою ніж 10 см. Крім того, необхідно звертати увагу на тип ґрунту, адже на деяких із них (кислих торфовищах) може бути високий перехід радіонуклідів у корми, відповідно — у продукцію тваринництва. Слід наголосити, що у разі перезволоження, а також впливу неконтрольованих природних чинників, забруднення продукції тваринництва може залишатися з плином часу на постійному небажаному рівні і навіть підвищуватись [75].

Важливим заходом зі зниження радіоактивного забруднення продукції тваринництва є введення до складу раціону худоби мікроелементів, що здатні протидіяти радіонуклідам і тим самим протистояти їх засвоєнню [76]. Мікроелементи як синергісти макроелементів, кальцію та калію також можуть створювати умови кращого їх засвоєння, а останні, своєю чергою, конкурувати з радіонуклідами, витісняючи їх із ланки живлення, тобто зменшувати їх накопичення в організмі та переходу в продукцію. З огляду на вищевикладене можна зробити висновок, що ситуація у зоні радіоактивного забруднення лишатиметься складною ще тривалий період. У деяких населених пунктах уміст  $^{137}\text{Cs}$  у молоці буде у 2-3 рази вищим від допустимих рівнів, а у м'ясі забійних тварин — у 5-7 разів.

Після аварії на ЧАЕС значна кількість досліджень була присвячена вивченню впливу солей мікроелементів міді, марганцю, цинку, кобальту та йоду на перехід  $^{137}\text{Cs}$  із раціону корів у молоко, і майже лишилося поза увагою вивчення впливу на перехід у продукцію тваринництва  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  хелатних сполук мікроелементів.

За результатами досліджень [77], нормування раціонів корів за такими мікроелементами, як мідь, марганець, цинк, кобальт у складі комплексонатів сприяло зниженню питомої активності  $^{137}\text{Cs}$  у молоці тварин на 29%, або в 1,4 рази. Зменшення рівня радіоактивного забруднення молока корів удвічі було досягнуто завдяки введенню у раціони тварин цинку, марганцю та міді у формі комплексонатів; у 1,8 рази — внаслідок доведення комплексонату марганцю до

норми та збагачення раціонів тварин цинком у межах 30% вище від норми. Введення у раціони дійних корів комплексонатів міді та цинку з додаванням йоду сприяло зменшенню питомої активності  $^{137}\text{Cs}$  у молоці корів дослідної групи порівняно з контрольною на 49%, або в 1,9 рази.

## **2. Особливості правового режиму зон, що зазнали радіоактивного забруднення**

Чорнобильська катастрофа створила на значній території України надзвичайно небезпечну для здоров'я людей і навколишнього природного середовища радіаційну ситуацію. Україну оголошено зоною екологічної катастрофи. Усунення, пом'якшення наслідків цієї катастрофи залежить від законодавчого визначення правового режиму різних за ступенем радіоактивного забруднення територій і заходів щодо його забезпечення.

Закон України від 27 лютого 1991 р. «Про правовий режим території, що зазнала радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи» [71] регулює питання поділу території на відповідні зони, режим їх використання та охорони, умови проживання та роботи населення, господарську, науково-дослідну та іншу діяльність у цих зонах. Закон закріплює і гарантує забезпечення режиму використання та охорони вказаних територій з метою зменшення впливу радіоактивного опромінення на здоров'я людини та на екологічні системи.

До територій, що зазнали радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи, в межах України належать території, на яких виникло стійке забруднення навколишнього середовища радіоактивними речовинами внаслідок Чорнобильської катастрофи понад доаварійний рівень, що з урахуванням природно-кліматичної та комплексної екологічної характеристики конкретних територій може призвести до опромінення населення понад 1,0 мЗв (0,1 бер) за рік, і яке потребує вжиття заходів щодо

радіаційного захисту населення та інших спеціальних втручань, спрямованих на необхідність обмеження додаткового опромінення населення, зумовленого Чорнобильською катастрофою, та забезпечення його нормальної господарської діяльності.

Залежно від ландшафтних та геохімічних особливостей ґрунтів, величини перевищення природного доаварійного рівня накопичення радіонуклідів у навколишньому середовищі, пов'язаних з ними ступенів можливого негативного впливу на здоров'я населення, вимог щодо здійснення радіаційного захисту населення та інших спеціальних заходів, з урахуванням загальних виробничих та соціально-побутових відносин, територія, що зазнала радіоактивного забруднення внаслідок Чорнобильської катастрофи, поділяється на зони. Такими зонами є:

1) **зона відчуження** — це територія, з якої проведено евакуацію населення в 1986 р.;

2) **зона безумовного (обов'язкового) відселення** — це територія, що зазнала інтенсивного забруднення довгоживучими радіонуклідами, з щільністю забруднення ґрунту понад доаварійний рівень ізотопами цезію від  $15,0 \text{ Ки/км}^2$  та вище, або стронцію від  $3,0 \text{ Ки/км}^2$  та вище, або плутонію від  $0,1 \text{ Ки/км}^2$  та вище, де розрахункова ефективна еквівалентна доза опромінення людини з урахуванням коефіцієнтів міграції радіонуклідів у рослини та інших факторів може перевищити  $5,0 \text{ мЗв}$  ( $0,5 \text{ бер}$ ) за рік понад дозу, яку вона одержувала в доаварійний період;

3) **зона гарантованого добровільного відселення** — це територія з щільністю забруднення ґрунту понад доаварійний рівень ізотопами цезію від  $5,0$  до  $15,0 \text{ Ки/км}^2$ , або стронцію від  $0,15$  до  $3,0 \text{ Ки/км}^2$ , або плутонію від  $0,01$  до  $0,1 \text{ Ки/км}^2$ , де розрахункова ефективна еквівалентна доза опромінення людини з урахуванням коефіцієнтів міграції радіонуклідів у рослини та інших факторів може перевищити  $1,0 \text{ мЗв}$  ( $0,1 \text{ бер}$ ) за рік понад дозу, яку вона одержувала в доаварійний період;

4) **зона посиленого радіоекологічного контролю** — це територія з щільністю забруднення ґрунту понад доаварійний рівень ізотопами цезію від 1,0 до 5,0 Кі/км<sup>2</sup>, або стронцію від 0,02 до 0,15 Кі/км<sup>2</sup>, або плутонію від 0,005 до 0,01 Кі/км<sup>2</sup> за умови, що розрахункова ефективна доза опромінення людини з урахуванням коефіцієнтів міграції радіонуклідів у рослини та інших факторів перевищує 0,5 мЗв (0,05 бер) за рік понад дозу, яку вона одержувала у доаварійний період.

Додаткові критерії забрудненості ґрунту радіонуклідами можуть встановлюватись Національною комісією з радіаційного захисту населення України.

Критерії, за якими проводиться розмежування категорії зон, встановлюються Національною комісією з радіаційного захисту населення України'.

Межі вищезазначених зон встановлюються та переглядаються Кабінетом Міністрів України на основі експертних висновків Національної комісії з радіаційного захисту населення України, Національної академії наук України, Міністерства охорони здоров'я України, Міністерства України з питань надзвичайних ситуацій та у справах захисту населення від наслідків Чорнобильської катастрофи. Міністерства аграрної політики України, Міністерства екології та природних ресурсів України за поданням обласних рад.

Карти зазначених зон, перелік населених пунктів, віднесених до цих зон, публікуються в центральній та місцевій пресі для загального відома і зберігаються у центральних та місцевих органах влади.

### **3. Радіологічний стан ґрунтів Рівненщини**

В Рівненській області радіоактивного забруднення зазнала територія Березнівського, Володимирецького, Дубровицького, Зарічненського, Рокитнівського та Сарненського районів. Перше масштабне радіологічне обстеження було проведене в 1989–1992 рр. За результатами досліджень площа

обстежених орних земель області становила 477,3 тис. га, у тому числі площа з рівнем забруднення  $^{137}\text{Cs}$  понад  $1 \text{ Кі/км}^2$  — 82,8 тис. га (43,1%) орних земель зони Полісся, або 17,4% від обстежених по області. Було встановлено, що найбільші площі забруднених земель розміщені у Дубровицькому районі — 83,1%, Рокитнівськоу — 79,6, Зарічненському — 62,1, Володимирецькому — 61,5 та Сарненському — 41,1% (рис. 1.1) [66].

Тому одним з найважливіших завдань післяаварійного періоду було вирішення питань, обумовлених мінімізацією наслідків в агропромисловому виробництві. Було проведено протирадіаційні заходи з метою отримання чистої сільськогосподарської продукції в умовах радіоактивного забруднення  $^{137}\text{Cs}$  сільськогосподарських угідь зі щільністю понад  $1 \text{ Кі/км}^2$ .



Рисунок 1.1 - Картосхема забруднення орних земель  $^{137}\text{Cs}$  [66].

У наступний період (1996–2000 рр.) уточнювальне радіологічне обстеження проводилось у рамках програми агрохімічної паспортизації земель сільськогосподарського призначення. Було обстежено 335,3 тис. га, з них зі

щільністю забруднення  $^{137}\text{Cs}$  понад  $1 \text{ Кі/км}^2$  виявлено 34,9 тис. га орних земель, що становить 22,1% площ зони Полісся. Землі із забрудненням понад  $1 \text{ Кі/км}^2$  становлять: у Дубровицькому районі — 54,2%, Рокитнівському — 53,2, Зарічненському — 29,2, Володимирецькому — 23,6 та Сарненському — 17,5%.

Слід відмітити, що під час проведення останнього радіологічного обстеження сільськогосподарських угідь поза увагою лишилися землі запасу сільських рад, саме та територія, де вирощується продукція для власного споживання, і за рахунок якої формується основна доза опромінення населення.

Під час обстеження території в 2001–2005 рр. встановлено, що із загальної площі 368,8 тис. га орних земель з рівнем забруднення  $^{137}\text{Cs}$  понад  $1 \text{ Кі/км}^2$  було виявлено 28,3 тис. га, що становить 21,7% від площ зони Полісся.

У радіоактивно забрудненій зоні було обстежено 130,9 тис. га орних земель запасу сільських рад, до складу яких входять населені пункти з дозою опромінення понад  $2 \text{ мЗв/рік}$ , у тому числі 21,2 тис. га (16,2%) становили мулуватоболотні, торфовоболотні та торфові ґрунти, з яких 6,4 тис. га (30%) — із щільністю забруднення  $^{137}\text{Cs}$  понад  $1 \text{ Кі/км}^2$ . Щодо рівнів забруднення ґрунтів  $^{137}\text{Cs}$ , то вони вищі на органічних ґрунтах порівняно з мінеральними, і саме на них відмічено максимальні значення  $4,5\text{--}5,86 \text{ Кі/км}^2$ .

Найбільш забрудненими як за щільністю, так і за площею, виявилися сільськогосподарські угіддя, у тому числі й орні землі Дубровицького та Рокитнівського районів, де площа орних земель із щільністю забруднення понад  $1 \text{ Кі/км}^2$  становить 52,6 та 53,3% відповідно. Максимальні рівні забруднення ґрунту  $^{137}\text{Cs}$  відмічаються на угіддях Томашгородської сільської ради Рокитнівського району. Основна частина забруднених земель  $^{137}\text{Cs}$  має щільність  $1\text{--}2 \text{ Кі/км}^2$ . Найменш забрудненою з північних районів виявилася територія Березнівського району.

Щільність забруднення понад  $1 \text{ Кі/км}^2$  тут мають лише 100 га, або 0,5% обстежених земель. У Володимирецькому, Зарічненському та Сарненському районах площа обстежених орних земель із щільністю забруднення понад  $1 \text{ Кі/км}^2$  становить відповідно 13,6; 17,9 та 12,6% (табл. 1.1) [66]

Таблиця 1.1. Забруднення орних земель Рівненщини  $^{137}\text{Cs}$ Зведені дані площ орних земель за щільністю забруднення  $^{137}\text{Cs}$ , 2001–2005 рр.

Район, зона	Обстежена площа, тис. га	Розподіл площ за $^{137}\text{Cs}$ , Кі/км <sup>2</sup>					Середньо-зважений показник, Кі/км <sup>2</sup>
		до 1	1–2	2–3	3–4	4–5	
		Площа, тис. га					
Березнівський	19,7	19,6	–	–	0,1	–	0,36
Володимирецький	23,6	20,4	3,1	0,1	–	–	0,63
Дубровицький	20,9	9,9	8,0	2,4	0,5	0,1	1,23
Зарічненський	14,0	11,5	2,3	0,2	–	–	0,67
Костопільський	9,8	9,8	–	–	–	–	0,09
Рокитнівський	15,0	7,0	6,7	1,1	0,2	–	1,15
Сарненський	27,8	24,3	3,2	0,2	0,1	–	0,55
<b>По зоні Полісся</b>	<b>130,9</b>	<b>102,5</b>	<b>23,3</b>	<b>4,0</b>	<b>0,9</b>	<b>0,1</b>	<b>0,69</b>
Гоцанський	30,5	30,5	–	–	–	–	0,04
Демицівський	11,0	11,0	–	–	–	–	0,02
Дубенський	35,8	35,8	–	–	–	–	0,02
Здолбунівський	16,4	16,4	–	–	–	–	0,03
Корецький	19,3	19,3	–	–	–	–	0,07
Млинівський	32,3	32,3	–	–	–	–	0,02
Острозький	19,9	19,9	–	–	–	–	0,03
Радивилівський	31,6	31,6	–	–	–	–	0,03
Рівненський	41,1	41,1	–	–	–	–	0,05
<b>По зоні Лісостепу</b>	<b>237,9</b>	<b>237,9</b>	–	–	–	–	<b>0,03</b>

Порівняння результатів радіологічних обстежень засвідчує, що щільність забруднення ґрунтового покриву  $^{137}\text{Cs}$  поступово знижується завдяки його природному розпаду, виносу з урожаєм, вертикальній та горизонтальній міграції. Незважаючи на зниження вмісту  $^{137}\text{Cs}$  у ґрунтах північних районів, на фоні зниження рівня їх родючості та істотного підкислення спостерігається надмірне надходження радіонуклідів у рослинницьку та тваринницьку продукцію. Внаслідок цього погіршується не лише санітарно-гігієнічний стан ґрунтового покриву, але і створюються передумови понаднормового надходження радіонуклідів до організму людини.

Не менш важливою проблемою за радіоактивне забруднення ґрунтів є стан їх родючості. За даними останнього туру агрохімічного обстеження сільськогосподарських угідь відмічено зниження вмісту в ґрунтах фосфору і калію, підкислення ґрунтів. Дегуміфікація орних земель і зниження параметрів ґрунтової родючості найінтенсивніше проявилися в постраждалих районах.

Зниження агрохімічних показників родючості ґрунтів несе загрозу підвищеного переходу радіонуклідів у сільськогосподарські культури поряд з пониженням урожайності полів і погіршенням економічних результатів господарської діяльності. Так, площа земель з низьким вмістом фосфору та калію становить відповідно 35,4 та 67,4%. Не краща ситуація і з кислотністю. Площа кислих ґрунтів (рН до 5,5) в області становить 34,1%.

Необхідно відмітити, що в районах, де спостерігається найвище забруднення радіонуклідами — Дубровицькому та Рокитнівському, також зафіксовано найнижчу забезпеченість калієм та найвищий ступінь кислотності. Добре відомо, що зменшення забруднення продукції  $^{137}\text{Cs}$  прямо пропорційне збільшенню вмісту обмінного калію. Разом з тим вміст обмінного калію останніми роками дуже різко знизився до низької забезпеченості, що спричиняє збільшення забруднення продукції радіонуклідами.

Багаторічні спостереження за рівнями радіаційного забруднення на стаціонарних майданчиках, які проводяться з 1978 р. і охоплюють всі райони області, засвідчують, що після аварії на Чорнобильській АЕС співвідношення радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$  у ґрунтах області змінилося. У доаварійний період щільність забруднення ґрунтів  $^{137}\text{Cs}$  не перевищувала  $0,07 \text{ Кі/км}^2$ , після аварії в 1986–1990 рр. у середньому збільшилася у 25 разів і становила  $0,03\text{--}3,22 \text{ Кі/км}^2$ , а за останні 20 років знизилася майже вдвічі.

Таким чином, порівняно з попереднім туром обстеження зменшилася щільність забруднення ґрунтів області на  $^{137}\text{Cs}$ . Зниження вмісту гумусу та агрохімічних показників, підвищення кислотності ґрунту зумовлює підвищення коефіцієнтів переходу радіонуклідів з ґрунту в рослини. Рівні забруднення ґрунтів області не дають підстав для радикальних змін спеціалізації сільськогосподарського виробництва. Здійснюючи заходи, спрямовані на поліпшення родючості ґрунтів, створення культурних пасовищ для худоби і правильне використання радіопротекторів у раціоні годівлі молочних корів, можна значною мірою знизити дозу опромінення населення, а отже, поліпшити умови його проживання на забруднених територіях.



#### 4. Мінералогічна характеристика і властивості кремнієвмісних сорбентів

Цілий ряд кремнієвмісних природних мінералів та мінеральних агрегатів - гірських порід за певних умов проявляють цінні сорбційні та іонообмінні біостимулюючі властивості [27]. До них належать насамперед цеоліти, смектити, вермикуліт, а також інші біологічно активні мінерали і гірські породи: опал-кристаболітові породи, глауконіт, алуніти та ін. Зазначені властивості цих мінералів зумовлені особливостями їх хімічного складу, внутрішньої структури та морфології.

**Цеоліти.** Цеоліти – назва великої групи мінералів класу алюмосилікатів. Вони являють собою тверді неорганічні хімічні сполуки каркасної структури, складені алюмокремнекисневими тетраедрами  $Al/SiO_4$  з відкритими порожнинами між ними у формі каналів і камер (рис. 1.2, 1.3, 1.4). Ці пустоти звичайно заселені молекулами  $H_2O$  та катіонами Ca, Sr, Ba, Na, K, Li, Mg, Mn,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ . Канали достатньо широкі, щоб вільно пропускати сполуки, що гостюють у них. В гідратованих фазах характерною є дегідратація при температурах, близьких  $400^\circ C$ , і зворотна гідратація при зниженні температури. Каркас цеолітів може включати групи OH, F, що заселяють вільні (незв'язані) вершини тетраедрів. У тетраедричні позиції можуть входити поряд із Si та Al також Be та P, такі сполуки є перехідними до берилосилікатів та берилофосфатів із цеолітовою структурою.

Назву «цеоліт» започаткував шведський мінералог Кронстедт 1756 року [70] для певних силікатних мінералів, що мали здатність пінитися при нагріванні разом із бурою (в корольку) (грецькою *zeo* – кипіння; *lithos* – каміння). Три таких мінерали були описані Гаюї в 1801 р. і названі стильбітом, анальцимом і гарматомом. Пізніше були знайдені шабазит та лейцит. В 1842 році вже було відомо вісімнадцять мінеральних видів цеолітів. В монографії Готарі та Галлі «Природні цеоліти (Natural zeolites)» (1985) описано 46 цеолітів,

і нові мінеральні види продовжують виявлятися. Кристалічна структура цеолітів вперше встановлена в анальциму в 1930 році Гійом (Неуб) довів, що мінерал є каркасним алюмосилікатом із слабо зв'язаними лужними або лужно-земельними катіонами. Молекули води займають пустоти в каркасі. Він також вказав, що співвідношення  $Al_2O_3:(Ca,Sr,Ba,Na,K)O$  дорівнює 1 і що  $O:(Si+Al) = 2$  в емпіричній формулі [28].

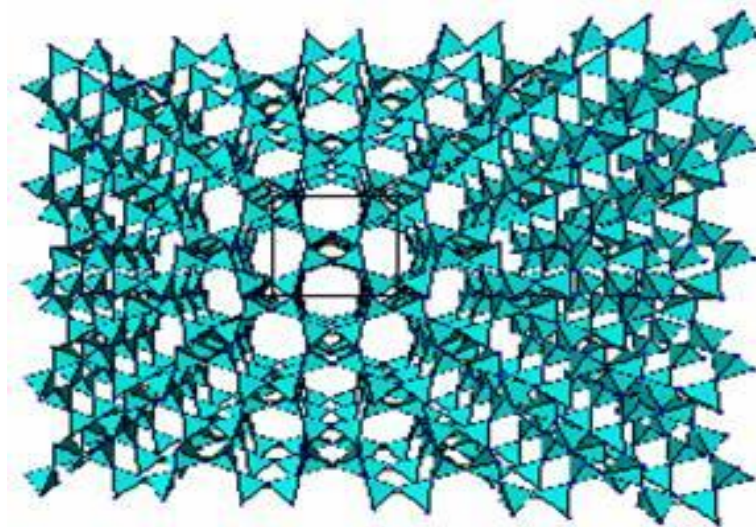


Рисунок 1.2 – Структура цеоліту, складеного алюмокремнекисневими тетраедрами  $Al/SiO_4$  з відкритими порожнинами [29]



Рисунок 1.2 – Природний цеоліт Сокирянського родовища Зкарпатської обл. (Заграй Я.М., Ребреньюк А.В., 2014)

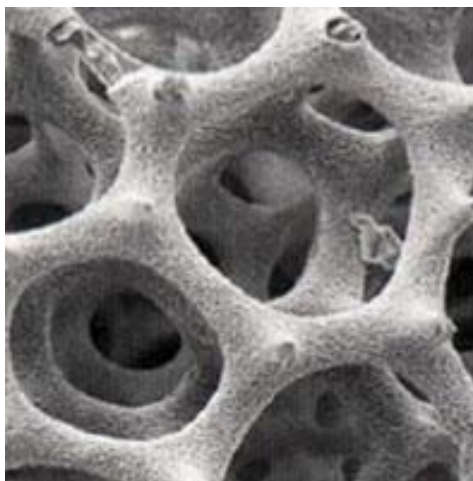


Рисунок 1.4 – Проекція фрагмента пористої кристалічної структури цеоліту (Заграй Я.М., Ребренюк А.В., 2014)

Цеоліти у вигляді добре розвинутих кристалів трапляються в порожнинах вулканічних порід (в основному в базальтах). Найбільш розповсюдженими є цеоліти вулканогенно-осадових порід, де вони зустрічаються в деяких випадках у шарах, що тягнуться на десятки і сотні кілометрів і потужністю сотні метрів, наприклад в пірокластичних основних породах – туфах та туфітах, утворених вулканічним попелом і піском.

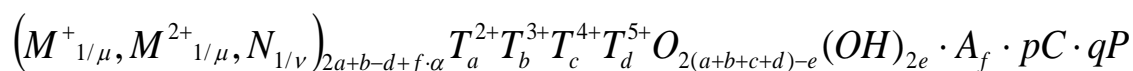
Походження цеолітів гідрохімічне та гідротермальне. В осадових і пірокластичних породах у період осадонакопичення відбувається збільшення потужності осадів, що призводить до виникнення вертикального градієнта тиску і температури, який, в свою чергу, викликає реакцію між алюмосилікатами і вільною водою, що міститься в міжзерновому просторі. Підземні води просочуються через осадовий та пірокластичних матеріал, зокрема вулканічне скло, змінюють його і самі мінералізуються. Після цього відбувається збільшення рН (лужності) розчинів, що створює сприятливі умови для утворення цеолітів [30]. В ідеальному випадку мінеральні асоціації цеолітів формуються при рівноважних реакціях, і хоча реальна ситуація залежить від багатьох чинників, у загальному відбувається перетворення вулканічного скла та алюмосилікатів у водні цеоліти на глибині близько 1 км. Останні на більших глибинах перетворюються на збіднені водою цеоліти та безводний польовий

шпат. Із підвищенням температури перетворення цеолітів відбувається за схемою: кліноптілоліт, філіпсит → гейландит, анальним → ломонтит → вайракіт → преніт [28].

На сьогодні можна говорити про те, що в Україні є досить значна сировинна база цеолітовмісних порід, родовища яких є у Закарпатській, Хмельницькій та Рівненській областях. Однак вони відрізняються між собою навіть у покладах одного родовища як за мінералогічним складом, % вмістом цеоліту, хімічним складом і властивостями, так і за біологічною дією.

**Будова та хімічний склад цеолітів.** Первинною структурною одиницею цеолітової кристалічної сполуки є тетраедр, в центрі якого розміщений атом кремнію чи алюмінію, а в його вершинах розміщені 4 атоми кисню. Причому, кожний атом кисню є спільним для двох сусідніх тетраедрів. Кристалічна ґратка цеолітів побудована з тетраедрів (Si; Al/O<sub>4</sub>) за типом тримірних суцільних каркасів (рис. 1.2.), у великих порожнинах яких, як вже зазначалося, розташовуються катіони і так звана "цеолітова вода". У внутрішньокристалічний простір цеолітів можуть проникати тільки ті молекули, розміри яких не перевищують розмірів вихідних отворів (рис. 1.5). Останні у різних груп цеолітів не однакові та коливаються в межах 0,260-0,670 нм. Встановлено, що здатність іонного обміну в цеолітоподібних структур виникає тоді, коли периметр каналу перевищує периметр 6-ного кільця із кремнекисневих тетраедрів [28].

### Загальна формула цеолітів:



де  $M$  і  $M'$  - катіони металів, здатні або не здатні до іонного обміну;

$N$  – неметалічні катіони, звичайно видаляються при дегідратації;

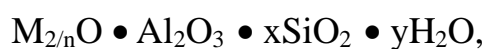
$T$  – метали різної валентності у тетраедричній позиції;

$A$  – аніони і полярні молекули;

*C* – сорбенти, в тому числі вода;

*P* – шаблонні молекули.

У спрощеному варіанті хімічна формула цеолітів може бути подана і так:



де *M* – одновалентні (Na, K, Li) і (або) двовалентні (Ca, Mg, Ba, Sr) катіони;

*n* – валентність катіона;

*x* - відношення SiO<sub>2</sub> до Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

*y* – кількість молекул зв'язаної води.

Місце води в каналах цеолітів:

ізолювані молекули води;

анізотропно рухливі молекули;

ізотропно рухливі молекули.

Зміни в заселенні порожнин можуть викликати порушення у впорядкованості каркаса входження Na, K, Ca.

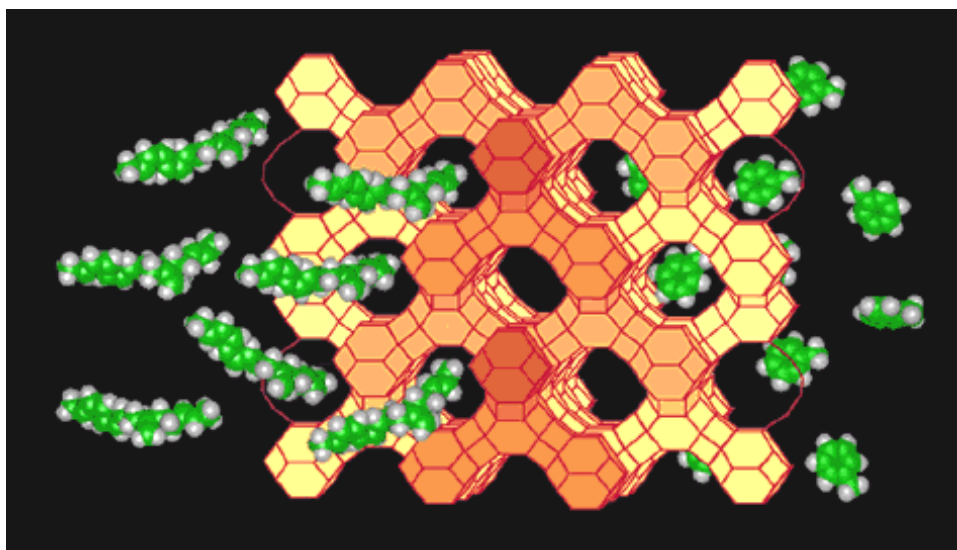


Рисунок 1.5 – Каркасна структура цеолітів з каналами, в яких гостюють сорбовані речовини [29]

Певні проблеми у визначенні складу цеолітів зумовлені їх сорбційними та катіонообмінними властивостями, оскільки склад не каркасних катіонів може бути змінений внаслідок іонного обміну при забрудненнях на поверхні землі чи в лабораторних умовах. Крім того, склад не виявляє прямої залежності від оптичних властивостей. Тому розділення мінеральних видів цеолітів

насамперед здійснюється, ґрунтуючись на співвідношеннях Al:Si в каркасі, включаючи явища порядку-непорядку, а не на складі міжкаркасних катіонів.

Хімічні реакції, що є характерними для цеолітів, можна розділити на такі групи [31]:

1. Реакції з:

- а) водою (реакції дегідратації і гідролізу);
- б) летючою неводною фазою;
- в) розчинами іонних сполук.

2. Реакції рекристалізації, які проходять після дегідратації.

3. Реакції, що ведуть до утворення структурних дефектів:

- а) при декатіонізації і дегідроксилації;
- б) при деалюмінації, тобто при видаленні атомів алюмінію з цеолітового каркасу;
- в) при гідротермальній стабілізації;
- г) при відновленні катіонів металу.

Класифікацію та діагностику цеолітів винесено в Додаток. Залежно від мінералогічних особливостей цеоліти різних родовищ мають різні фізико-хімічні властивості. В Україні чи не найкраще вивченими є цеоліти Закарпатських родовищ, представлених кліноптилолітом та морденітом.

**Властивості та використання цеолітів. Типові характеристичні властивості цеолітів:**

зворотна низькотемпературна дегідратація;  
здатність дегідратованих форм до обмінної абсорбції інших молекул (молекулярні сита);

схильність до більш або менш легкого іонного обміну не каркасних катіонів при нормальних температурах та тисках.

Іонообмінні властивості цеолітів залежать також від таких чинників: 1 - типу катіонів; 2 - розміру катіонів, із урахуванням їх гідратації і заряду; 3 -

температури; 4 - концентрації катіонів у розчині; 5 - аніонів, що асоціюють із катіонами; 6 – розчинника [28].

Загалом цеолітам властива термостабільність, стійкість до агресивних середовищ і іонізуючого випромінювання, достатня механічна міцність, відсутність або наявність лише у слідових кількостях токсичних сполук, відсутність зараження мінералу мікроорганізмами.

За своїм хімічним складом, фізичною структурою і властивостями цеоліти мають багато спільного з *бентонітами* та іншими жирними глинами, глиноземами та схожими мінеральними комплексами, що обумовлює біологічні особливості, цільове використання цих сполук у різних галузях народного господарства, в тому числі й у тваринництві. Проте механізми біологічної дії кремній-алюмінієвих мінеральних комплексів, особливості їх застосування для підвищення ефективності тваринництва і рослинництва вивчені ще недостатньо [3].

Через здатність цих мінералів при температурі понад 500° С виділяти воду і нібито кипіти їх назвали “цеолітами”, тобто “*киплячим камінням*”. При обережному нагріванні (до + 300-400 °С) цеолітову воду можна видалити без руйнування кристалічної ґратки. При температурі 1000-1200 °С краї цеоліту швидко оплавлюються, через що вода, яка знаходиться у внутрішніх частинах мінералу, не може вийти назовні, наслідком цього є спучення цеоліту.

Частково або повністю дегідратовані цеоліти можуть реадсорбувати воду та інші газоподібні і рідкі речовини. В цьому полягає одна з основних властивостей цеолітів. Легкість катіонного обміну – друга важлива властивість цеолітів. Він відбувається без порушення кристалічної структури.

Виділення води із цеолітів у більшості випадків є зворотним процесом. Температура навіть часткової дегідратації і можливої повторної гідратації дуже коливається від зразка до зразка.

Структурні зміни в цеолітах, які відбулися при дегідратації, вивчаються за допомогою рентгеноструктурного аналізу, диференційного термічного аналізу (ДТА), термогравіметричного аналізу (ТГА), інфрачервоної спектроскопії (ІЧС),

ядерного магнітного резонансу (ЯМР), мас-спектрометрії і діелектричних вимірів. Ці структурні зміни коливаються від простого теплового розширення, виявленого в *морденіті*, і складного переміщення катіонів, як у *шабавіті*, *фожавіті*, *мациті* та ін., до фазових перетворень у більш дегідратовані структури.

Існують три основні моделі (типи) дегідратації цеолітів [32].

**Тип. 1.** Швидка дегідратація у відносно вузькому інтервалі температур, яка характеризується одним вузьким ендотермічним піком, різкою втратою ваги на ТГА-кривій, помітними змінами параметрів елементарної комірки і (або) фазовим переходом. Така поведінка характерна для *жисмондину*, *натроліту*, *філіпсіту*, *гмелініту*, *гейландиту* і *стільбіту*.

**Тип. 2.** Поступова дегідратація у широкому інтервалі температур, що складена з послідовних сходенок дегідратації, яка виявляється в чітких ДТА- і ТГА-реакціях і яка супроводжується поступовим пристосуванням структури. Така поведінка характерна для *едингоніту*, а також помічається в *левіні*, *гонардиті* і *ломонтиті*.

**Тип. 3а.** Багатоступенева дегідратація, складена з початкової основної реакції, за якою настає інша, але слабша; таким чином, цей тип є комбінацією 1 і 2 типів. Пристосування структури відбувається після основної реакції. Така поведінка характерна для *шабазиту*, *офретіту*, *еріоніту*, *югавараліту* і *брюстериту*.

**Тип 3б.** Фактично аналогічна типу 3а поведінка при нагріванні, але при абсолютному переважанні першого чіткого ендотермічного піку і відсутності структурних змін (*морденіт*) або дуже незначних структурних змін (*фожазіт* і *кліноптилоліт*).

Різний характер дегідратації при нагріванні відповідає різній формі молекул води в структурі. При дегідратації типу 1 вода є необхідною складовою структури, аналогічно гідратам. Для дегідратації типу 2 характерна наявність води у відповідній позиції, але її присутність не потрібна для стабільності



структури; вона утримується в основному абсорбційними силами всередині каналів і порожнин каркаса. Те саме стосується і типів 3.

Складність даної ситуації визначається взаємодією між великими позакаркасними катіонами, молекулами води і алюмосилікатним каркасом. Ці катіони сольватуються (оточуються молекулами води) в гідратованому стані; в ході дегідратації вони ведуть себе по-різному, в залежності від ступеня поляризації і електростатичної енергії. У випадку сильно поляризованих катіонів молекули води розділяються на гідроксил, зв'язаний з катіоном, і протон, який притягується до кисню каркаса. Слабо поляризовані катіони втрачають воду, яка їх оточує і зменшують вільну енергію, приєднуючись до кисню каркаса. Такі два явища викликають різні деформації каркаса, які нейтралізують існуючі електростатичні поля.

Дегідратовані і частково дегідратовані цеоліти знаходяться в “активованому” стані й дуже швидко знову гідратують, абсорбуючи воду з атмосфери, якщо знаходяться на повітрі.

Сорбційні властивості цеолітів не обмежуються тільки поглинанням води; інші молекули, полярні і неполярні (вуглеводи), можуть проникати в структуру цеолітів. “Вільний діаметр” каналів є основним контролюючим фактором входження “зовнішніх одиниць”, але вже присутні в порожнинах катіони можуть також обмежувати входження недостатньо полярних і активних одиниць. Більш того, температура впливає на сорбційні властивості не тільки якісно, але і кількісно, змінюючи ефективний розмір порожнин.

Висока селективність адсорбції та іонного обміну на цеолітах може призводити до накопичення в них розсіяних хімічних елементів уже після утворення мінералів. Відомі з літературних джерел результати численних хімічних аналізів цеолітів показують, що до їх складу входять практично усі відомі хімічні елементи, включаючи рідкоземельні.

Завдяки унікальним і різноплановим фізико-хімічним властивостям цеоліти та інші природні сорбенти починають відігравати все більш важливу роль у різних галузях промисловості та сільського господарства розвинених

країн. В Україні останнім часом розвивається цікавий науковий напрямок з використання цеолітів та інших комплексних неорганічних утворень, що мають сорбуючі властивості, як мінеральних добавок при виробництві комбикормів та як наповнювачів у преміксах для тварин [14,19,20].

Відкриті більше як двісті років тому природні мінерали *цеоліти* в останні десятиріччя привернули увагу вчених і практиків сільського господарства багатьох країн світу. Японські вчені першими в середині 60-х років минулого століття показали можливість використання дешевих цеолітових туфів як кормової добавки тваринам, а також для утилізації гною і внесення в ґрунт разом із добривами. Розпочатий згодом в 70-х роках "цеолітовий бум" супроводжувався інтенсивними пошуками родовищ цеолітових туфів у всіх районах земної кулі. На кінець XX століття вже було відомо близько 1 000 родовищ приблизно в 40 країнах, в т.ч. в Японії, США, Італії, Болгарії, Угорщині, Кубі, Китаї, Польщі, Монголії, Росії, Грузії, Україні. Загальні розвідані запаси цеолітових родовищ у світі становлять мільярди тонн [33].

За даними японських дослідників, у рослинництві корисна дія цеоліту позитивно проявляється протягом 10 років після його внесення в ґрунт. З економічної точки зору, використання цеоліту вже через два-три роки виправдовує себе, а через чотири роки забезпечує стабільний прибуток.

Складна екологічна ситуація в Україні спонукає і багатьох вітчизняних науковців та практиків до пошуку ефективних засобів, за допомогою яких можна підвищити ефективність рослинництва, а також з найменшими витратами оздоровити організм тварин та одержати від них добротну і екологічно безпечну продукцію. Необхідні нові технології, матеріали і засоби для загального покращення екологічної ситуації в країні, меліорації земель, що постраждали внаслідок техногенного забруднення. Місце і значення серед цих засобів саме таких природних мінералів, як цеоліти, ще до кінця не вивчені.

Цікавим, на наш погляд, є й той факт, що при наявності цеолітів під дією електричного розряду з метану утворюються біологічно активні амінокислоти,

що може вказувати на важливу роль глиноземів у передбіотичному формуванні життя на Землі.

Як лікарський засіб цеоліти використовувалися ще в давньотибетській медицині. Також давно відомо, що їх добре поїдають дикі тварини, особливо в зимово-весняний період, при зміні кормів, при розладах шлунково-кишкового тракту тощо.

Використання цеолітів у медицині відкривається сьогодні заново. Перспективним є застосування цеолітів як ентеросорбентів для зв'язування та виведення з організму радіонуклідів, токсичних продуктів життєдіяльності бактерій у кишечнику, при різного роду інтоксикаціях організму тощо.

У тваринництві цеоліти ще близько двадцяти років тому почали використовувати як кормові добавки з метою збільшення добових приростів маси тварин і птиці, при стресах, для зменшення радіологічного навантаження. Особливо корисні цеоліти при згодовуванні тваринам кормів низької якості, що, як правило, призводить до розвитку диспепсії, харчової інтоксикації, дисбактеріозу. Ряд публікацій засвідчують позитивну дію природних цеолітів як адсорбентів при виведенні (зв'язуванні) важких металів з організму тварин.

Забрудненість великої території суходолу та водоймищ України важкими металами і радіонуклідами створює несприятливу екологічну ситуацію, над поліпшенням якої працюють науковці та практики з багатьох галузей народного господарства. Вони пропонують великий арсенал лікарських та інших препаратів, що зумовлюють виведення токсичних сполук з організму чи зв'язування їх. Разом з тим йде активний пошук таких реагентів, які змогли б блокувати негативну дію важких металів ще на підході останніх до тваринного чи людського організму: профілактичне очищення води, ґрунту, зеленого корму, овочів тощо.

З урахуванням того, що профілактичної обробки потребують великі за розміром і масштабами території, досить вчасно постає питання запровадження таких антитоксикантів, які були б легко доступні у видобуванні та виробництві,

дешеві та ефективні. В цьому плані найбільш перспективним є застосування природних цеолітів.

### **1.5. Цеоліт-сметитові туфи Рівненщини**

**Поширення та умови залягання туфової сировини.** Туфи Рівненщини - продукти вулканічного виверження базальтової магми у ранньому венді, приблизно 600 млн. років тому. Вони складені вулканічним попелом та піском, ущільненим, зцементованим і в подальшому перекристалізованим під дією гарячих підземних вод. Як показали кількісні мінералогічні аналізи, місцями туфи повністю перетворені у специфічні цеоліт-сметитові породи. Серед них виділяються окремі тіла, максимально збагачені цеолітами (переважно анальцимом) та сметитами ряду монтморилоніт-сапоніт, котрі містять аномальні кількості корисних петрогенних компонентів (MgO - до 16,0 %, Na<sub>2</sub>O - до 7,5 %, K<sub>2</sub>O - до 7,5 %) та мікроелементів. Різновиди таких туфів проявляють цінні сорбційні, катіонообмінні, хімічні та фізико-механічні властивості, за якими вони подібні до бентонітів і розглядаються нами як нетрадиційні для Рівненського регіону корисні копалини [37, 38, 39, 40, 41, 42].

Рівненською геологічною експедицією в процесі глибинного геологічного картування, пошуків самородної міді, алмазів та розвідки базальтової сировини вулканічні туфи на Рівненщині розкриті десятками свердловин і кількома кар'єрами. В регіональному плані вивчені їх петрографічний, мінеральний, хімічний склад, параметри тіл та умови залягання. За даними глибинного картування, вулканічні туфи простежуються під мезозойсько-кайнозойськими відкладами вздовж західного крила Поліської сідловини і західного схилу Українського кристалічного щита у вигляді смуги шириною 1-10 км на глибинах від 5 до 200 м (рис. 1.6).

Значний інтерес, як мінеральна сировина, представляють туфи уздовж їхньої південно-східної межі сучасного поширення. Тут вони залягають неглибоко (метри і десятки метрів) від земної поверхні й у деяких місцях

гідрохімічними процесами перетворені в цеоліт-сметитову сировину, що є придатною для промислового використання.

Туфи залягають горизонтальними або слабонахиленими (під кутами 1-5°) шарами, формуючи товщі потужністю від кількох метрів до 140 метрів. Разом з потоками базальтів вони складають так звану трапову формацію (волинську вулканічну серію) нижнього венду. За чинною стратиграфічною схемою [43], у Волино-Поліському прогині в розрізі волинської серії виділяється чотири світи (знизу вверху) по розрізу: 1 - горбашівська гравеліто-пісковикова з домішками пірокластики (до 30 м), 2 - заболотівська базальтова з прошарками туфів (17-125 м), 3 - бабинська туфова з окремими потоками базальтів (100-220 м), 4 – ратненська базальтова з шарами лавокластичних брекчій, горизонтами туфів, туфопісковиків, туфоаргілітів та туфоконгломератів (30-190 м). Всі вказані літо-стратиграфічні підрозділи в більшому чи меншому об'ємі складені туфовим матеріалом, але найпотужніші верстви туфів притаманні бабинській світі, котра в розрізі волинської серії на теренах Рівненщини найбільш поширена.

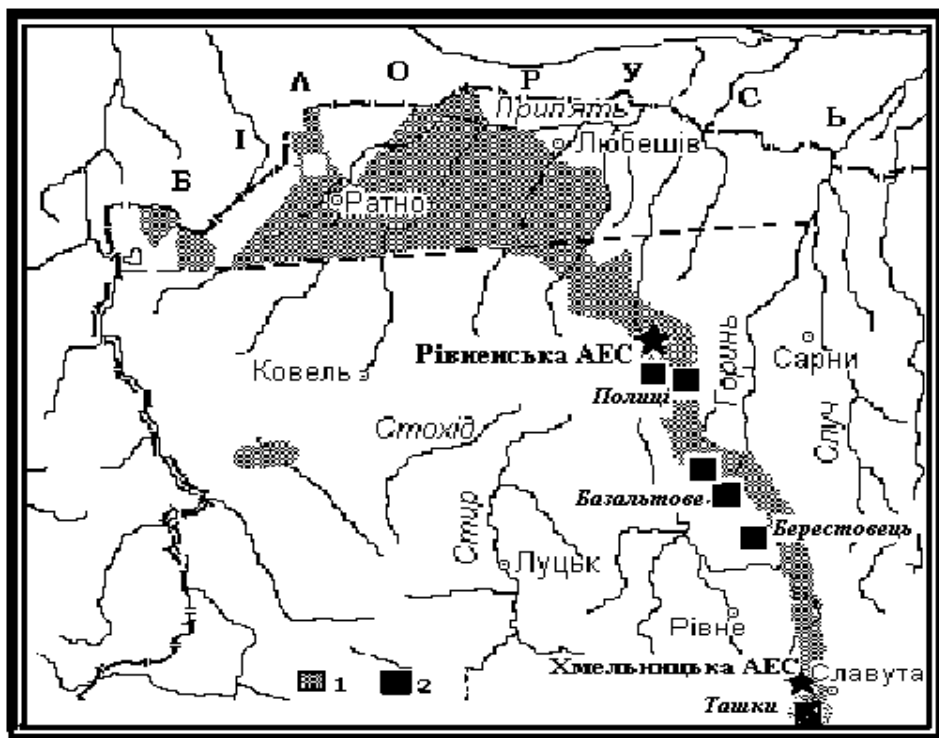


Рисунок 1.6 – Виходи туфів на мезозойсько-кайнозойську поверхню (1) та в кар'єрах (2) західного крила Поліської сідловини і західного схилу Українського кристалічного щита

На території Рівненщини туфи залягають під мезозойськими і кайнозойськими відкладами на глибинах від 4 до 60 м і протягаються у вигляді смуги через Володимирецький, Сарненський, Костопільський, Рівненський та Гошанський адміністративні райони (рис. 1.7). На денну поверхню вони виступають лише в базальтових кар'єрах Берестовець, Базальтове, Полиці (Іванчі), а за межами Рівненської області в 5 км на південний схід від міста Славута Хмельницької області в кар'єрі Ташки.

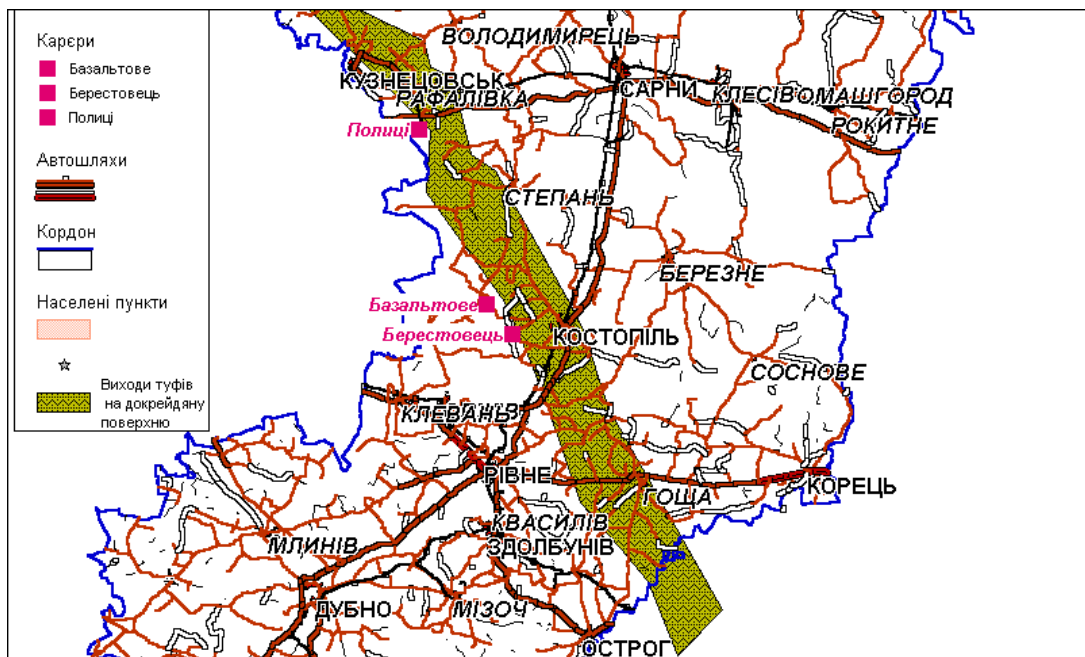


Рисунок 1.7 – Виходи туфів на мезозойсько-кайнозойську поверхню та в кар'єрах на території Рівненської області.

У Володимирецькому, Сарненському, Костопільському районах поширені вулканічні туфи основного (базальтового) складу. Від широти міста Рівного на південний схід в розрізі бабинської світи, крім них, з'являються туфіти і туфопіщаники, котрі характеризуються домішками теригенного матеріалу від 10 до 25 %, окатаними й напівокатаними формами уламків вулканічного походження. Попільний матеріал тут значно змінений до повного перетворення в глинисті продукти.

## Мінералого-петрографічна характеристика туфів

Візуально туфи Рівненщини - це зеленувато-сірі та шоколадно-бурі відносно м'які гірські породи із зернистою структурою та смугастою паралельно- та косошаруватою текстурою (рис. 1.8). При розгляді під поляризаційним мікроскопом (рис. 1.9) вони складені зцементованими уламками розміром від 0,01 мм до кількох міліметрів в діаметрі бульбашкових шлаків, різноманітних за структурою і складом базальтів, вулканічного скла, зрідка інтрузивних різновидів трапів, а також кластогенними мінералами: плагіоклазами, піроксенами, рідко присутні зерна кварцу і калієвих польових шпатів. Уламки скріплені цементуючими мінералами: в основному анальцимом, цеолітами та смектитами, в меншій кількості хлоритом, халцедоном, та кальцитом. Домінуюче в туфах вулканічне скло значною мірою заміщене смектитами - глинистими мінералами групи монтморилоніту-сапоніту.

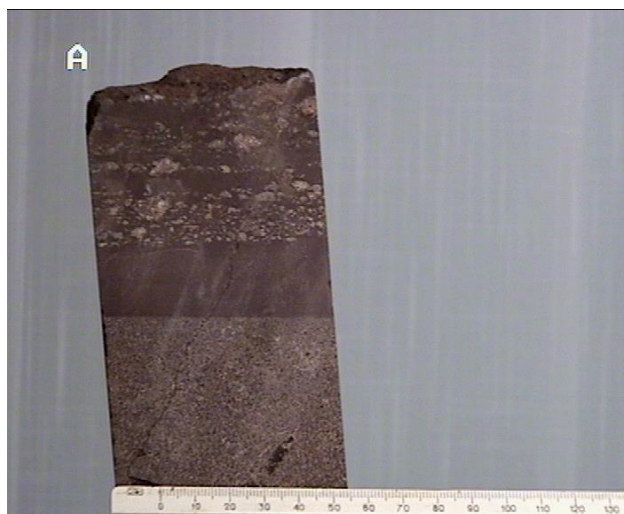


Рисунок 1.8 – Шари псамітових, алевритових та псефітових (знизу вверх) туфів у керні свердловини № 4269, пробуреної поблизу села В.Мидськ (глибина 17 м)

За текстурними ознаками серед пірокластичних порід бабинської світи на Рівненщині виділяються масивні різновиди туфів, шаруваті, тонко- і косошаруваті, з перехресною шаруватістю і неясно шаруваті туфи. Зазначені текстури обумовлені перемежованістю туфів уламками різного відтінку й

розмірів. Зміна шарів і лінз буває різкою або поступовою й розпливчастою. Іноді шаруватість обумовлена орієнтованим розташуванням витягнутих і сплюснених уламків.

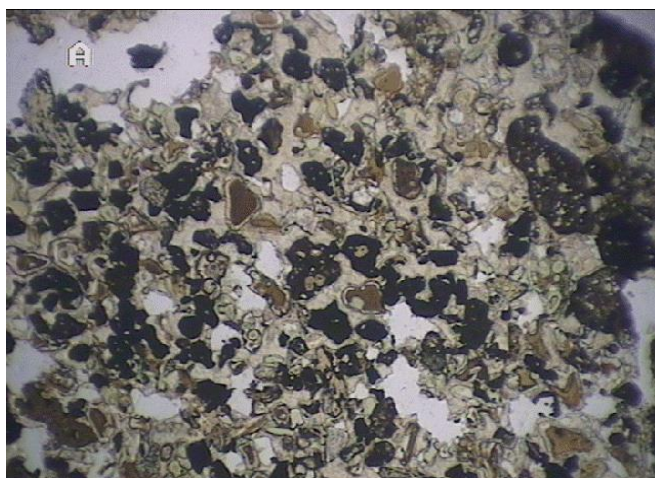


Рисунок 1.9 – Літо-вітрокластичні псамітові туфи Полицького кар'єру під поляризаційним мікроскопом. (Ніколі паралельні, збільшення у 80 разів).

За розміром пірокластичного (уламкового) матеріалу серед туфів бабинської світи на Рівненщині найпоширенішими є середньо- та дрібноуламкові (псамітові) та попелові тонкоуламкові (алевритові) різновиди, котрі складають окремі шари або часто перешаровуються між собою (рис. 2.3). Серед них іноді трапляються шари і прошарки крупноуламкових (псефітових) туфів.

Співвідношення відсоткового вмісту уламків за складом різко мінливі. У крупноуламкових туфах багато уламків шлаків і базальтів (40-90 %), тому вони переважно літокластичні. У псамітових туфах уламків шлаків і базальтів менше (40-60 %), тому вони представлені як літокластичними, так і вітролітокластичними різновидами. Серед тонкоуламкових алевритових туфів звичайно переважають літовітрокластичні. У вигляді прошарків гнізд, лінз серед них спостерігаються вітрокластичні різновиди.

Розмір уламків шлаків і різноманітних базальтів у середньо- дрібноуламкових туфах не більш 1-2 мм. До важливих характеристик склоподібних



уламків відносять їх форму і пористість. Вони утворюють звичайно витягнуте, що закінчується тонкими нитками скло, а також тонкі краплеподібні частки. Порожнини газових міхурів у них витягнуті в тому ж напрямку, що уламки, обумовлюючи флюїдальну і флюїдально-смугасту мікротекстури. Для них, як правило, характерні також тонкобульбашкові, пемзоподібні мікротекстури, що нагадують бджолині стільники і рвані обриси уламків.

Незмінені склуваті уламки спостерігаються порівняно рідко. Серед них виділяються уламки, що містять кристаліти типу лонгулітів, белонітів і мікролітів, уламки зі слабкою розкристалізацією і нечіткою сферолітовою будовою, а також зрідка уламки гомогенного скла. За відтінком розрізняються жовтувато-бурі, зелені і найбільш поширені чорні окислені уламки. Показники заломлення скла зазначених відтінків, що містять звичайно деяку кількість кристалітів, змінюються від 1,501 до 1,582, рідше 1.601-1,611±0,001.

Уламки бурого відтінку мають вищі значення показника заломлення. Істотні зміни показника заломлення зв'язані, мабуть, із змінами хімічного складу розплаву, що викидався. Спектральними аналізами в уламках скла виявлені хром, титан, ванадій, кобальт, нікель, марганець, мідь, олово, цинк, свинець і інші елементи, які становлять соті й тисячні частки відсотка.

Цемент всіх різновидів туфів за ступенем поширеності відноситься до базального (20-25, рідко 45 %), контактово-порового (1-5 %), крустифікаційного (1-3 %) і плівкового (1 %) типів. Найбільше розвинутий змішаний тип цементації.

### **Мінеральний склад туфів.**

Туфи Рівненщини в мінералогічному відношенні є типовими вулканогенними і осадово-вулканогенними основними породами, гідротермально зміненими і місцями вивітреними. В уламках шлаків, базальтів, вулканічного скла серед них наявні такі власне магматичні породоутворюючі мінерали як: плагіоклази, піроксени, магнетит, а акцесорії. У кластогенних уламках трапляються польові шпати, кварц, рідко слюди. Цементують уламки в

основному гідротермальні і гіпергенні мінерали: За мінеральним складом цемент туфів різноманітний. Частіше мікроскопічно і за даними дифрактометричних рентгенофазових аналізів відзначається анальцитом і інші цеоліти, смектити ряду монтморилоніт-сапоніт хлорити, кальцит, халцедон і гідроокиси заліза.

В буровато-чорних уламках широкого розвинуті рудні мінерали: магнетит розсіяний звичайно у вигляді найдрібнішого пилу; гематит утворює вторинні плівки в порожнинах міхурів і на поверхні уламків, а гідроокиси заліза цілком заміщають окислене скло.

Основна маса склуватих уламків цілком заміщена різними вторинними продуктами - рудними мінералами, смектитами, хлоритами і рідше цеолітами. Псевдоморфози сірувато-зелених смектитів, хлорит-сапонітів і цеолітів по попільних уламках звичайно повні, а навколо уламків спостерігаються мережки у вигляді замкнутих контурів темно-бурого і чорного лимоніту. Максимальні вмісти сапонітизованого скла характерні для дрібно-середньоуламкових туфів, що набувають унаслідок цього специфічного сірувато-зеленого відтінку.

Таблиця 1.1 – Мінеральний склад туфів поблизу кар'єру Полиці (ваг.%)

№№ свердловини	19	17	8	20	13	14	Середнє
гл. відбору, м	54,5	58,4	60,0	61,0	62,0	62,0	
Цеоліти	39,15	46,23	33,50	45,40	47,51	47,35	43,19
Смектити	23,24	19,12	0,09	18,28	4,8	31,2	16,20
Озалізнені дис-персні мінерали	36,38	23,71	31,45	36,50	46,03	19,88	32,33
Польові шпати	0,92	9,13	13,73	1,6	0,89	зн.	5,25
Магнетит	0,30	1,49	од.зн.	0,22	0,77	1,57	0,87
Мартит	0	0	3,52	0	0	0	0,59
Кварц	зн.	зн.	зн.	0	0	зн.	Зн.
Хлорит	зн.	зн.	зн.	0	зн.	зн.	Зн.
Піроксен	0	0,22	0	0	зн.	зн.	0,06
Муть	0	0	17,66	0	0	0	2,94
Сума	99,99	99,90	99,95	102,00	100,00	100,00	100,31

За даними повного мінералогічного аналізу (табл. 1.1), вмісти цеолітів у туфах, розбурених поблизу Полицького кар'єру становить в середньому 43%, смектитів і озалізненних тонкодисперсних мінералів (ймовірно смектит-хлоритових агрегатів), відповідно, 16% і 32%. За даними рентгеноструктурного та термічного аналізів (6 визначень) у полицьких туфах міститься в середньому 65.0 (+16.0, -13.0)% смектитів тріоктаедричної будови ряду гекторит-сапоніт та 28.17 (+14.83, -14.17)% анальциму. Комплексним рентгеноструктурним і термічним аналізами (14 визначень), в алевритових туфах кар'єру Берестовець встановлено в середньому 64,79 (+19,22, -26,78)% смектитів діоктаедричної будови ряду монтморилоніт-нонтроніт.

Таким чином, кількісні аналізи показують, що за вмістами петрогенних мінералів вулканічні туфи Рівненщини є сильно зміненими цеоліт-смектитовими породами, котрі зазнали значних вторинних перетворень і гідротермальної мінералізації.

### **Цеолітова мінералізація.**

Наявність цеолітів у вендських вулканічних породах Рівненщини встановлена на початку 20-го століття польськими дослідниками. Перше широке їх вивчення виконане групою мінералогів Львівського університету імені І.Франка під керівництвом Є.К. Лазаренка [44]. Ними дано детальний опис анальциму, натроліту, томсоніту, гейландиту, морденіту, ломонтиту. Вони вважали, що існують дві генерації анальциму, рання з яких утворилась при високих температурах (~400°C) на завершненні становлення базальтових лавових потоків. Для пізніх низькотемпературних процесів пропонується схема із заміщенням гейландиту морденітом та асоціації натроліт+томсоніт+ломонтит анальцимом-II.

Сучасні дослідження цеолітів в цьому регіоні зроблені В.О. Шумлянським, К.І. Деревською та іншими дослідниками [45,46,47]. Ними підтверджена наявність згаданих вище цеолітів і встановлена наявність вайракіту. Вайракіт виявлений у гідротермальних утвореннях Рафалівської

ділянки. Стверджується, що вайракіт заміщує анальцим на фоні зростання температури. Цими ж дослідниками встановлена температура гомогенізації флюїдних включень в анальцимі, вайракіті та кварці (100-335°C). Варіації мінерального складу цеолітових агрегатів спричинюються, на їхню думку, зміною температури: Са-цеоліти формуються при вищій температурі порівняно із Na-цеолітами.

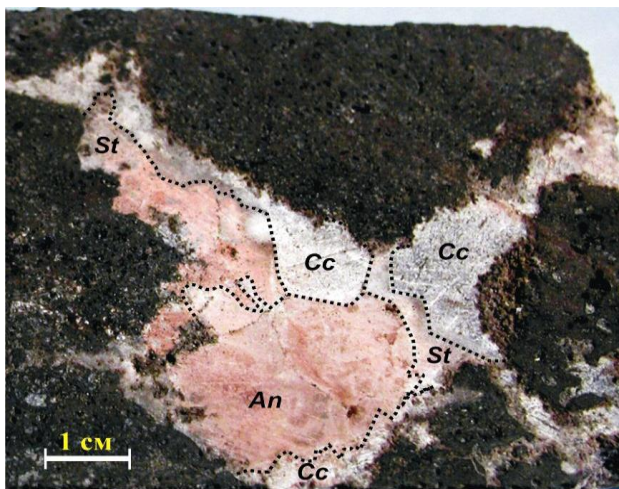
Наразі виявлено зональний просторовий розподіл асоціацій гідротермальних мінералів, в тому числі цеолітів, у траповій формації нижнього венду Волино-Поділля [48,49]. Виділяються карбонатна, цеолітова і пренітова концентричні зони, послідовна зміна яких простежується від країв до центру трапової провінції. За типоморфними мінеральними асоціаціями, ступенем і масштабами перекристалізації порід, а також температурними параметрами мінералоутворення зональні гідротермально-метасоматичні зміни трапів Волино-Поділля, в тому числі і туфів, відповідають цеолітовій і преніт-пумпелітовій фаціям метаморфізму. Висловлюються припущення, що своїм походженням вони завдячують мінералізованим підземним водам горбаківського водоносного горизонту, які, ймовірно, були підігріті знизу численними силами габродолеритів, інтродованими в кінці раннього венду поблизу його подошви в центрі Волино-Поліського прогину.

Формування цеолітів проходило на тлі зменшення частки активності кальцію і відповідно збільшення частки активності натрію у мінералотвірному флюїді. Паралельно відбувалося наростання активності кремнезему внаслідок охолодження флюїду. Внаслідок цього відбулося утворення таких мінеральних асоціацій: у фронтальній зоні формується стильбіт-морденіт-халцедонова асоціація, а в тилівій – стильбіт-анальцим-натролітова асоціація (іноді з фожазитом). При низькій активності кремнезему може формуватися абсолютно інша асоціація, в якій домінують низькокремністі цеоліти – ломонтит-сколецит-томсоніт-натролітова [49].

Разом із тим, було встановлено просторово-часову послідовність формування цеолітів. Першим серед цеолітів утворюється стильбіт, який

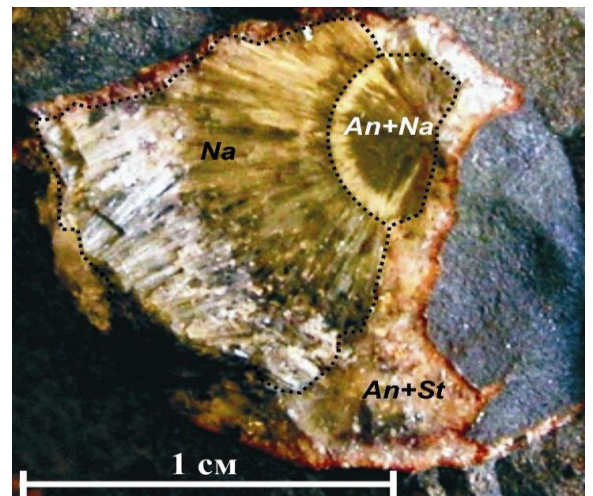
наростає на кальциті (рис. 1.9 а), заміщує периферійні ділянки палагонітових мигдалин або зальбанди палагонітових прожилків та цементу туфів і туфобрекчії. Стельбіт має обмежену розповсюдженість у туфах. Кількість його наростає в напрямку від туфових горизонтів до центральної частини базальтових потоків. Агрегати стельбіту переважно зернисті, зрідка тичкуваті і, звичайно, пігментовані гематитом до темно-вишневого кольору. Товщина облямівок стельбіту коливається від 0,2 мм до 4 мм.

На стельбіті наростають, частково його кородуючи, морденіт і анальцим (рис. 1.9 а). Анальцим та морденіт входять до складу різних парагенезисів і ніколи не формують зростань одне з одним, оскільки ростуть у різних частинах гідротермальної системи. У тилувій частині системи формується послідовність стельбіт → анальцим. Інколи на анальцимі наростає натроліт (рис. 1.9 б), що особливо характерно для Рафалівської ділянки [49]. Таким чином, можна виділити стельбіт-анальцим-натролітову асоціацію (мал. 2.6).



а

Рисунок 1.9.а – Кальцит(Cc)-стельбіт(St)-анальцимова(An) асоціація в цементі туфобрекчій базальту, свердловина 8132, глибина 257,3-257,6 м



б

Рисунок 1.9.б – Стельбіт(St)-анальцим(An)-натролітова(Na) асоціація в мигдалині базальту, свердловина 4237, глибина 51,9 м

Анальцим у відкритих порожнинах утворює ідіоморфні індивіди розміром до 3 см у поперечнику. В цьому випадку він часто пігментований

гематитом, часто по зонах росту. При заміщенні хлорит-сметитових агрегатів він формує зернисті масивні агрегати білого кольору. При дослідженнях під поляризаційним мікроскопом видно, що в цементі білий анальцит утворює суцільні маси, а в окремих ділянках має виразну спайність по кубу. Показник заломлення 1,480-1,484. Хімічні склади анальциму (табл. 1.2) із туфів (1), базальтів (2) і діабазів (3) з кар'єрів Рівненщини близькі і незначно змінюються. Криві нагрівання також подібні. Зневоднювання відбувається в порівняно невеликому температурному інтервалі + 200-400°C.

Таблиця 1.2 – Хімічний склад анальцимів, ваг. %

Оксид	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	55,45	56,46	54,78
TiO <sub>2</sub>	-	Нема	Сліди
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,07	21,74	23,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сліди	0,26	Сліди
FeO	-	Нема	>>
MgO	Сліди	0,20	<<1,37
CaO	2,45	0,30	11,28
Na <sub>2</sub> O	10,45	11,75	0,31
K <sub>2</sub> O	0,26	0,50	0,23
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	-	0,40	Нема
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	8,50	Нема	8,94
В.п.п.	-	8,67	100,40
Сума	101,18	100,28	

Поряд з анальцитом у туфах поширений томсоніт у вигляді кремевих і блідо-жовтуватих зернистих агрегатів радіально-променистого і сферолітового складу з такими оптичними константами:  $n_g = 1,535-1,537$ ;  $n_m = 1,524$ ;  $n_p = 1,521-1,525$ ;  $n_g \cdot n_p = 0,009-0,0011$  (загасання пряме); птилоліт у вигляді снопоподібних, голчастих, повстяноподібних рожево-жовтогарячих, білих агрегатів; натроліт в асоціації з анальцитом і томсонітом як цемент. Натроліт формує грубоголчасті радіально-променисті агрегати, звичайно безбарвні або ж пігментовані гетитом. В нього добре виражена спайність по 110. Згасання натроліту пряме, подовження позитивне,  $n_g = 1,486-1,492$ ;  $n_p = 1,476-1,483$ ;  $n_g \cdot n_p = 0,10-0,009$ ;  $2v = +53+50,5$  С.

Проведені дослідження [14] дозволяють виділити три базових типи цеолітових асоціацій у гідротермальних новоутвореннях волинської серії: 1) стильбіт-анальцим-натролітова; 2) стильбіт-морденіт-халцедонова; 3) ломонтит-сколецит-натролітова.

Всі вони характеризуються єдиною закономірністю – зростанням натрій/кальцієвого співвідношення від ранніх мінералів до пізніх. Друга закономірність – односпрямована зміна співвідношення Si/Al у складі цеолітів. При цьому можливі три шляхи такої зміни: а) з переходом від висококремнистих цеолітів до низькокремнистих; б) з ростом Si/Al у межах поля висококремнистих цеолітів; в) з переходом від середньокремнистих до низькокремнистих. Всі ці вікові варіації зображені на схемі (рис. 1.10).

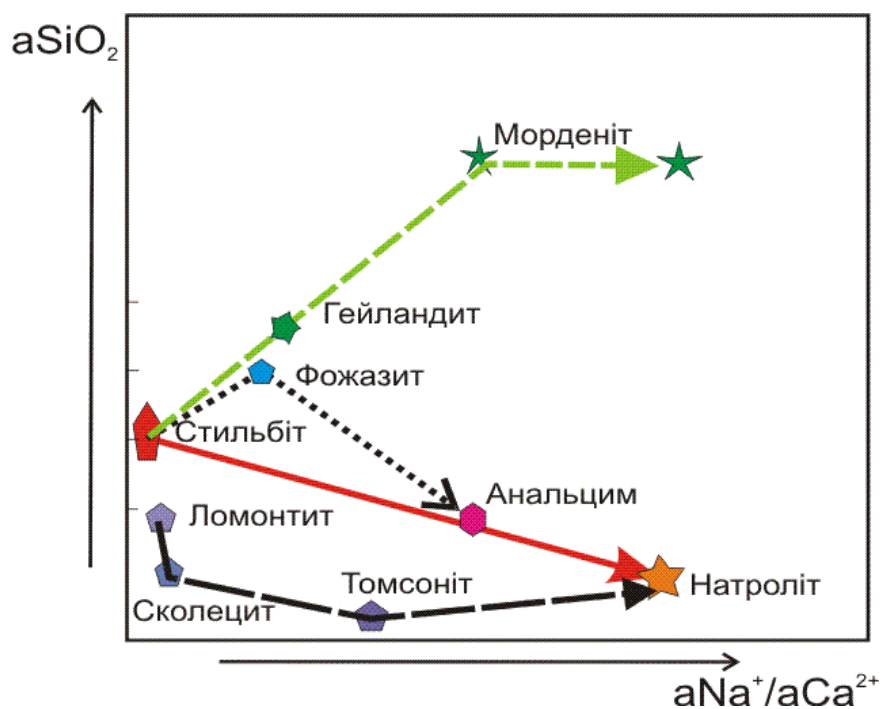
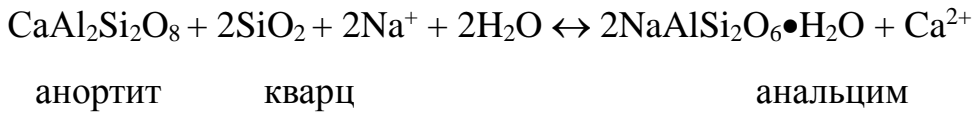


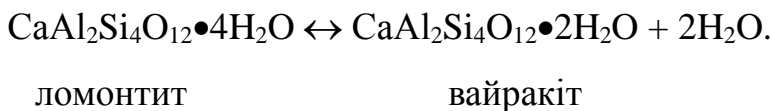
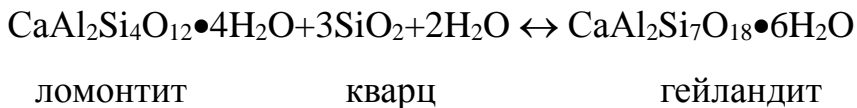
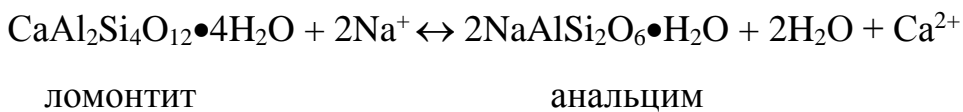
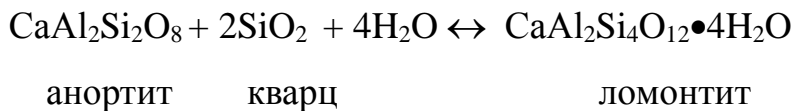
Рисунок 1.10 – Схема, що ілюструє шляхи еволюції цеолітових асоціацій у вулканогенних породах волинської серії

Утворення того чи іншого цеоліту залежить від багатьох термодинамічних параметрів, а насамперед від P-T умов (тиск, температура) та активності компонентів у гідротермальному флюїді [50]. Так, межа поля стабільності

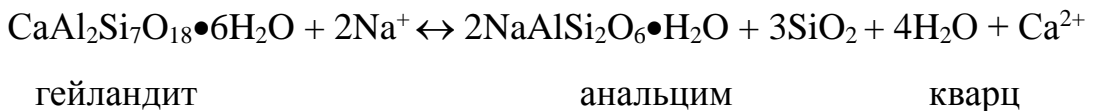
анальциму в системах із надлишком кремнезему, представлена моноваріантною рівновагою



Якщо ж розглядати кальцієві цеоліти, то тут необхідно враховувати вплив активності кальцію в гідротермах, який можна показати на прикладі перетворення ломонтиту:



Гейландит (як і вайракіт) може зазнавати подальших перетворень:

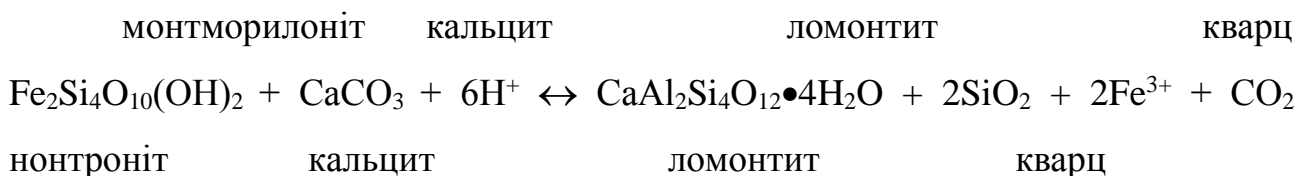
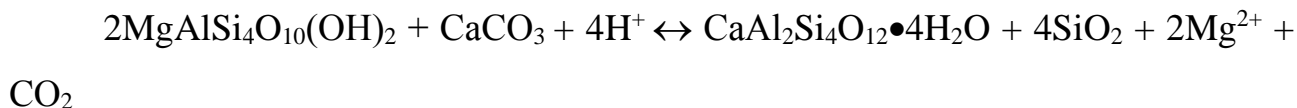


Аналогічні рівняння можна навести й для інших кальцієвих цеолітів, наприклад, стильбіту. Вплив на рівновагу активності кальцію, як і калію, є протилежним стосовно впливу натрію.

Ще одним важливим чинником у формуванні цеолітів виступає рН [50], оскільки для входження алюмінію до складу аніонної групи необхідний високий рН, тобто висока лужність розчині яка визначає можливість цеолітизації порід. В середині родини цеолітів зниження рН середовища мінералоутворення повинне призводити до формування збагачених кремнеземом мінералів та їхніх різновидів. При подальшому пониженні рН фізико-хімічні умови стійкості цеолітів повинні змінитися умовами стійкості мінералів із шаруватою структурою – слюд, глин, хлоритів і т. д.



Також досить сильно впливає на стійкість цеолітів зміна вмісту CO<sub>2</sub> в розчині [50,51]. При зростанні хімічного потенціалу CO<sub>2</sub> можуть заміщуватися кальцієві цеоліти. Зокрема, припускається, що утворення ломонтиту залежить від можливості протікання реакції:



Не слід забувати і про істотний вплив на систему розчиненого в ній кремнезему [51]. Так, при зниженні температури гідротермальні розчини перенасичуються останнім, відповідно зростає його хімічний потенціал. Внаслідок цього рівноваги в системах, де присутні цеоліти, зміщуються у бік утворення збагачених цим компонентом фаз, поля котрих розширюються. Наприклад, реакція анальцим - альбіт зміститься у бік останнього. В таких умовах можуть формуватися лише висококремнієві цеоліти – гейландит, морденіт.

### **Хімічний склад туфів.**

За хімічним складом туфи бабинської світи нижнього венду на території Волині і Рівненщини відповідають виверженим основним породам сублужного та лужного ряду [54].

У туфах, у порівнянні з базальтами тієї ж бабинської світи, істотно змінюється вміст, окисного та закисного заліза, кальцію і лугів, магнія та кремнезему. Різко зростає кількість води і летючих компонентів (табл. 1.2). Ці відхилення обумовлені як постмагматичними, гідротермальними змінами порід і співвідношенням уламкового матеріалу базальтового складу й цементу, так і речовинним складом цементу (цеолітового, хлоритового, лімонітового й ін.), домішками теригенного матеріалу й ін. У найбільш свіжому базальтовому туфі відзначається подібність хімічного складу із середнім базальтом.

Таблиця 1.2 – Середній хімічний склад туфів і базальтів бабинської світи

Породи	Петрогенні оксиди (%)														К-сть аналізи в
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	В.п.п.	H <sub>2</sub> O	Σ	
туфи	48,14	1,48	13,16	10,11	3,02	0,17	7,05	5,02	3,28	1,34	0,17	5,96	3,21	99,44	50
базальти	46,5	1,45	15,66	7,77	5,85	0,25	6,65	8,28	2,97	1,02	0,33	2,9	2,64	99,61	50

Хімічний склад туфів Рівненщини в значною мірою контролюється % вмістом у них цеолітів, зокрема – анальциму. Хімічний склад анальциму (табл. 1.3) із туфів (1), базальтів (2) і діабазів (3) з кар’єрів Рівненщини близькі і незначно змінюються. Криві нагрівання також подібні. Зневоднювання відбувається в порівняно невеликому температурному інтервалі + 200-400°C.

Таблиця 1.3 – Хімічний склад анальцимів, ваг. %

Оксид	1	2	3
SiO <sub>2</sub>	55,45	56,46	54,78
TiO <sub>2</sub>	-	Нема	Сліди
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,07	21,74	23,49
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Сліди	0,26	Сліди
FeO	-	Нема	-
MgO	Сліди	0,20	<<1,37
CaO	2,45	0,30	11,28
Na <sub>2</sub> O	10,45	11,75	0,31
K <sub>2</sub> O	0,26	0,50	0,23
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	-	0,40	Нема
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	8,50	Нема	8,94
В.п.п.	-	8,67	100,40
Сума	101,18	100,28	

**Особливості складу та будови цеоліт-сметитових туфів у кар’єрах регіону.**

Туфи кар’єру *Полиці* (околиці с. Іванчі) представлені в основному середньо- та дрібно-уламковими псамітовими різновидами. Вони залягають під

базальтами потужним (до 100 м) шаром, котрий після видобутку базальтів розкривається у дні і стінках кар'єру. У туфах, розкритих свердловинами поблизу кар'єру, в районі родовища базальтів "Іванчі" (за 2 км на південний захід) повним мінералогічним аналізом (табл. 1.4) встановлено високі вмісти цеолітів, смектитів та озалізнених дисперсних мінералів, якими, ймовірно, також є смектити.

Зразки туфів видобуті з інших свердловин поблизу кар'єру, за даними рентгеноструктурного та термічного аналізів (6 визначень), в середньому містять 65.0 (+16.0, -13.0) % смектитів тріоктаедричної будови ряду гекторит-сапоніт та 28.17 (+14.83, -14.17) % анальциму.

Туфи відібрані у проби (37 проб) на родовищі базальтів "Іванчі" (в середньому містять: SiO<sub>2</sub>-47,2%; TiO<sub>2</sub>-1,98%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13,9%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-11,9%; FeO-1,7%; MnO-0,17%; MgO-7,0%; CaO-2,79%; Na<sub>2</sub>O-4,87%; K<sub>2</sub>O-1,48%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0,14%; SO<sub>3</sub>-0,03%; в.п.п. 6,65%. За даними спектральних аналізів, середні вмісти мікроелементів, в тому числі екологічно небезпечних, у полицьких туфах загалом відповідають кларковим значенням, розрахованим для основних гірських порід літосфери, та гранично-допустимим концентраціям (ГДК) у ґрунтах (табл. 1.4).

Таблиця 1.4 – Середні вмісти мікроелементів у туфах родовища "Іванчі"(42 проби) в  $1 \cdot 10^{-4}$  %

Елементи	P	Pb	Ba	Mo	Sn	Cu	Zn	Ni	Zr	Co	Cr	V	Mn	Ti
Середнє	670	5	350	0,8	5	103	46	34	140	31	47	116	1240	5480
Кларки	1500	6	330	1.5	6	87	105	130	110	48	170	250	1200	8000
ГДК	-	30	-	-	-	100	100	100	-	-	100	150	1500	-

Свіжовидобуті туфи добре зцементовані, напівскельні породи, але при тривалій дії вологи вони легко розкладаються з утворенням сипкої маси. Після подрібнення цих порід на щоківому млині отримане туфове борошно за гранулометричним складом відповідає жорствяному піску: містить часток з розміром > 2 мм – 25 %; 1-2 мм – 32 %; 0,5-1,0 мм – 9 %; 0,25-0,5 мм – 14 %; 0,1-0,25 мм – 11 %; <0,1 мм – 9% від загальної маси повітряно-сухого матеріалу.

Після подрібнення в кульковому млині туфовий матеріал містить близько 50 % фізичного піску, 33 % пилюватої фракції та 17% глинистої речовини, має число пластичності 5-7 і за цими параметрами відповідає мало пластичному пилювату супіску. Насипна густина подрібненого туфу знаходиться в межах  $0,96 - 1,22 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ , а питома поверхня становить 120 – 150 м<sup>2</sup>/кг. Загальна пористість диспергованого туфового матеріалу сягає близько 30 %; набухання у воді – 36 %, а в присутності коагулянта – 62 %. Водопоглинання за масою – близько 18 % і за об'ємом – 33 %.

*Туфи розкриті кар'єрами біля с. Базальтове* за стратиграфічною позицією, візуальними характеристиками та складом аналогічні берестовецьким. *Туфи Ташківського і Варварівського родовищ* у Славутському р-ні Хмельницької обл. на сьогодні вивчені в геологічному і промисловому відношенні найглибше. Тут поклади туфів (так званих сапонітових глин) попередньо розвідані та оцінені за категорією С<sub>2</sub> і підготовлені для дослідно-промислової розробки. Вони характеризуються максимально високими вмістами анальциму та смектитів, зокрема сапонітів (до 80%), і тому найбільше проявляють цінні сорбційні та катіонообмінні властивості. За матеріалами В.О.Грицика, П.О.Ляшенка та ін. (1997 р.), вибіркова адсорбція радіоцезію Cs<sup>137</sup> при початковій радіоактивності середовища 46000 Бк) в даних туфах становить 99,5%, а адсорбція радіостронцію Sr<sup>90</sup> (при початковій радіоактивності середовища 3900 Бк) досягає 97,0%. Питома поверхня анальцим-сапонітової речовини за азотом становить 34 м<sup>2</sup>/кг, за гексаном - 41-52 м<sup>2</sup>/кг, за водою – 120-220 м<sup>2</sup>/кг. рН водно-сольової витяжки – 7,6; електрокінетичний потенціал при рН 6-7 становить 19 мВ. Хімічний склад туфів змінюється в межах: SiO<sub>2</sub> – 45,7–48,6 %; TiO<sub>2</sub> – 1,09–1,34 %; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 13,42-15,2 %; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 10,7-13,3 %; FeO – 0,2-1,3 %; MnO – 0,13-0,25 %; MgO – 8,6-11,6 %; CaO – 1,0-2,7 %; Na<sub>2</sub>O – 0,06-0,79 %; K<sub>2</sub>O – 0,96-2,53 %; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 0,05-0,14 %; CO<sub>2</sub> – 0,53-0,78 %; SO<sub>3</sub>- 0,13 %; в.п.п. – 8,45-14,81 %. Ємність катіонного обміну в анальцим-сапонітових туфах становить 74,7 мг.екв./100г. До складу обмінного комплексу входять переважно катіони Mg<sup>2+</sup> та Ca<sup>2+</sup>, в меншій кількості Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> та інші. Для даних

туфів характерна висока магнезіальність (MgO до 11,6 %) та підвищений вміст таких мікроелементів, як мідь, хром, цинк (табл. 1.5). Важливо, що в них не встановлені такі екологічно небезпечні елементи, як миш'як, кадмій, ртуть, селен, фтор. Вмісти хрому, міді, цинку та свинцю не мають суттєвих відхилень від гранично-допустимих концентрацій у ґрунтах.

Таблиця 1.5 – Середні вмісти мікроелементів у туфах Ташківського родовища, в  $10^{-4}$  %

Елементи	Cr	Ni	Cu	Zn	Rb	Sr	Y	Pb	Th	Ba	Ge	As
Середнє	150	19	75	104	32	168	23	118	3	320	2	0,1
Кларки	170	130	87	105	60	470	21	6	4	330	1,5	2
ГДК	100	100	100	100	-	-	-	30	-	-	-	2

Потужність експозиційної дози гамма-випромінювання сапонітових туфів, за даними гамма-каратажу свердловин, становить 3-15 мкр/год. Радіоактивність технологічних проб туфів також не перевищує 15 мкр/год., тобто знаходиться в межах 1-го класу порід за радіоактивністю. Балансові запаси сапонітової та анальцим-сапонітової сировини на Ташківському та Варварівському родовищах за категорією С<sub>2</sub> становлять 29,638 млн. тон.

### **Нетоксичність цеолітовмісних туфів.**

Для перевірки потенційної можливості переходу важких металів з цеолітів у тканини організму вчені з Інституту кормів та сільського господарства Поділля НААН (м. Вінниця) дослідили вміст важких металів та миш'яку в м'ясі свиней, яким згодовували сапонітову добавку, та в інших продуктах тваринництва [3]. З'ясувалося, що ніякого перевищення вмісту важких металів у тканинах тіла тварин при згодовуванні їм цеолітів не спостерігається, тваринницька продукція є екологічно безпечною (табл. 1.6).

Таблиця 1.6 – Вміст важких металів та миш'яку (мг/кг) в м'ясі свиней, яким згодовували сапонітову добавку ( $M \pm m$ ,  $n=3$ ) [Засуха Т.В., 1997]

Хімічний елемент	Контрольна група	Дослідна група
Hg	0,007±0,0001	0,004±0,0001
Pb	0,42±0,01	0,28±0,009
As	0,054±0,003	0,06±0,003
Cd	0,01±0,001	0,038±0,002
Zn	10,10±1,30	9,40±1,10
Cu	0,74±0,03	0,63±0,02

### Висновки до розділу

Аналіз літературних джерел показав, що цеоліт-сметитові туфи потенційно мають дуже широкий спектр застосування і використовуються в багатьох країнах світу.

Разом з тим, на відміну від сапонітової та анальцим-сапонітової сировини Ташківського та Варварівського родовищ Хмельницької області, туфи Рівненщини, зокрема Берестовецького родовища потребують подальшого дослідження. В першу чергу це стосується їх сорбційних властивостей і можливості вилучення радіонуклідів стронцію та цезію. Це дозволить розширити можливі шляхи ефективного використання цеолітів нашого регіону.

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### Обладнання і реактиви:

- атомно-абсорбційний спектрофотометр С 115 М1 («Селмі», м. Суми), муфельна піч, сушильна шафа, термостат, рН-метр И-130, набір сит, терези лабораторні, скляний лабораторний посуд;
- цеоліт Берестовецького родовища, хлоридна кислота (HCl), натрію гідроксид (NaOH), гідроксид заліза (III) (Fe(OH)<sub>3</sub>), нітратна кислота (HNO<sub>3</sub>), ацетатно-амонійний буфер (ААБ) з рН 4.8, стронцію хлорид (SrCl<sub>2</sub>) – не радіоактивний ізотоп. В природі стронцій трапляється у вигляді суміші чотирьох стабільних ізотопів <sup>84</sup>Sr, <sup>86</sup>Sr, <sup>87</sup>Sr і <sup>88</sup>Sr.

#### 2.1. Характеристики цеоліту Берестовецького родовища

Туфи Берестовецького кар'єру представлені двома різновидами, котрі суттєво відрізняються за складом. Безпосередньо під базальтами залягають аргілітоподібні алевритові туфи потужністю 1-5 м, глибше по розрізу – більш зернисті псамітові та псефітові туфи. Для досліджень було використано перший тип туфів. За даними комплексного рентгеноструктурного та термічного аналізів (14 визначень), в алевритових туфах міститься в середньому 64,79 (+19,22, - 26,78) % смектитів діоктаедричної будови ряду монтморилоніт-нонтроніт, гідроокисли заліза, а також є домішки кварцу (до 20%) і калієвого польового шпату [53].

Вміст петрогенних компонентів коливається в наступних межах:

SiO<sub>2</sub> – 61,92-66,22 %;

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 9,59-10,61 %;

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 8,61-10,73 %;

MgO – 2,82-3,74 %;

K<sub>2</sub>O – 1,73-2,43 %;

CaO – 1,32-1,67 %;

$\text{TiO}_2$  – 1,18-1,34 %;  
 $\text{FeO}$  – 0,93-2,59 %;  
 $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,5-0,59 %;  
 $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,16-0,21 %;  
 $\text{MnO}$  – 0,092-0,093 %;  
 $\text{SO}_3$  – 0,04-0,43 %;  
 $\text{H}_2\text{O}$  – 3,38-3,81 %.

Оскільки дані породи можуть містити підвищені концентрації барію, ванадію, міді і цирконію (табл. 2.1), то при їх використанні слід враховувати гранично допустимі концентрації (ГДК).

Таблиця 2.1 – Середній вміст мікроелементів в алевритових туфах Берестовецького кар'єру (2 проби),  $1 \times 10^{-4}$  %

Елементи	P	Pb	Ba	Mo	Sn	Cu	Zn	Ni	Zr	Co	Cr	V	Mn	Ti
Середнє	600	6	8000	1	2	300	40	25	200	25	50	400	600	6000
Кларки	1500	6	330	1.5	6	87	105	130	110	48	170	250	1200	8000
ГДК	-	30	-	-	-	100	100	100	-	-	100	150	1500	-

Фізико-хімічні характеристики цеоліту:

пористість 44%;

щільність 2,37 кг/м<sup>3</sup>;

питома поверхня 50 – 65 м<sup>2</sup>/г;

катионообмінна ємність 1,5 мг–екв/г;

стійкість до дії лугів рН 7–13;

сумарна питома активність природних радіонуклідів 144,5 Бк/кг.

**2.2. Методика модифікації цеоліту**

З робіт інших дослідників відомо, що кінетика сорбції <sup>90</sup>Sr на природньому цеоліті є повільною в умовах підвищеної іонної сили [54]. Також є дані, що з водних розчинів цеоліт адсорбує переважно катіони лужних металів,



а двовалентні катіони (кальцій, магній, стронцій) зазвичай навпаки – десорбуються [53, 55]. Тому для підвищення швидкості та сорбційної ємності нами було проведено модифікацію цеоліту кількома способами:

1. Кислотна модифікація: реагент – 20% хлоридна кислота, час обробки – 2 години в режимі кипіння зі зворотнім холодильником, співвідношення фаз тверда (Т) : рідка (Р) = 1:2.

2. Лужна модифікація: концентрація NaOH – 5,5 %, тривалість реакції 2 год. 45 хв. в режимі кипіння зі зворотнім холодильником при співвідношенні фаз Т : Р = 1:2.

3. Термічна активація: оптимальна температура дегідратації цеоліту – 385°C, тривалість перебування в муфельній печі – 2 год. 30 хв. Нагрівали повільно для видалення цеолітової води без руйнування кристалічної ґратки.

4. Модифікація гідроксидом заліза: реагенти – 1М Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 5М КОН, температура – 70°C, час модифікації – 60 годин (витримували в термостаті 2,5 доби), співвідношення цеоліт : Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> : КОН = 1 : 5 : 9.

### **2.3. Визначення вмісту стронцію атомно-абсорбційним методом**

Вимірювання в розчинах кількості Sr проводили атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі С115 М1 (рис. 2.1) на довжині хвилі 460,7 нм з використанням спеціальної електронної лампи з «порожнім» катодом для стронцію, іонізація в полум'ї пропан-бутану, окиснювач – кисень повітря. Визначення вмісту в зразку стронцію проводили за попередньо побудованим калібрувальним графіком, оптимальний для визначення цим методом діапазон концентрацій становить від 0,3 до 5 мг/дм<sup>3</sup>.

Атомно-абсорбційний спектральний аналіз - метод аналізу, який проводиться за селективним поглинанням світла атомами речовини, переведеної в атомарний газоподібний стан. Випромінювання від джерела світла, проходячи через пари речовини на частотах, які співпадають з частотою переходу електрона з основного рівня на найбільш близький до нього, поглинається (резонансна лінія), а за ступенем послаблення інтенсивності спектральних ліній

досліджуваного елемента визначають його концентрацію у зразку. Інтенсивність поглинання світла за методом атомної абсорбції визначається за законом Бугера - Ламберта - Бера:

$$D = \lg(I_0/I) = k l C,$$

де  $D$  — оптична густина (абсорбція);  $I_0$  — вихідна інтенсивність збуджуючого світла;  $I$  — інтенсивність світла, що пройшло через зразок;  $k$  — коефіцієнт поглинання;  $l$  — товщина шару поглинання;  $C$  — концентрація елемента, який визначається.

Коефіцієнт поглинання  $k$ , пропорційний імовірності резонансного переходу, не залежить від температури.



Рисунок 2.1 – Спектрофотометр С-115 М1

Для атомізації проби необхідна температура  $\sim 2000\text{--}3000$  °С. У цьому температурному інтервалі застосовуються атомізатори полуменеві, електротермічні, а також ВЧ- і НВЧ-розряд, але найчастіше — полуменеві, які працюють на суміші ацетилен-закис азоту. В цьому температурному інтервалі понад 90% атомів знаходяться не у збудженому стані, тому інші атоми і молекули не можуть вплинути на коефіцієнт поглинання. Цей факт поряд із

малою кількістю ліній поглинання зумовлює високу вибірковість цього методу. Джерело світла випромінює лінійчастий спектр, який містить необхідну лінію елемента, що визначається. Як джерела випромінювання використовують лампи з порожнистим катодом, безелектродні газорозрядні лампи, перестроювальний лазер. Суттєвим недоліком методу атомної абсорбції, порівняно з методом атомно-емісійного спектрального аналізу, є неможливість одночасного виявлення у пробі кількох елементів і необхідність їх послідовного визначення.

Методика проведення атомно-абсорбційного аналізу, порівняно з іншими методами атомного спектрального аналізу, значно простіша і дає змогу визначати до 70 елементів з чутливістю  $\sim 10^{-4}$ – $10^{-9}$ % маси не тільки низьких, але й високих концентрацій у пробах. На сьогодні метод цей метод вважається одним із найбільш селективних, експресних, продуктивних, точних і водночас відносно дешевих [56, 57, 58]. Він використовується в багатьох лабораторіях, в т.ч. лабораторіях екологічної безпеки. При роботі на приладі дотримувалися «Робочої інструкції до С 115 М1» та методичних рекомендацій [59].

#### 2.4. Методика проведення експерименту

1. Подрібнений цеоліт просіювали крізь серію сит. Для дослідів відбирали фракцію від 0,25 до 0,5 мм. Цеоліт промивали дистильованою водою для того, щоб позбутися пилової фракції.

2. Цеоліт модифікували чотирма різними способами які зазначено вище. П'ята група – контроль, немодифіковане цеолітове борошно.

3. Підготували 10 наважок по 2 з кожної групи по 2 г цеоліту, з точністю зважування  $\pm 0,05$  г. Кожну наважку заливали 200 мл 0,1 М розчину NaCl, який також містив 10 мг/дм<sup>3</sup> стабільного стронцію <sup>89</sup>Sr (гексагідрат SrCl<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O попередньо зневоднювали до SrCl<sub>2</sub> прожарюючи 30 хв за температури 300 °С). Стабільними ізотопами стронцію є <sup>84</sup>Sr, <sup>86</sup>Sr, <sup>87</sup>Sr і <sup>88</sup>Sr.

Для визначення ступеня **адсорбції** проби залишали при кімнатній температурі 20±1°C на різні інтервали часу, від 1 години до 552 годин (23 доби) з періодичним перемішуванням.

4. Для визначення концентрації стронцію по закінченні відповідного інтервалу часу з кожної проби відбирали аліквоту 10 мл, розчини відфільтровували, випарювали та заново розчиняли в фіксованій кількості 0,1 М нітратної кислоти та проводили спектрометричне визначення. Всього протягом 23 діб експерименту з кожного зразку було відібрано по 8 проб. Вміст в розчинах залишкової кількості Sr визначали на спектрофотометрі С115 М1.

5. Для визначення **десорбції** стронцію з кожного зразку протягом 23 діб експерименту було відібрано по 8 проб цеоліту масою  $0,2 \pm 0,01$  г.

5.а. Відфільтрований цеоліт промивали 5 мл дистильованої води і заливали 20 мл дистильованої води, для визначення частки водорозчинного стронцію, та витримували в контактi впродовж однієї доби при періодичному перемішуванні при кімнатній температурі  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

5.б. Далі суміш відфільтровували, а цеоліт заливали 20 мл ацетатно-амонійного буферного розчину (ААБ) з рН 4,8 та витримували в контактi впродовж однієї доби, для визначення обмінно–поглиненого стронцію.

5.в. Суміш відфільтровували, а цеоліт заливали 20 мл 0,1 М розчину хлоридної кислоти, для визначення кислотно-розчинного стронцію.

В кожному фільтраті, аналогічно до п.4, визначали ступінь десорбції стронцію, вимірюючи на атомно адсорбційному спектрофотометрі вміст стабільного Sr в пробі.

Схема проведення експерименту з дослідження **адсорбції** Sr на природному та модифікованому цеоліті наведена на рис. 2.2, а схема проведення експерименту з **десорбції** Sr наведена на рис. 2.3.

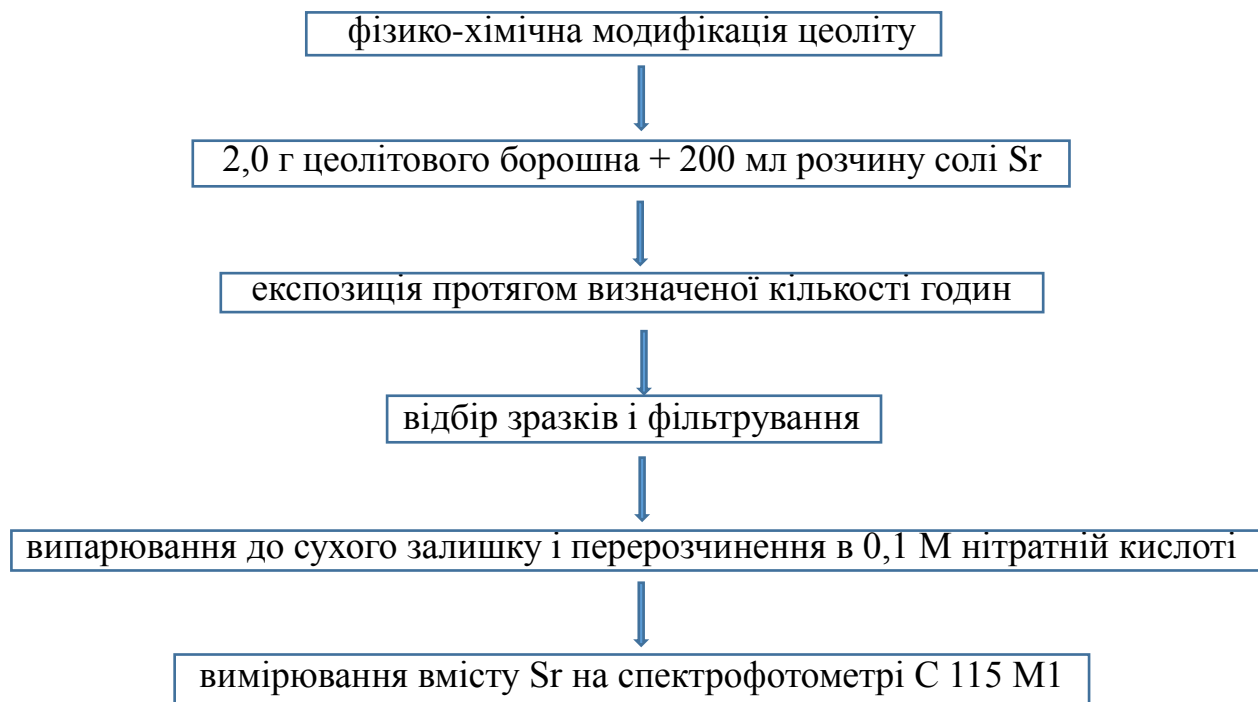


Рисунок 2.2 – Схема проведення експерименту з визначення адсорбції стронцію на цеоліт



Рисунок 2.3 – Схема проведення експерименту з визначення десорбції стронцію з цеоліту

### РОЗДІЛ 3

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ УЗАГАЛЬНЕННЯ

Максимальний ступінь адсорбції стронцію на лужно модифікованому цеоліті досягається за 300 годин і складає близько 82%, а на цеоліті, модифікованому гідроксидом заліза – за 200 годин і складає близько 92%, в той час як на інших зразках модифікованих сорбентів максимальна сорбція досягається за 552 години та не перевищує 80%. Отримані результати (рис. 3.1) показали, що за експериментальних умов найбільш ефективними сорбентами щодо Sr є цеоліти, модифіковані NaOH та Fe(OH)<sub>3</sub>.

Також можна зробити висновок, що для всіх використаних в роботі зразків цеолітів кінетика сорбції Sr є дуже повільною в статичних умовах, що можна пояснити підвищеною іонною силою (0,1 моль) та досить високою крупністю фракції сорбентів (0,25–0,5 мм).

З результатів дослідження кінетики сорбції Sr на природному та модифікованих цеолітах видно, що при адсорбції стронцію на природному, термічно активованому та модифікованому соляною кислотою цеоліті сорбційну криву умовно можна розділити на два етапи, перший – триває приблизно 288 годин (12 діб), другий – від 12 доби до закінчення експерименту. На другому етапі переважає необмінна форма поглинання, частка якої складає від 52% на 12 добу сорбції до 75% на 50 добу. Тенденція збільшення частки необмінної форми поглинання і зменшення обмінної зберігалась практично під час всього експерименту до моменту досягнення рівноваги.

Із результатів, отриманих при вилученні стронцію, сорбованого на цеоліті, видно, що стронцій практично не вилужується дистильованою водою (рис. 3.2), тобто водорозчинна форма фіксації стронцію на цеоліті становить незначну частку і не перевищує 2,6%.

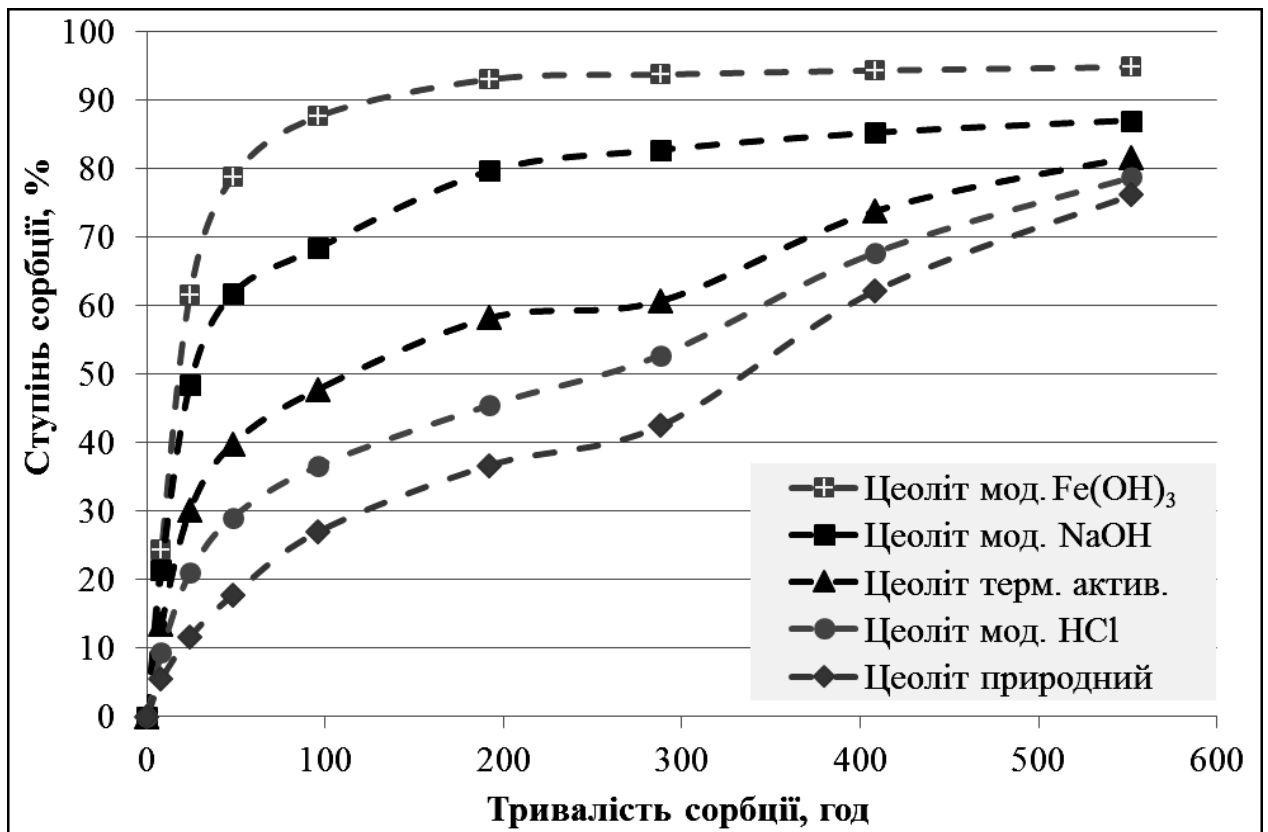


Рисунок 3.1 – Кінетика поглинання Sr природним та модифікованими цеолітами Берестовецького родовища

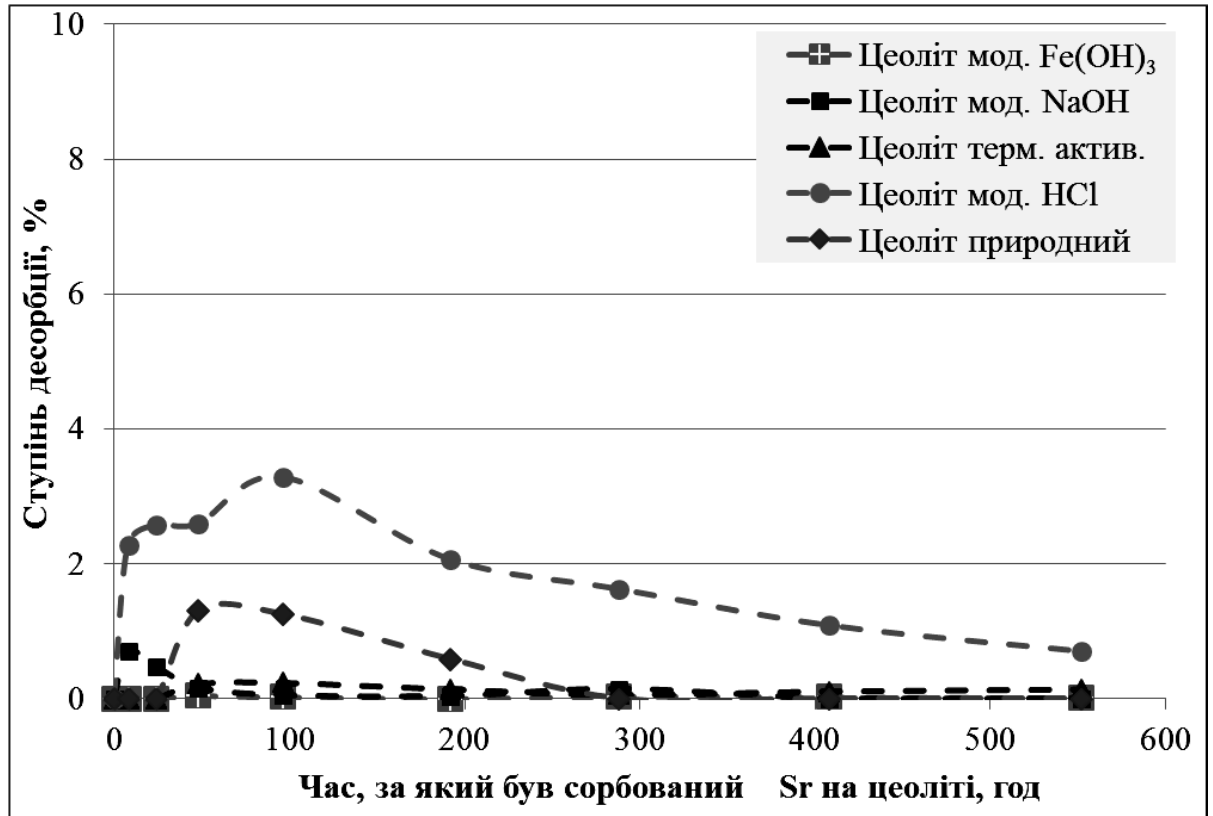


Рисунок 3.2 – Залежність ступеню вилучення Sr дистильованою водою (водорозчинна форма фіксації) від часу, за який він був сорбований на цеоліті



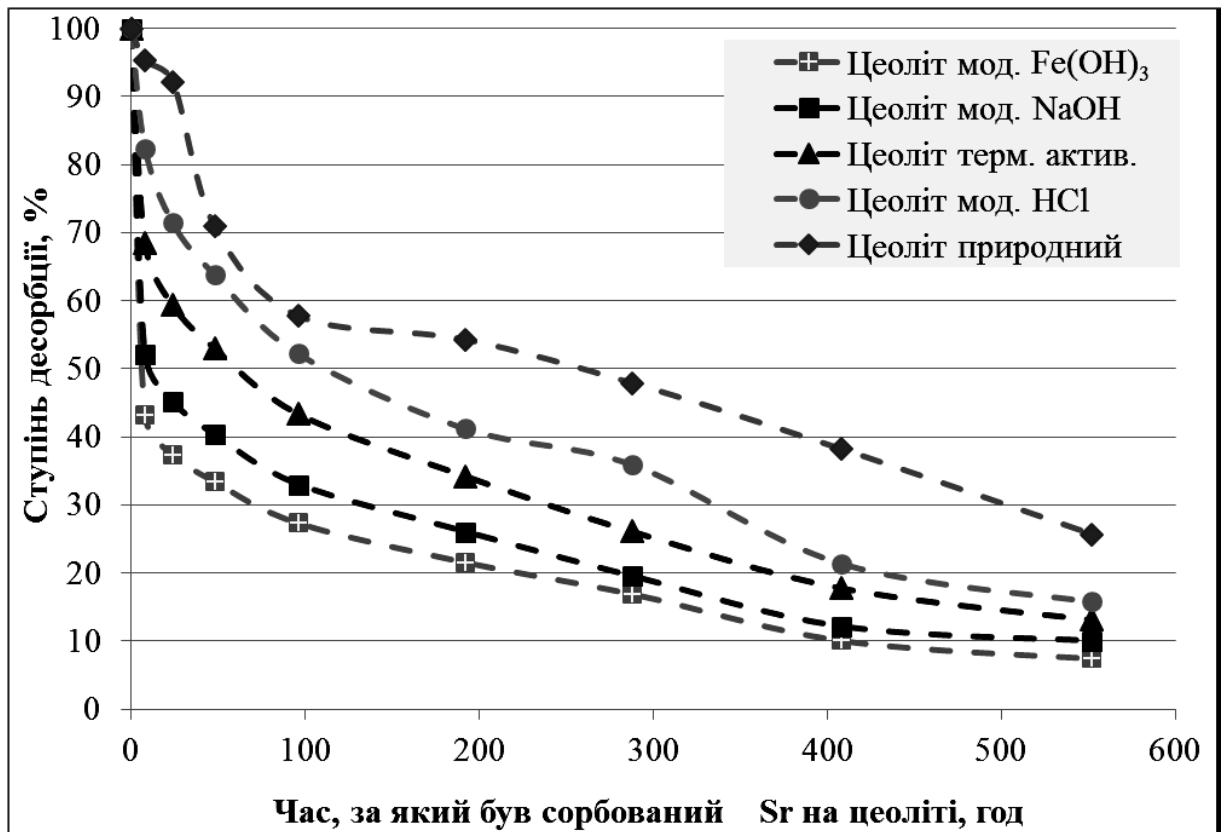


Рисунок 3.3 – Залежність ступеню вилучення Sr ацетатно-амонійним буферним розчином з рН 4,8 (іонообмінна форма фіксації) від часу, за який він був сорбований на цеоліті

Результати, отримані при вилученні стронцію ацетатно-амонійним буферним розчином (ААБ) з рН 4,8 (рис. 3.3), показали, що найнижчий ступінь десорбції, а отже частка обмінно поглинутого стронцію, характерний для цеолітів, модифікованих NaOH та Fe(OH)<sub>3</sub>, більш високий ступінь десорбції у цеоліті, модифікованому хлоридною кислотою та термічно активованому, найвищий ступінь десорбції у природного цеоліту.

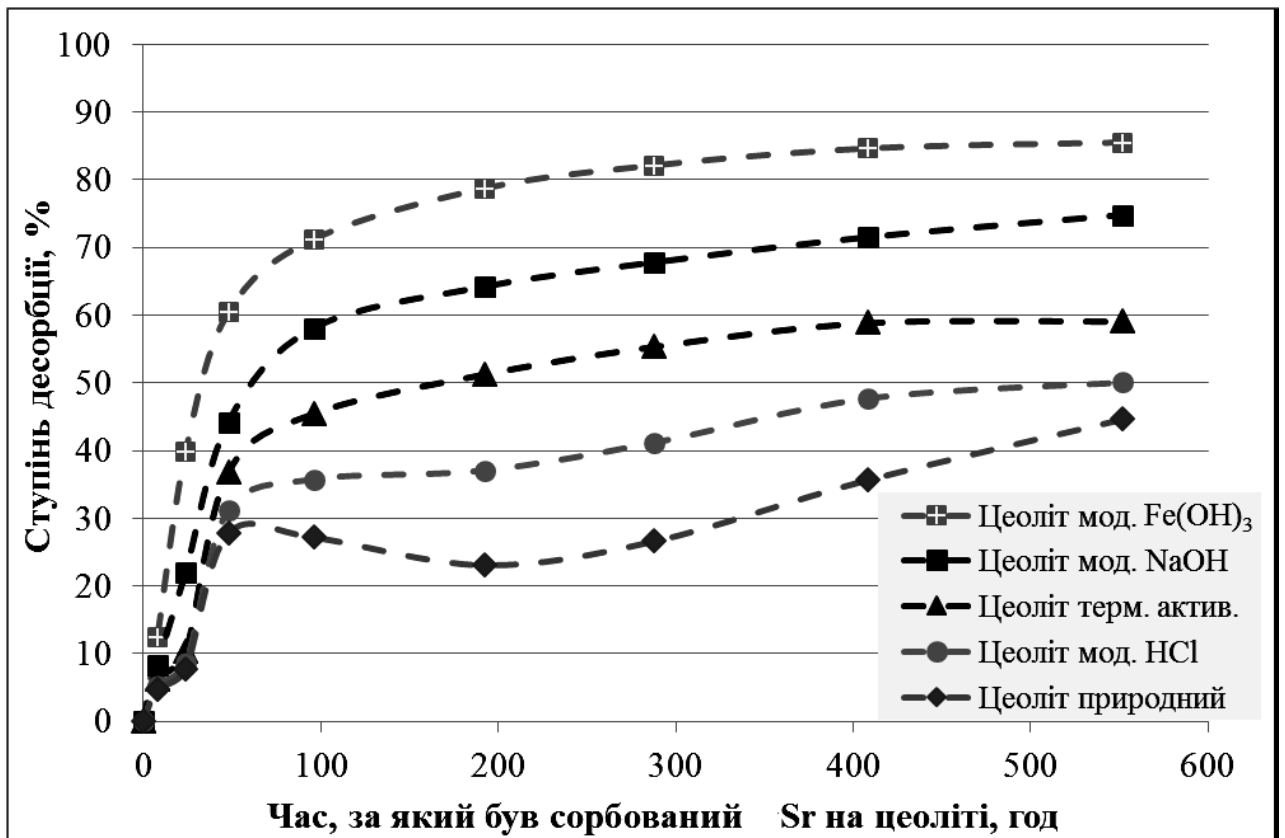


Рисунок 3.4 – Залежність ступеню вилучення Sr хлоридною кислотою (кислоторозчинна форма фіксації) від часу, за який він був сорбований на цеоліті

Встановлено, що при збільшенні тривалості сорбції ступінь вилучення стронцію ацетатом амонію (рис. 3.3) постійно знижується, а соляною кислотою (рис. 3.4) навпаки – збільшується. Також встановлено, що ступінь вилучення ацетатом амонію (іонообмінна форма) переважає над ступенем вилучення соляною кислотою (кислоторозчинна форма) на першому етапі сорбції до 100 годин.

На другому етапі (після 100 годин сорбції) переважає кислоторозчинна форма фіксації стронцію, що свідчить про більш міцну фіксацію стронцію із збільшенням часу контакту сорбент–розчин. Оскільки зі збільшенням часу контакту сорбент – розчин частка обмінної форми фіксації поглинутого стронцію постійно зменшується, а частка кислоторозчинної форми збільшується, це свідчить про трансформацію обмінної форми в необмінну,

тобто відбувається перехід стронцію у форму, потенційно не здатну до водної міграції та іонного обміну. Цей процес стабілізується на рівні 75% фіксованої форми Sr від загального поглинання.

Напевно, основним шляхом внутрішнього опромінення людей у забруднених районах все ж таки залишається ланцюг "корми – ВРХ – яловичина – людина". В найбільш постраждалих від чорнобильської аварії регіонах Полісся України і на прилеглих до них територіях Білорусі та Російської Федерації скотарство було і залишається традиційною, домінуючою галуззю тваринництва. Постійний дефіцит концентрованих кормів обмежує розвиток свинарства і бройлерного птахівництва в цій зоні.

Г.А. Богданов з групою співробітників провели дослідження ефективності кормового застосування цеолітових туфів, зокрема вермикуліту, при отриманні яловичини в порівнянні з методом кінцевої (передзайної) відгодівлі молодняку ВРХ "чистими" кормами [78].

Для досліду було відібрано поголів'я молодняку ВРХ, яке було розділене на 4 групи: 1-ша отримувала радіоактивно забруднене сіно; 2-га отримувала "чисте" сіно; 3-тя - радіоактивно забруднене сіно + натуральний вермикуліт в нормі 50 г/добу/гол; 4-та - радіоактивно забруднене сіно + модифікований вермикуліт в нормі 50 г/добу/гол. Протягом усього періоду досліду (110 днів) проводився контроль поїдання кормів, зміни живої маси, виділення сечі і калу.

Результати досліджень показали, що під впливом вермикуліту різко змінюється метаболізм цезію-137 в організмі тварин. Сорбція і блокування всмоктування радіонуклідів вермикулітом у шлунково-кишковому тракті підвищує його вміст у калі на 30-70% і різко зменшує в 3-6 разів його вміст у сечі, (третья група тварин). Більш виражений ефект спостерігався для модифікованої форми мінералу (четверта група тварин). Радіоактивність м'язової тканини зменшилась з 360-397 Бк/кг (1-гр.) до 81-116 Бк/кг (третья і четверта групи), що практично збігається з рівнем 107-140 Бк/кг, отриманим при відгодівлі тварин "чистими" кормами (друга група). Аналогічні

закономірності спостерігалися для крові, печінки, нирок і серця піддослідних тварин [78].

Отже, результати цього дослідження підтверджують доцільність застосування природного сорбенту вермикуліту для отримання "чистої" яловичини на радіоактивно забрудненій території.

Найбільш небезпечним джерелом отримання людьми внутрішнього опромінення в забруднених радіонуклідами регіонах також залишається молоко і молочні продукти. Як уже вище зазначалося, в більшості забруднених районів рівень цезію-137 в молоці значно перевищує норми (ДУ-97, 100 Бк/л). Традиційний і кардинальний шлях вирішення цієї проблеми – заготівля і використання "чистих" кормів. Однак у сьогоденних економічних умовах немає реальних можливостей забезпечити всі господарства цими кормами. Проводити меліорацію земель (сінокосів, пасовищ) практично неможливо в тих масштабах, яких потребує розв'язання цієї проблеми. І тут природні сорбенти на основі цеолітових туфів стають практично незамінними.

Було проведено узагальнення цілої серії дослідів, в ході якої вивчали різні мінеральні сорбенти (вермикуліт, палігорскіт, цеоліт, сапоніт, **туф рівненський**) [79]. Сорбенти додавали до раціону тварин у складі комбікорму. Були вивчені різні дози сорбентів, а для вермикуліту і цеоліту – дві форми мінералу: натуральна і модифікована. Ефект ендоекологічної регуляції обміну цезію-137 в організмі корів під дією сорбентів визначали на основі порівняння середнього вмісту радіонукліду в калі, сечі, молоці у тварин дослідних і контрольних груп за однаковий період спостережень.

Результати дослідження дозволили зробити авторам такі висновки:

а) сорбційна активність мінералів у шлунково-кишковому тракті тварин різко зменшує надходження цезію-137 у кров, що, в свою чергу, стимулює інтенсивний процес ендоекологічної регуляції обміну радіонукліда і подальше зменшення його накопичення у внутрішніх органах і тканинах;

б) всі мінеральні сорбенти, що були випробувані, можна віднести до ефективних ендоекологічних регуляторів обміну цезію-137 в організмі корів;

в) уведення в раціон корів даних сорбентів приводить до значного зниження вмісту цезію-137 в молоці (від 1,28 до 8,2 разів), а величина ефекту залежить від виду сорбенту, норми і тривалості його згодовування;

г) за ефективністю ендоекологічної регуляції обміну радіоцезію в організмі корів вивчені мінеральні сорбенти можна розташувати в такій послідовності (в порядку зростання ефективності): сапоніт < туф < цеоліт натуральний < цеоліт модифікований < палигорскіт < вермикуліт натуральний < вермикуліт модифікований;

д) за період згодовування сорбентів відхилень у фізіологічному стані тварин не спостерігалось, більш того, виявилася тенденція до збільшення молочної продуктивності корів [79, 80].

Таким чином, наступним наступним етапом досліджень може бути проведення аналогічних досліджень модифікованого цеоліту з солями цезію.

## РОЗДІЛ 4

### ОХОРОНА ПРАЦІ

В процесі виконання дослідження не передбачалося використання будь-яких радіоактивних речовин.

Під час роботи в хімічній лабораторії дотримувалися наступних **правил з техніки безпеки:**

- Перед початком роботи на тому чи іншому приладі (устаткуванні) потрібно уважно перечитати розділ інструкції з техніки безпеки.

- Всі операції з отруйними газами і парою потрібно проводити у витяжній шафі або в приладах з адсорбентами (активоване вугілля).

- Дослід потрібно виконувати з такими кількостями речовин й у такій посуді, як це зазначено у відповідних інструкціях.

- Забороняється виконувати досліди в брудному посуді.

- Не можна пробувати на смак будь-які речовини, а також пити будь-які напої з хімічного посуду. З усіма речовинами в лабораторії потрібно поводитися як з отруйними.

- Забороняється проводити на робочих столах роботи, пов'язані з виділенням летких речовин.

- Дослід слід виконувати стоячи.

- При виникненні будь-якої неясності роботу потрібно припинити і звернутися за роз'ясненням до викладача.

- Не дозволяється включати і виключати без дозволу викладача рубильники та інші електричні вимикачі.

- Заборонено працювати в лабораторії одному. Обов'язкова присутність другої особи потрібна для надання працюючому допомоги в разі нещасного випадку, пожежі тощо.

- Концентровані хлороводневу і нітратну кислоти, а також концентрований розчин амоніаку потрібно розливати у витяжній шафі.

- При розведенні концентрованої сульфатної кислоти потрібно вливати кислоту у воду, а не навпаки, щоб уникнути розбризкування або навіть вибуху.

- При розведенні концентрованої сульфатної кислоти, при виготовленні хромової суміші, при змішуванні речовин, що супроводжується виділенням теплоти, потрібно користуватися тонкостінними колбами або фарфоровим посудом (для сильних лугів), бо товстостінний скляний посуд (склянки, банки тощо) від нагрівання можуть тріснути. При розведенні і змішуванні великих кількостей зазначених речовин потрібно ставити посуд (колбу, склянку) в емальований таз.

- Заборонено знаходитися в лабораторії в пальті; працювати необхідно в халаті, мати рушник і мило.

- Після закінчення роботи потрібно впорядкувати своє робоче місце.

- Виходячи з лабораторії необхідно перевірити чи вимкнені прилади, вода, газ, світло.

#### Правила безпеки при користуванні **електроприладами**:

1. Перед вмиканням електроприладу необхідно візуально перевірити електрошнур на наявність механічних пошкоджень.

2. Електроприлад повинен бути надійно заземлений згідно з правилами установки приладу.

3. Забороняється працювати з електроприладом вологими руками.

4. Не можна залишати електроприлад без нагляду на довгий час, після закінчення роботи перевірити, чи все вимкнено.

5. Не можна користуватися електроприладами без нагляду дорослих.

6. При виявленні або виникненні несправності в електроприладі негайно викликати електрика, що обслуговує прилад.

7. Категорично заборонено виконувати будь які ремонтні роботи самостійно.

8. Не користуватися саморобними електричними приладами.

9. Якщо в квартирі полум'я, або чути запах диму, горілої ізоляції, потрібно негайно повідомити про це дорослим.

10. Якщо вдома нікого немає, негайно телефонуйте за номером 01; потім кличте на допомогу сусідів.

11. Ніколи не гаси електроприлади водою.

12. До подачі полум'я на С 115 М1 необхідно ввмікнути витяжну вентиляцію.

Надання першої медичної допомоги у разі **ураження електричним струмом:**

- Рятування життя людини, ураженої струмом, у багатьох випадках залежить від швидкості та правильності дій осіб, що надають допомогу. Передусім потрібно якнайшвидше звільнити потерпілого від дії електричного струму. Якщо неможливо відключити електричне обладнання від мережі, потрібно одразу звільнити потерпілого від струмоведучих частин, не торкаючись при цьому потерпілого.

- Заходи до лікарської допомоги після звільнення потерпілого від струму залежать від того, в якому він стані. Допомогу потрібно надавати негайно, якщо можливо — на місці події, одночасно викликавши медичну допомогу. Якщо потерпілий не знепритомнів, потрібно забезпечити йому на деякий час спокій, не дозволяючи рухатися до прибуття лікаря. Якщо потерпілий дихає нечасто і судорожно, але прослуховується пульс, потрібно негайно зробити йому штучне дихання. У разі зупинки дихання, розширенні зіниць і посинінні шкіри потрібно робити штучне дихання і непрямий масаж серця.

**Правила поведінки** при опіках лугами, кислотами, електро- й теплотравмах:

- У всіх випадках поранення — глибокому порізу, отруєнні, опіках необхідно надати першу допомогу потерпілому і негайно звернутися до лікаря.



- При порізах склом слід видалити уламки скла з рани, змазати уражене місце 3%-вим спиртовим розчином йоду і перев'язати бинтом.
- При отруєнні шкідливими газами негайно припинити дослід і відкрити вікна та двері. Потерпілого винести на свіже повітря, дати понюхати вату, змочену нашатирним спиртом. Коли потерпілий опритомніє, дати йому міцного чаю. При неглибокому отруєнні хлором або парою броду дати понюхати суміш етилового і нашатирного спиртів.
- При отруєнні йодом потерпілому дати випити крохмаль з водою, молоко, міцний чай чи розчин соди.
- При отруєнні лугами (їдким натром) необхідно випити молока або 2%-вої оцтової чи лимонної кислоти. Не давати блювотних засобів.
- При отруєнні кислотами (соляною, сульфатною) дати потерпілому води з розтертою крейдою, попелом, 1 %-вий розчин натрію гідрокарбонату, вапняну воду. Не давати блювотних засобів і не промивати шлунок.
- При опіках рану треба обробити 2%-вим розчином калію перманганату.
- Якщо на шкіру потрапили бризки кислоти або лугу, то уражене місце слід промити великою кількістю води, а потім відповідно 3 %-вим розчином соди або 2 %-вим розчином оцтової кислоти.

### **Радіаційно-гігієнічний контроль (для довідки)**

Контроль радіаційної безпеки населення і осіб, що працюють з ДІВ здійснюють служба державного санітарного нагляду та відомчі служби радіаційної безпеки.

Державний санітарний нагляд у сфері радіаційної безпеки населення й персоналу відповідних підприємств, закладів і установ, які використовують джерела радіації, здійснюється в процесі запобіжного і поточного санітарного нагляду.

Попередній (запобіжний) нагляд включає експертизу відповідності гігієнічним вимогам і нормативам проектів будівництва об'єктів, на яких будуть

використовуватися ДІВ висновок щодо відводу ділянок для будівництва таких об'єктів контроль ходу їх будівництва і реконструкції, розглядання і узгодження питань придбання спеціального технічного обладнання, транспортування і зберігання ДІВ, організації системи радіаційної безпеки тощо.

Поточний санітарний нагляд здійснюється шляхом регулярного контролю за дотриманням гігієнічних регламентів і вимог щодо радіаційної безпеки персоналу і населення в процесі експлуатації об'єктів, які використовують ДІВ, їх транспортування, зберігання, оброблення, дезактивацію, поховання.. Важливе місце під час здійснення поточного нагляду посідає радіометричне дослідження харчових продуктів, води, повітря, ґрунту з метою характеристики рівня їх радіоактивності та оперативного прийняття необхідних рішень з питань радіаційної безпеки. Складовою такого нагляду є контроль за організацією медичного спостереження за особами, які працюють з ДІВ.

Органи державного санітарного нагляду ведуть облік відповідних об'єктів, їх паспортизацію, іншу облікову та поточну документацію. Під час проведення обстежень об'єктів та їх паспортизації користуються детальними планами (схемами) складання санітарних описів. Вони повинні включати загальні паспортні дані про найменування, адресу і підпорядкованість об'єкта, перелік і потужність ДІВ, які використовуються, стислий опис технологічних процесів, характеристику за класом робіт, стан облікової та контрольної документації, організацію та достатність системи протипроменевого захисту та радіаційно-дозиметричного контролю, відомості про санітарно-технічне і електротехнічне обладнання і його стан (опалення, вентиляція, освітлення, каналізація тощо), умови зберігання ДІВ, заходи з дезактивації, транспортування, поховання відходів та ін.

Конкретні програми санітарних описів і форми санітарних паспортів окремих об'єктів повинні враховувати специфіку їх технології, умов праці персоналу тощо.

## **ПРИЛАДИ ДЛЯ РАДІАЦІЙНОГО ТА ДОЗИМЕТРИЧНОГО КОНТРОЛЮ**

№ за/п	Найменування і застосування приладів
--------	--------------------------------------

1.	<b>Прилад ТІСС</b> – портативний лабораторний радіометр, що призначений для вимірювання рівня радіаційного забруднення одягу, рук та різних поверхонь $\alpha$ - і $\beta$ -іонізуючим випромінюванням.
2.	<b>Радіометр-рентгенометр ДП-5А</b> – радіометр-рентгенометр, що призначений для вимірювання рівня радіоактивного забруднення робочих поверхонь та потужності експозиційної дози $\gamma$ -випромінювання (Р/год, мР/год) і складається з пошукового зонду з перемикачем для вимірювання $\beta$ -випромінювання або $\gamma$ -випромінювання, пристрою для реєстрації випромінювання, блока живлення та телефону.
3.	<b>Комплект індивідуального дозиметричного контролю ДП-21-Б</b> , що призначений для визначення індивідуальної сумарної дози $\gamma$ -випромінювання і складається з малогабаритної іонізаційної камери (у вигляді авторучки) та зарядно-вимірювального пристрою (пульту).
4.	<b>Дозиметр індивідуального фотоконтролю універсальний ІФКУ</b> , що призначений для вимірювання еквівалентних доз у діапазоні 0,05-2 Бер та щільності потоку теплових нейтронів і являє собою поліетиленову касету з світлонепроникаючим корпусом, з внутрішнього боку якого запресовані фільтри. В середині приладу знаходиться фотоплівка, яка розподілена на 4 поля: перше поле – для вимірювання дози $\beta$ - та фонового $\gamma$ -випромінювання, друге – для вимірювання дози фонового $\gamma$ -випромінювання, третє – для вимірювання дози $\gamma$ -випромінювання, четверте – для вимірювання дози теплових нейтронів та $\gamma$ -випромінювання.
5.	<b>Хімічний дозиметр індивідуального дозиметричного контролю ДП-70</b> , що призначений для вимірювання експозиційних доз жорсткого $\beta$ - та $\gamma$ -випромінювання у діапазоні 50-800 мР. Під впливом іонізуючого випромінювання прозора рідина в ампулі змінює забарвлення пропорційно одержаній дозі.
6.	<b>Дозиметр прямопоказуючий ДК-0,2</b> , що виконаний у вигляді авторучки з оптичним окуляром і дозволяє безпосередньо проводити підрахування експозиційної дози $\gamma$ -випромінювання у діапазоні 0-200 мР.
7.	<b>Дозиметр ДРГЗ-04</b> – широкодіапазонний цифровий дозиметр потужності експозиційної дози хвильового випромінювання, що призначений для вимірювання потужності експозиційної дози на робочих місцях і в суміжних приміщеннях, на території підприємств і закладів, які використовують радіоактивні речовини та інші джерела іонізуючих випромінювань.
8.	<b>Прилад стінтіляційний геологорозвідувальний СРГ-68-07</b> , що призначений для пошуку радіоактивних руд за ступенем $\gamma$ -випромінювання, для радіометричної зйомки місцевості і радіометричного опробування гірських виробок та вимірює потужність експозиційної дози $\gamma$ -випромінювання на основі перетворення фізичної інформації (стінтіляційний детектор) в електронний сигнал з наступним вимірюванням його параметрів.
9.	<b>Дозиметр-радіометр побутовий АНРІ-01-02 “Сосна”</b> , що призначений для індивідуального використання з метою проведення контролю радіаційної обстановки в робочих приміщеннях та дозволяє вимірювати потужність експозиційної дози $\gamma$ -випромінювання, щільність потоку $\beta$ -випромінювання забруднених поверхонь та об’ємну активність радіонуклідів в речовині.

## ВИСНОВКИ І ПРОПОЗИЦІЇ

Вивчення можливості дезактивації територій за допомогою внесення в ґрунт цеоліт-сметитових туфів, зокрема цеолітів місцевих родовищ дозволило зробити такі висновки:

1. Досліди з адсорбції природним цеолітом і його модифікованими формами стабільних ізотопів стронцію ( $^{90}\text{Sr}$ ) показали, що дані сорбенти можуть бути успішно використані для адсорбції з водних розчинів цього хімічного елементу.

2. Результати отримані для стабільного Sr правомірно екстраполювати і на радіоактивний  $^{90}\text{Sr}$ . Таким чином, цеоліти можуть ефективно поглинати стронцій з рідких радіоактивних відходів, води природних радіоактивно забруднених водойм та ін.

3. Підтверджено припущення, що хімічно модифіковані цеоліти більш ефективно поглинають стронцій порівняно з природним цеолітом Берестовецького родовища. Випробувано різні метрики модифікації природного цеоліту.

4. Встановлено, що найефективнішими в даних умовах сорбентами щодо Sr є цеоліти лужно модифіковані гідроксидом натрію та гідроксидом заліза. Ступінь адсорбції Sr для першого сягає максимуму в 82% за 300 год. експозиції, а для другого – 92% за 200 год. експозиції.

5. У всіх проаналізованих зразках цеоліту водорозчинна форма сорбції становить незначну частку і не перевищує кількох відсотків (максимально до 2,6%), найкраще дистильованою водою стронцій десорбується з цеоліту модифікованого хлоридною кислотою. З цеоліту термічно-активованого, як і з модифікованого  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , стронцій фактично не десорбується у водне середовище.

6. Зі збільшенням часу контакту сорбент-розчин зменшується частка обмінної форми фіксації стронцію та збільшується частка кислоторозчинної

форми, що свідчить про більш міцну фіксацію Sr з часом контакту сорбент – розчин.

7. Ацетатно-амонійним буферним розчином з рН 4,8 (іонообмінна форма фіксації) Sr найкраще десорбується з природного цеоліту, а хлоридною кислотою (кислоторозчинна форма фіксації) – з цеолітів модифікованих NaOH та Fe(OH)<sub>3</sub>.

8. Метод атомно-абсорбційної спектрометрії може бути ефективно використаний, як при визначенні стронцію (в т.ч. радіоактивного) в природному середовищі, так і в модельних лабораторних експериментах.

9. Враховуючи те, що цеоліти краще адсорбують з водних розчинів одновалентні катіони металів (калій, натрій) можна припустити можливість ефективного застосування цеоліт-сметитових туфів і для вилучення радіоактивного цезію.

10. В процесі виконання магістерської роботи проаналізовано типи цеоліт-сметитових туфів, їх основні властивості, шляхи і перспективи застосування цих мінералів у сільському господарстві, промисловості, екології тощо.

В перспективі, аналогічні дослідження можна провести і для цезію (<sup>137</sup>Cs), проте з урахуванням того, що адсорбційні властивості цеолітів для одно- і дво-валентних аніонів металів суттєво різняться.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Химическая энциклопедия. В 5 томах, Т.2. - М.:Сов. энциклопедия, 1990.- С. 508-520.
2. Глинка Н.Л. Общая химия: Учебное пособие для вузов.- Л.:Химия, 1982.- 720 с.
3. Засуха Т.В. Нові дисперсні мінерали у тваринництві. – Вінниця: Арбат, 1997. – 224 с.
4. Воронков М.Г., Кузнецов И.Г. Кремний в живой природе.- Новосибирск, 1984.
5. Мінеральне живлення тварин / Кліценко Г.Т., Кулик М.Ф., Косенко М.В. та ін.- К.: Світ, 2001.- 566 с.
6. Машковский М.Д. Лекарственные средства. – М.:Медицина, 1977. - Т.1. - С. 297.
7. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема. Строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. – Киев: Наукова думка, 1992. – 225 с.
8. Кремнеземы в биологии и медицине / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев, Ставрополь, 1993. – 259 с.
9. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: Наукова думка, 2003. – 415 с.
10. Лысенко Л.В., Чуешов В.И., Лаврушина Т.Т. Сравнительная токсичность модифицированных образцов аэросила // Фарм. журн. – 1975. – С. 56-58.
11. Покровський В.О., Кулик Т.В., Галаган Н.П., Чуйко О.О. Мас-спектрометричне вивчення адсорбції ціанокобаламіну на поверхні дисперсних оксидів // Фармацевтичний журнал. – 1997.- № 5.- С. 52-57.
12. Бегма А., Бегма Л. Ефективний спосіб збереження новонароджених телят // Тваринництво України.- 1996.- №6.- С. 30.
13. Ефимов К.М., Гембицкий П.А., Снежко А.Г. Полигуанидины - класс малотоксичных дезсредств пролонгированного действия / Дезинфекционное дело. - 2000. - №4.
14. ТУУ 24.4–22562454–598–2001 “Борошно цеолітовмісних базальтових туфів Володимирецького родовища “Полицьке-ІІ”; затверджені Головою Державного департаменту ветеринарної медицини Міністерства аграрної політики України 16.10.2001 р.; уведені в дію з 01.06.2002 р.; термін дії до 01.06.2007 р. // М.С.Мандигра, О.Б.Грицик, В.Л.Романюк, І.Л.Назаренко.
15. ТУУ 24.4–22562454–008–2003 “Борошно цеолітовмісних базальтових туфів родовища “Берестовець”; затверджені Головою Державного департаменту ветеринарної медицини Міністерства аграрної політики України 31.07.2003 р.; уведені в дію з 01.08.2003 р.; термін дії до 01.08.2008 р. // М.П.Сорока, М.С.Мандигра, Г.О.Богданов, М.Ф.Кулик, А.В.Лисиця.
16. Деклараційний патент 39472 А Україна, МПК А61К33/18. Комплексний мінеральний препарат для профілактики йодної недостатності у молодняку великої рогатої худоби / В.Л.Романюк, О.Б.Грицик, М.С.Мандигра (UA). – 2000085021; заявлено 27.08.2000; опубліковано 15.06.2001, Бюл. № 5.
17. Деклараційний патент 47125 А Україна, МПК А61К33/06, А61К33/26. Комплексний мінеральний препарат для профілактики аліментарної анемії у свиней / В.Л.Романюк, О.Б.Грицик, М.С.Мандигра (UA). – 2001075454; заявлено 31.07.2001; опубл. 17.06.2002, Бюл. № 6.
18. Деклараційний патент 47126 А Україна, МПК А61К33/14, А61К33/26. Комплексний мінеральний препарат для профілактики аліментарної анемії у молодняку великої рогатої худоби і овець / В.Л.Романюк, О.Б.Грицик, М.С.Мандигра (UA). – 2001075455; заявлено 31.07.2001; опубліковано 17.06.2002, Бюл. № 6.
19. Цеолітовмісні базальтові туфи Рівненщини: медико-біологічні аспекти використання / В.Л.Романюк, О.Б.Грицик, М.С.Мандигра, В.Л.Шоломицький: Методичні рекомендації.- Рівне, 2002.- 26 с.
20. Місцеві цеолітовмісні базальтові туфи і мінеральний обмін тварин // В.Левченко, М.Мандигра, І.Назаренко, В.Романюк, А.Марциновська, В.Кузнецов. – Тваринництво України. – 1997. – № 3. – С.24–25.

21. Грицик О.Б., Назаренко І.Л. Лабораторні дослідження комбінованих антигельмінтиків // Вісник Білоцерків. держ. аграр. ун-ту. – Біла Церква, 1998. – Вип. 7. – С.16–18.
22. Деклараційний патент 66060 А Україна, МПК А61К33/14. Антигельмінтний препарат комплексної дії “Леваміцит” / М.П.Сорока, М.С.Мандигра, О.Б.Грицик, А.В.Лисиця (UA). – 2003076782; Заявлено 18.07.2003; Опубліковано 15.04.2004, Бюл. № 4.
23. Алюшин М.Т., Мошкова Л.В., Грицаенко И.С. Основные тенденции развития фармацевтической науки в СНГ // Фармация.- 1993.- №2.- С.4-7.
24. Верткин А.Л., Городецкий В.В., Альперович Б.Р. Комбинированные лекарственные препараты и принципы их применения // Харьковский медицинский журнал. - 1997.- №2.- С.48-51.
25. Определение химической совместимости фармакологически активных веществ для конструирования противомикробных и антипаразитарных лечебно-профилактических препаратов/ Н.С.Мандигра, С.А.Бялецкий, В.А.Наголюк, А.В.Лисица // Материалы Межд. науч. конф. "Общая эпизоотология: иммунологические, экологические и методологические проблемы".- Харьков: ИЭКВМ, - 1995. - С.281-284.
26. Мандигра М.С., Бялецкий С.А., Лисиця А.В. Застосування мас-спектрометричного методу у ветеринарній фармакології й токсикології // Вет. мед. України. - 2000.- №1.- С. 34-35.
27. Лисиця А.В. Дослідження багатокомпонентних сумішей біологічно активних речовин з використанням ПДМС // Вісник Білоцерківського держ. аграр. ун-ту. – Б. Церква, 2000. - Вип.11. - С.164-172.
28. Скакун Л.З. / Мінералогія. ч.3. – Львів: вид-тво ЛНУ, 2003. - 119 с.
29. WWW-МИНКРИСТ (новая редакция). Кристаллографическая база данных для минералов и их структурных аналогов. <http://database.ie5.m.ac.ru/mincryst/rus/index.php>
30. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К.Фрея: Пер. с англ. – Л.: Недра, 1985.- 512 с.
31. Брек Д. Химические свойства и реакции цеолитов // Цеолитовые молекулярные сита.- М.: Изд-во "Мир", 1976. - 781с.
32. Breck D.W. Zeolites molecular sieves, Structure, Chemistry and Use. – New York: wiley, 1974.- 771 p.
33. О.Л.Тавровская. О применении цеолитов в земледелии ряда зарубежных стран // Информ.Материал / Всесоюзный НИИ информации и технико-экономических исследований АПК.-М., 1988.- 11с.- (Система ДОР).
34. Güven N. Smectites/ In: Rev. Miner., 1988. - V. 19. - P.497-559.
35. Рекомендації по використанню сапоніту Варварівського родовища в раціонах сільськогосподарських тварин / Марійчук М.Ф., Кураш В.Г., Цвігун А.Т. та ін.- Хмельницький, 1998.- 10 с.
36. Кулик М.Ф., Костецька Ю.В., Скоромна О.І., Обертюх Ю.В. Порівняльна дія сапоніту та анальциму на відтворювальну здатність корів та інтенсивність росту телят // Корми і кормовиробництво. – 2003. Вип.51.- С. 384-386.
37. Мельничук В.Г. Мінеральні ресурси трапової формації Волині. // Мат-ли наукової конференції ”Природні ресурси Волині. Результати фундаментальних досліджень (1993-2003рр.)”.- Науковий вісник Волинського державного університету. - №1. – 2004.- С.90-92.
38. Мельничук В.Г., Матеюк В.В. Туфи Волино-Поділля як новий вид мінеральних ресурсів. // Проблеми раціонального використання, охорони і відтворення природно-ресурсного потенціалу України. Тези доп.2-ої всеукр. науково-метод.конф. Чернівці: Рута. - 2000. - С. 133-134.
39. Мельничук В.Г. Цеоліт-сметитові вулканічні туфи Волині – новий тип природної агрохімічної сировини // Агрономічні руди України. Матеріали між від. науково-технічної конференції. - Київ, 2004. - С. 117-119.

40. Мельничук В.Г. Цеоліт-сметитові вулканічні туфи Рівненщини та перспективи їх господарського використання // Вісник УДУВГП, Випуск 5(18), Збірник наукових праць. ч.1.- Рівне, 2002.- С.107-114.
41. Мороз О.С. Покращення стану ґрунтів поліської зони, забруднених радіонуклідами. // Вісник РДТУ, вип.2, ч.1.- Рівне, 1999.- С.73-76.
42. Скрипник І.Г., Ніхаєва Л.І., Філоненко В.В. Дослідження фізико-хімічних властивостей базальтового туфу як сировини для будівельної кераміки. //Мат-ли науково-технічної конференції УПВГ.- Рівне, 1995.- С.24.
43. Стратиграфические схемы фанерозойских образований Украины для геологических карт нового поколения (графические приложения). Киев: Геопрогноз, 1993.
44. Лазаренко Є.К. Матковський О.І., Винар О.М. та інші. Мінералогія вивержених комплексів Західної Волині. / Львів, вид-во Львів. Університету, 1960.- 510 с.
45. Деревська К.І., Безугла М.В., Радзивіл В.Я. Температурний режим формування мідної мінералізації в трапах Волині // Наукові праці Ін-ту фундаментальних досліджень. Київ: Знання України, 2002. с. 44-54.
46. Деревська К.І., Шумлянський В.О., Галецький Л.С. Геолого-генетична модель рудоутворюючої системи і пошукові ознаки самородномідного зруденіння в трапах Волині // Наукові праці Ін-ту фундаментальних досліджень. - Київ: Знання України, 2002.- С.74-85.
47. Шумлянський В.А., Деревская Е.И., Сынгаевский Е.Д., Черникова Н.С. Медно-цеолитовая минерализация в базальтовых туфах на западном склоне Украинского щита и природа минерализующих растворов. // Докл. АН Украинской ССР.- 1991.- № 9.- Геохимия.- С. 140-143.
48. Мельничук В.Г. Гідротермальна мінералогічна зональність та метаморфізм в міденосних трапах нижнього венду Волино-Подільської плити. // Мінералогічний збірник. ЛНУ, 2005.
49. Скакун Л., Ткачук А., Мельничук В. Типи цеолітових асоціацій в гідротермальних утвореннях волинської серії // Мінералогічний збірник. ЛНУ, 2003.- № 53.- Вип.1-2.- С.4-13.
50. Сендеров Э.Э. Состав растворов и равновесия минералов цеолитовой фации / Физико-химические проблемы гидротермальных и магматических процессов. –М: Наука, 1975.- С.171-194.
51. Сендеров Э.Э. Жизнеспособность равновесий с пересыщенными кремнеземом растворами и их влияние на образование цеолитов. / Природные цеолиты. – М.: Наука, 1980.- С.91-99.
52. Франк-Каменецкий В. А. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты). – Л.: Недра, 1983.- 359 с.
53. Цеоліт-сметитові туфи Рівненщини: біологічні аспекти використання. Монографія / Богданов Г.О., Вержиховський О.М., Долецький С.П., Лисиця А.В. та ін. – Рівне: Волинські береги, 2005. – 184 с.
54. Ярошенко К.К., Лутай С.А. Особливості кінетики поглинання стронцію-90 цеолітом Сокирницького родовища // Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України, 15 грудня 2011 р., м. Запоріжжя: Зб. ст. VII Всеукраїнської наук.–практ. конф. ЗДІА.– С.151–154.
55. Факеева О.Л., Петункин Н.И., Махалов А.В. Влияние цеолита на состав и активность желудочного сока в модельном эксперименте // Теоретические и прикладные проблемы внедрения природных цеолитов в народном хозяйстве РСФСР: Тезисы Республиканской конференции (Кемерово, Новостройка 27-28 октября 1988 г.). – Кемерово,1988. – С. 118-120.
56. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. — М., 1982; Сверхчувствительная лазерная спектроскопия / Под ред. Д. Клайджера. — М., 1985;
57. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ. — Л., 1983.
58. Мала гірнича енциклопедія : у 3 т. / за ред. В. С. Білецького. — Д. : Східний видавничий дім, 2004—2013.



59. Методичні вказівки до лабораторної роботи на тему «Виконання вимірів концентрації важких металів у пробах об'єктів НС на спектрофотометрі С-115 М1» /Укладач: О.Є. Аверкова. – Суми: Видавництво СумДУ, 2010. – 29 с.
60. [http://oblrada.rv.ua/docs/index.php?SECTION\\_ID=37&ELEMENT\\_ID=2316](http://oblrada.rv.ua/docs/index.php?SECTION_ID=37&ELEMENT_ID=2316)
61. Заграй Я.М., Ребреньок А.В. Використання природних мінералів (цеоліт) як етапів комплексної технології корегування складу водних розбавлених розчинів до природно сформованої якості // Екологічні науки. - 2014. - № 6. - С. 82-87.
62. Басараба Ю.Б., Засадний Т.М. Перспективи застосування цеолітів сокирницького родовища для очищення природної води // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування. Науково-технічний журнал - 2015. – № 1 (11). - С. 46-51.
63. Ярошенко К.К., Бортнік Є.В., Колябіна І.Л., Кононенко Л.В., Бондаренко Г.М. Особливості динаміки сорбції стронцію-90 бентонітами // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища 2014. - Випуск 23. - С. 199-205.
64. Притульська Н. В., Бондаренко Є. В. Дослідження перспектив використання цеолітів в харчовій галузі // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. 5/11 ( 77 ). - С. 4-9.
65. Гушук В.І., Сачук Р.М., Катюха С.М., Гушук І.В. Оцінка радіоактивного забруднення продуктів харчування рослинного та тваринного походження в північних районах рівненської області // Ветеринарна біотехнологія. – 2016. - № 28. - С. 62-68.
66. Долженчук В.І., Крупко Г.Д., Кирильчук Н.В., Клименко О.М. Радіологічний стан ґрунтів рівненщини // Агроекологічний журнал. - 2011. - № 1, С. 73-76.
67. <http://eco.com.ua/content/zoni-radioaktivnogo-zabrudnennya-teritorii-rivnenskoj-oblasti>
68. <http://www.rv.gov.ua/sitenew/data/upload/photo/table1.pdf>
69. <https://books.google.com.ua/books?id=eccOWtqVehAC>
70. [https://ru.wikipedia.org/wiki/Кронстедт,\\_Аксель](https://ru.wikipedia.org/wiki/Кронстедт,_Аксель)
71. <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/791%D0%B0-12#Text> Редакція від 04.08.2016
72. Ведення сільськогосподарського виробництва на територіях, забруднених внаслідок Чорнобильської катастрофи, у віддалений період / Методичні рекомендації; за заг. ред. акад. УААН Б.С. Прістера. — К.: Атіка-Н, 2007. — 196 с.
73. Сельскохозяйственная радиозкология / Р.М. Алексахин, А.В. Васильев, В.Г. Дикарев и др. — М.: Экология, 1991. — 384 с.
74. Гудков І.М. Сільськогосподарська радіобіологія: посібник / І.М. Гудков, М.М. Віннічук. — Житомир, 2003. — 461 с.
75. Ведення сільськогосподарського виробництва в умовах радіоактивного забруднення території України внаслідок аварії на Чорнобильській АЕС на період 1999–2002 рр. / Методичні рекомендації; за ред. Б.С. Прістера, В.О. Кашпарова. — К., 1998. — 103 с.
76. Звіт про науково-дослідну роботу: «Вивчити механізми взаємодії стронцію-90 та цезію-137 і мікроелементів з метою розробки прийомів мінімізації надходження цих радіонуклідів у кормові рослини і організм сільськогосподарських тварин» / І.М. Гудков та ін. — 2004. — 117 с.
77. Біденко В.М. Вплив Комплексонатів мікроелементів на питому активність <sup>137</sup>Cs у молоці корів/ В.М. Біденко, В.П. Славов // Агроекологічний журнал, 2016. - № 1. - С. 21-25.
78. Богданов Г.А., Михайлов А.В., Бобяк Ю.Ю. Радиологические аспекты применения сорбционных технологий при производстве говядины на радиоактивно загрязненных территориях // Актуальные проблемы биологии в животноводстве. Тез. докл. третьей межд. конф. – Боровск, 2000. - С. 42-43.
79. Богданов Г.А., Михайлов А.В., Янчук Н.А., Терещенко О.Н., Будько И.Р., Побивко А.П. Актуальные вопросы эндоэкологической регуляции обмена цезия-137 в организме коров и снижения его содержания в молоке // Актуальные проблемы биологии в животноводстве. Тез. докл. третьей межд. конф. – Боровск, 2000. - С. 43-44.
80. Сорока М.П., Мельничук В.Г., Мандигра М.С., Лисиця А.В. Перспективи використання цеоліт-сметитових тувів Волино-Поділля в екологічно чистому виробництві //

Збірник: Проблеми раціонального використання соціально-економічного та природно-ресурсного потенціалу регіону: фінансова політика та інвестиції. Київ-Рівне: СЕУ-НУВГП, 2013. - С. 268-284.

## ДОДАТКИ

Серед класифікацій цеолітів однією з найвідоміших є класифікація Брека (табл. 1), котра базується на комплексному використанні критеріїв їх поділу. Недоліком даної класифікації є те, що поза увагою залишились ізометричні цеоліти середньої кремнистості – анальцим, вайракіт, полуцит та інші.

\* структурні типи позначено згідно з рекомендаціями Міжнародної асоціації чистої і прикладної хімії (IUPAC), 1978.

\*\* ТМА – іон тетраметиламонію.

Таблиця 1 – Характеристика цеолітів за класифікацією Брека [32]

Група ВЕС	Назва	Звичайний вміст елементарної ланки	Просторова група	Тип структури	Тип дегідратації	Приблизна ширина каналу, А	Осадове походження
1	<i>Філіпсит</i>	$(1/2\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/m$	PHI	1	3,9 x 4,4	+
(S4R)	<i>Гармотом</i>	$\text{Ba}_2[\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/m$	PHI	1	3,9 x 4,4	+
	<i>Мерліноїт</i>	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Na}_2)_{4,7}[\text{Al}_9\text{Si}_{23}\text{O}_{64}] \cdot 23\text{H}_2\text{O}$	$Immm$	MER	3a	3,3 x 5,0	
	<i>Жисмондин</i>	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/c$	GIS	1	2,8 x 4,9	
	<i>Аміцит</i>	$\text{K}_4\text{Na}_4[\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$I2$	GIS	3a	3,8 x 3,1	
	<i>Гароніт</i>	$\text{NaCa}_{2,5}[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	$I4_1/amd$	GIS	1	3,5	
	<i>Паулінгіт</i>	$(\text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Ba})_{76}[\text{Al}_{152}\text{Si}_{525}\text{O}_{1354}] \cdot 700\text{H}_2\text{O}$	$Im3m$	PAU		3,9	
	<i>Ломонти́т</i>	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$Am$	LAU	2	4,6 x 6,3	+
	<i>Югавараліт</i>	$\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$Pc$	YUG	3a	2,8 x 3,6	
	Тип Р(синт.)	$\text{Na}_6[\text{A}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	$I4_1/amd$	GIS		2,8 x 4,9	
	Тип W(синт.)	$\text{K}_{42}[\text{A}_{42}\text{Si}_{76}\text{O}_{326}] \cdot 107\text{H}_2\text{O}$	$Immm?$	MER			
2	<i>Еріоніт</i>	$(\text{K}_2, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Na}_2)_{4,5}[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	$P6_3/mmc$	ERI	3a	3,6 x 5,2	+
(S2R)	<i>Офретит</i>	$(\text{K}_2, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Na}_2)_{2,5}[\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$	$P6m2$	OFF	3a	6,9	
	<i>Левін</i>	$\text{Ca}_3[\text{Al}_6\text{Si}_{12}\text{O}_{36}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$R3m$	LEV	2	3,2 x 5,1	
	<i>Маціт</i>	$\text{K}_{2,5}\text{Mg}_2\text{Ca}_{1,5}[\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	$P6_3/mmc$	MAZ	3б	7,4	
	Тип Q(синт.)	$\text{Na}_{6,8}(\text{TMA})_{1,6}[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 21\text{H}_2\text{O} **$	$P6mmm?$	MAZ	3б	7,4	
	Тип T(синт.)	$\text{Na}_{1,2}\text{K}_{2,8}[\text{Al}_4\text{Si}_{14}\text{O}_{36}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	$P6m2$	ERI+OFF?	3б	5,2	
	ЛОСОД (синт.)	$\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$	$P6_3/mmc$	LOS		2,2	

3	Тип А (синт.)	$\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	$Pm\bar{3}m$	A	36	4,2	
(D4P)	Тип N A (синт.)	$\text{Na}_4(\text{TMA})_3[\text{Al}_7\text{Si}_{17}\text{O}_{48}] \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ * *	$Pm\bar{3}m$	A	36	4,2	
	Тип ZK-4 (синт.)	$\text{Na}_8(\text{TMA})[\text{Al}_9\text{Si}_{15}\text{O}_{48}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$ *	$Pm\bar{3}m$	A	36	4,2	
4	Шабазит	$\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$	$P3m$	CHA	3a	3,7 x 4,2	+
(D6P)	Гмелініт	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$P6_3/mmc$	GME	1	7,0	
	Фожазит	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11}[\text{Al}_{59}\text{Si}_{133}\text{O}_{384}] \cdot 235\text{H}_2\text{O}$	$Fd\bar{3}m$	FAU	36	7,4	
	Тип X (синт.)	$\text{Na}_{86}[\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}] \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	$Fd\bar{3}m$	FAU	36	7,4	
	Тип Y (синт.)	$\text{Na}_{56}[\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}] \cdot 250\text{H}_2\text{O}$	$Fd\bar{3}m$	FAU	36	7,4	
	Тип Z K-5 (синт.)	$\text{Na}_{30}[\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192}] \cdot 98\text{H}_2\text{O}$	$Im\bar{3}m$	ZK5		3,9	
	Тип L (синт.)	$\text{K}_9[\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$	$P6/mmm$	L	36	7,1	
	Тип P-L (синт.)	$\text{K}_{23}[\text{Al}_{33}\text{Si}_{26}\text{P}_{13}\text{O}_{144}] \cdot 42\text{H}_2\text{O}$	$P6/mmc$	L	36	7,1	
5	Натроліт	$\text{Na}_{16}[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$Fdd2$	NAT	1	2,6 x 3,9	+
(4-1)	Сколецит	$\text{Ca}_8[\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$Cc$	NAT	3a	2,6 x 3,9	
$\text{T}_5\text{O}_1$	Мезоліт	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}[\text{Al}_{48}\text{Si}_{72}\text{O}_{240}] \cdot 64\text{H}_2\text{O}$	$Fdd2$	NAT	3a	2,6 x 3,9	+
	Томсоніт	$\text{Na}_4\text{Ca}_8[\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$Pnna$	THO	2	2,6 x 3,9	+
	Ганардіт	$\text{Na}_4\text{Ca}_2[\text{Al}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	$Pbmn$	THO	2	2,6 x 3,9	
		$\text{Ba}_2[\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$P2_12_12$	EDI	2	3,1 x 4,1	
6	Морденіт	$\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$Cmcm$	MOR	36	6,7 x 7,0	+
(5-1)	Дайкардіт	$\text{Na}_5[\text{Al}_5\text{Si}_{19}\text{O}_{48}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$C2/m$	DAC		3,7 x 6,7	
$\text{T}_8\text{O}_1$	Фер"єрит	$\text{Na}_{1,5}\text{Mg}_2[\text{Al}_{5,5}\text{Si}_{30,5}\text{O}_{72}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	$Immm$	FER		4,3 x 5,5	
	Епістильбіт	$\text{Ca}_3[\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$C2/m$	EPI	2	3,2 x 5,3	
	Бікітайт	$\text{Li}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$P2_1$	BIK	3a	3,2 x 4,9	
	ZS M-5 (синт.)	$\text{Na}_3[\text{Al}_3\text{Si}_{93}\text{O}_{192}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	$Pnma$	MFI	36	5,4 x 5,6	
	Силікаліт (синт.)	$\text{SiO}_2$	$Pn12a$	MFI		5,2 x 5,8	
7	Гейлондин	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$C2/m$	HEU	1	4,4 x 7,2	+
(4-4-1)	Кліноптилоліт	$\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	$C2/m$	HEU	36	4,4 x 7,2	+
$\text{T}_{10}\text{O}_{20}$	Стильбіт	$\text{Na}_2\text{Ca}_4[\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}] \cdot 34\text{H}_2\text{O}$	$C2/m$	STI	1	4,1 x 6,2	+
	Стелерит	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 28\text{H}_2\text{O}$	$Fmmm$	STI	2	4,1 x 6,2	
	Барерит	$\text{Na}_6\text{CaK}[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}] \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	$Amma$	STI	1	4,1 x 6,2	
	Брюстерит	$(\text{Sr},\text{Ba},\text{Ca})_2[\text{Al}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{32}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$P2_1/m$	BRE	3a	2,3 x 5,0	

	<i>Кауліцит</i>	Ca[Al <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ]· 6H <sub>2</sub> O	-	-	1		

Таблиця 2 – Характеристика і хімічний склад природних цеолітів родовищ Закарпаття (Грабовенський І.І., Калачнюк Г.І., 1984)

Показник, хімічна сполука та елемент	Клиноптилоліт				Морденіт Лимчан- ський
	Сокирницький різних груп			Ганицький	
	А	Б	В		
1	2	3	4	5	6
<b>Дані хімічного аналізу, %</b>					
Вміст цеоліту в породі	71-85	59-62	60-65	60-80	80-90
Волога	4,56	4,7	3,17	4,64	6,27
Втрати при прожарюванні	7,46	7,58	5,63	6,58	7,5
SiO <sub>2</sub>	70,97	72,04	69,97	71,18	64,56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,10	12,35	14,33	12,79	12,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	0,68	1,24	0,52	0,95
FeO	0,21	0,34	0,36	0,70	0,83
TiO <sub>2</sub>	0,15	0,15	0,23	0,12	0,23
CaO	3,44	3,06	3,02	1,02	3,58
MgO	0,68	1,18	1,08	0,46	0,68
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,014	0,028	0,020	0,036	0,070
K <sub>2</sub> O	2,64	2,09	2,92	1,52	2,03
Na <sub>2</sub> O	0,39	0,27	1,05	4,46	0,94
<b>Дані спектрального аналізу, мг/100 г</b>					
F	0,025	0,025	0,025	Не визначено	
As	0,0015	0,0015	0,0015		
Sr	0,01	0,01	0,01		
Ba	50	30	30	50	25
Be	0,10	0,15	0,15	0,20	0,10
Ga	0,50	1	0,50	1	0,50
Yb	0,10	0,10	0,10	0,15	0,10
Y	1	1	1	1,5	1
Cd	5	5	5	Не визнач.	1
Co	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10
La	<0,10	<0,10	<0,10	10	10
As	0	0	0	0	0
Ni	0	0,1	0,1	0	0,25
Nb	<1	<1	<1	1,5	2
Sn	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Hg	<1	<1	<1	Не визнач.	Не визнач.
Rb	15,9	14,2	1,5	Не визнач.	Не визнач.
Ag	0	0	0	0,1	0
Pb	1	0	1	1	0,63
Sc	0,2	0,2	0,5	0,7	0,3
Sr	15	<10	<10	20	<10
Cr	0	1	1	0	0
Cs	0,7	0,9	0,5	Не визнач.	Не визнач.
Ce	<10	<10	<10	<10	<10

Zr	2	2	2	5	3
Дані атомно-абсорбційної спектральної фотометрії, мг/кг					
Cu	4,47	Не визначено		2,57	4,77
Mn	483,69			259,41	307
Zn	28,92			9,77	21,54

## Класифікація та діагностика цеолітів

Відомо більше 30 видів природних цеолітів.

Цеоліти розрізняють за такими ознаками:

- виразною топологічною відмінністю каркасу (ломонтит) ;
- за хімічним складом (натроліт, мезоліт, сколецит);
- відмінністю в симетрії ( просторових групах) та порядку-безпорядку.

Цеоліти із виразною спільною структурою можуть утворювати серії, в межах яких мінерали відрізняються типом катіонів у різних позиціях каналів на камер (наприклад, серія шабазиту).

Класифікація природних цеолітів [28] здійснюється також за такими співвідношеннями Al/Si:

- Низькокремнієві Al:Si = 1:1 – 1:1.5
- Середньокремнієві Al:Si = 1:2
- Висококремнієві Al:Si = 1:3 – 1:5

**Низькокремнієві цеоліти** характеризуються домінуючим ланцюжковим мотивом каркаса (рис. 1). Найрозповсюдженішими з них є натроліт та томсоніт.

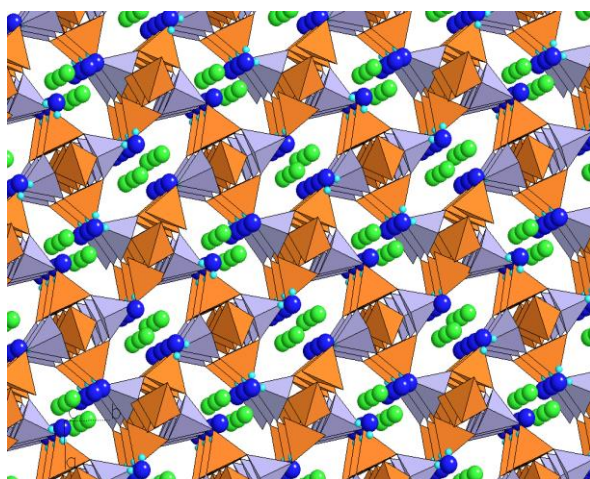


Рисунок 1 – Каркасна структура натроліту ( $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) : алюмокремнекисневі тетраедри -жовті, атоми натрію - сині, молекули води – зелені [29]

**Натроліт** -  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Утворює стовпчасти кристали тетрагональної та ромбічної сингонії. Характерні тонкоголчасті сфероліти (рис. 2). Типовий мінерал змін нефелінових сієнітів. Виповнює мигдалини в ефузивах, цементує туфи.



Рисунок 2 – Сфероліти натроліту

**Томсоніт** -  $\text{Ca}_2 \text{Na}[\text{Al}_5\text{Si}_5\text{O}_{20}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Спостерігається у вигляді груботичкуватих кристалів ромбічної сингонії, утворює сфероліти.

**Середньокремнієві цеоліти.** Структуру їх можна розглядати як каркас, близький до ізометричної форми (рис. 3). Найбільш відомими з них є анальцим, вайракіт, шабазит, ломонтит, філіпсит, гермотом.

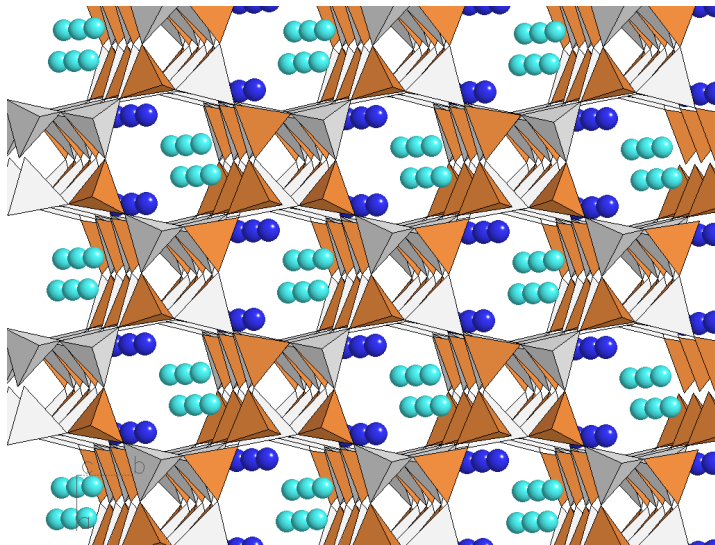


Рисунок 3 - Ізометрично-каркасна структура анальциму [5]

**Анальцим** -  $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Сингонія від кубічної до триклинної. Анальцим об'єднує широкий інтервал структур із різними просторовими групами симетрії в залежності від впорядкованості каркаса, що пов'язані трансформаційними переходами. Зміна співвідношення Si/Al в анальциму коливається від 1,5 до 3,0, залежно від активності кремнезему в середовищі мінералоутворення. Утворює тетрагонт-ріоктаедричні кристали, зернисті маси (рис. 4). За походженням магматичний або гідротермальний у вулканічних зонах, рідко діагенетичний.

**Шабазит** -  $\text{Ca}_{0,5}, \text{Na}, \text{K}_4[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Утворює ромбоєдричні, близькі до кубічних кристали, двійники проростання, дрібнозернисті агрегати. Характерна спайність у декількох напрямках. Мінерал мігдалин в ефузівах.

**Ломонтит** -  $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Збагачений на Na, K, губить до чотирьох молекул води при низькій вологості і кімнатній температурі. Утворює призматичні, голчасті кристали, зернисті маси (рис. 5). Для ломонтиту властива самовільна дегідратація. Розсипається на порошок при кімнатній температурі.



Рисунок 4 – Анальцим

Рисунок 5 – Ломонтит



**Висококремнієві цеоліти** мають структуру із субшаруватими мотивами каркаса



(рис. 6). До цих цеолітів належить серія гейландиту-кліноптилоліту, а також морденіт, стильбіт та інші.

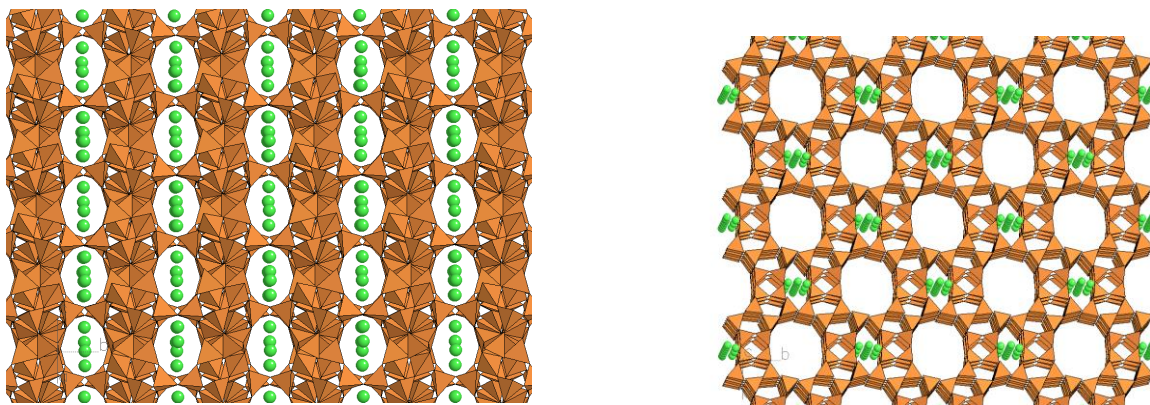


Рисунок 6 – Структури цеолітів: серії гейландиту-кліноптилоліту і морденіту [29]

**Гейландит** -  $(Ca_{0.5}, Sr_{0.5}, BaO_{0.5}, Mg_{0.5}, Na, K)_9 [Al_9 Si_{27} O_{72}] \cdot 24H_2O$ ;  $Si/Al < 4,0$ . Утворює пластинчасті клиноподібні кристали моноклінної сингонії (рис. 7). Для них типові скручення та розщеплення із лускуватою скульптурою. Характерним є перламутровий полиск. Гейландит - гідротермальний мінерал, знаходиться в пустотах змінених ефузивів і туфів.

**Морденіт** -  $(Na_2, Ca, K)_4 [Al_8 Si_{40} O_{96}] \cdot 28H_2O$ . Утворює голчасті розетки і вилоподібні виділення (рис. 8). Гідротермальний у вигляді прожилків і сферолітів у ефузивах в асоціації із кальцитом та апофілітом.



Рисунок 7 – Гейландит



Рисунок 8 – Морденіт

**Стильбіт** -  $(Ca_{0.5}, Na, K)_9 [Al_9 Si_{27} O_{72}] \cdot 28H_2O$ .

Характеризується снопоподібними розщепленими кристалам, які утворюють паралельно-пластинчасті та паралельно-тичкуваті агрегати (рис. 9). Гідротермальний у вигляді мигдалин і прожилків у ефузивах.

**Кліноптилоліт** -  $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}_{0.5}, \text{Sr}_{0.5}, \text{Ba}_{0.5}, \text{Mg}_{0.5})_6[\text{Al}_9\text{Si}_{30}\text{O}_{72}] \bullet 20\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Si}/\text{Al} \geq 4,0$ .  
Утворює мікрзернисті суцільні маси (рис. 10). За походженням гідротермальний, осадовий, широко розвинутий у складі вулканічних туфів.



Рисунок 9 – Стилбїт



Рисунок 10 – Кліноптилоліт