

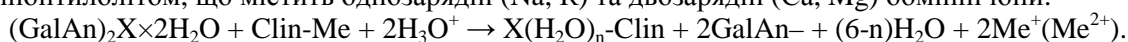
УДК 544.723:544.332

Мільович С.С., к.х.н., доц.; Фізер М.М., к.х.н., доц.; Стерчо І.П., к.х.н., доц.;  
Вертелецький Р.С., маг.

## СОРБЦІЯ ІОНІВ ДЕЯКИХ МЕТАЛІВ НА КЛИНОПТИЛОЛІТІ У ПРИСУТНОСТІ ГАЛОВОЇ КИСЛОТИ

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна, 46; 88000,  
м. Ужгород, Україна; e-mail: [stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua](mailto:stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua)

Розраховано зміни енергії Гіббса (метод РВЕ/3 $\zeta$ , програмний комплекс ПРИРОДА) для реакції між комплексами іонів купруму, кадмію та свинцю з галовою кислотою та клиноптилолітом, що містить однозарядні (Na, K) та двозарядні (Ca, Mg) обмінні іони:



Показано термодинамічну можливість самовільного протікання іонного обміну між комплексами іонів важких металів ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) з галовою кислотою та обмінними іонами клиноптилоліту, що свідчить про можливість вилучення зазначених іонів з ґрунтів, при їх координації по поліфенольним групам. Досліджено можливість значного зниження вмісту іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  як при відсутності галової кислоти, так і при її наявності у розчині (вихідна концентрація іонів металу 2 ммоль/л, відношення  $\text{Me}^{2+}$  : галова кислота рівне 1:0, 1:1, 1:2). Виявлено, що натрієва форма клиноптилоліту має кращі сорбційні властивості та дозволяє вилучити на 22% більше іонів купруму, у порівнянні з природним клиноптилолітом Сокирницького родовища. Запропоновано 2 механізми зниження концентрації важких металів у ґрунті.

**Ключові слова:** клиноптилоліт; сорбція; важкі метали; квантово-хімічні розрахунки; галова кислота.

Ґрунт відображає рівень багаторічного антропогенного впливу на довкілля загалом. Забруднення ґрунтів важкими металами призводить до утворення кислої або лужної реакції ґрунтового середовища, до зміни щільності, пористості, розвитку ерозії, тощо.

На відміну від інших середовищ, у ґрунтах немає можливості їхнього швидкого очищення. Хімічні забруднювачі можуть зберігатися в ньому значний проміжок часу і, включаючись до екологічних ланцюгів, зумовлювати тривалу дію токсикантів.

Важкі метали є небезпечними токсикантами для довкілля. Потрапляючи в ґрунт та водні об'єкти з різних джерел їх вміст може збільшуватися в ньому до небезпечних рівнів і негативно впливати на ґрунтову біоту, сільськогосподарські культури, тварин, тощо. По трофічних ланцюгах важкі метали можуть потрапити до організму людини і становити загрозу її здоров'ю [1, 2].

Очистка вод та ґрунтів може проводитися різними методами, одним з

найпростіших і найдешевших серед них є іонний обмін [1, 3]. Природні цеоліти, зарекомендували себе як добрі і недорогі іонообмінники. Використання цеолітів є взагалі різноплановим, про що свідчить і постійне зростання виробництва у світі. Так, у 2017 році виробництво цеолітів у світі складало 1.1 млн. тон [4]. Крім добрих іонообмінних властивостей до переваг природних цеолітів можна віднести їх стійкість, нетоксичність і низьку вартість [3, 5].

Із поміж відомих цеолітових мінералів (більше 40) великі запаси та необхідні для промислового використання властивості мають лише шість: клиноптилоліт, морденіт, еріоніт, шабазит, фар'єрит та філіпсит [3, 5].

У Закарпатському цеолітоносному районі, який належав до найбільших родовищ цеолітів у Європі, розповсюджені клиноптилоліт та морденіт. Родовища розташовані в Сокирниці та Липчі, і вміст у породі клиноптилоліту становить 60-90% [3].

Важкі метали у водах і ґрунтах можуть знаходитися як у вільному, так і у зв'язаному

стані. Комплексоутворення один з факторів, що суттєво впливає на рухливість та розподіл важких металів у об'єктах довкілля. У ґрунтах та природних водах, завжди присутні гумінові й фульвокислоти, здатні утворювати комплекси з іонами важких металів [6-8].

Метою роботи було здійснити розрахунки деяких термодинамічних характеристик процесів дезактивації ґрунтів за допомогою клиноптилоліту, дослідити вплив наявності галової кислоти на сорбцію іонів важких металів Cu (II), Cd (II), Pb(II). Оскільки згідно з дослідженнями, галова кислота має у складі поліфенольні групи, які входять до складу гумінових та фульвокислот [9, 10].

### Методика експерименту

Для одержання сорбентів використовували цеолітовий туф Сокирницького родовища. Відбирали зразки, що мають однотонне голубе забарвлення, вміст клиноптилоліту у яких  $\approx 80\%$ .

Для одержання вихідного матеріалу для подальших досліджень, клиноптилоліт подрібнювали, просіювали, відмивали водою від пилу та висушували до повітряно-сухого стану (Clin-0). Розмір зерен сорбенту складав 2-3 мм.

Для одержання натрієвої форми, (Clin-Na) цеолітовий туф обробляли 1М розчином NaCl, згідно методики наведеної в [11].

Вміст іонів металів у розчинах визначали методом комплексонометричного титрування. Як індикатори використовували

мурексид для Cu(II), еріохром чорний Т для Pb(II) таксиленоловий оранжевий для Cd(II) [12].

Розчини одержували розчиненням нітратів відповідних металів. Початковий вміст  $Me^{2+}$  у розчинах складав 2 ммоль/л. Молярні співвідношення концентрацій  $Me^{2+}$  : галова кислота складала 1 : 0, 1 : 1 та 1 : 2.

Процес сорбції проводили у статичних умовах. Співвідношення сорбент : сорбат складало 1:20. Час контактування сорбенту з розчином від 5 хв до 24 години. Після контакту розчин декантували і проводили визначення залишкового вмісту металу у декантаті.

Фрагмент цеоліту (рис. 1) з атомом алюмінію в положенні T1, був змодельований на основі клиноптилоліту [13]. В якості проти-катиону було використано одна-та двозарядні катіони. Для врахування гідратації додано три молекули води.

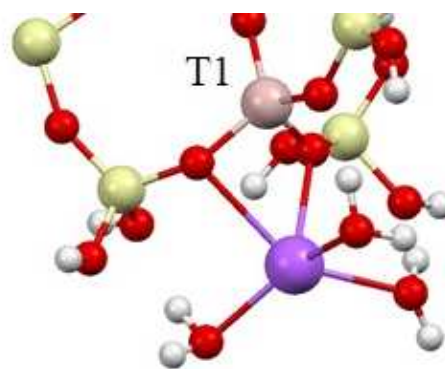


Рис. 1. Модельний фрагмент клиноптилоліту з катионом натрію.

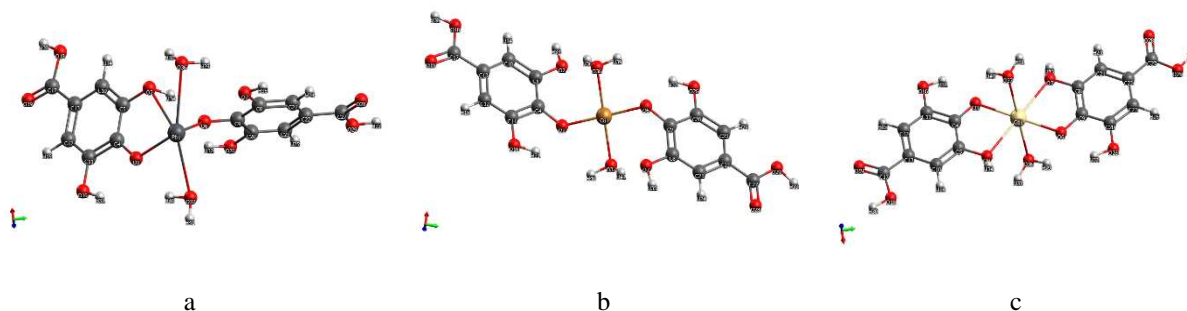


Рис. 2. Вихідні структури галатів, Me = Pb (a), Cu (b), Cd c).

Оптимізацію геометрії комплексів та розрахунок зміни енергії Гіббса проводили з використанням методу PBE/3 $\zeta$  level [14]. Для цього використано програмний комплекс ПРИРОДА [15, 16]. Енергію сольватації

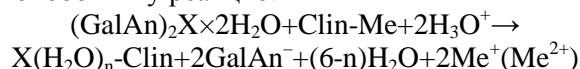
розраховували по моделі Ланжевена [17], а часткові заряди – методом Маліккена [18]. Візуалізація проведена за допомогою Jmol [19].

Для квантово-хімічних розрахунків, співвідношення металу до аніону у досліджених галатах (Cu, Cd, Pb) було прийнято рівним 1 : 2. Оптимізовані структури галатів вихідні структури представлені на рис. 2.

Максимальні розміри вікон каналів природних цеолітів є меншим за розміри повністю гідратованих іонів  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  металів [20, 21]. Проте, розміри негідратованих іонів є меншими, ніж розміри вікон клиноптилоліту, тобто іони можуть проникати у внутрішньоканальний простір.

### Одержані результати та їх обговорення

Після проведення повної оптимізації структури галатів відповідних металів та фрагменту клиноптилоліту з атомом алюмінію в положенні T1 та різними обмінними катіонами, було розглянуто іонообмінну реакцію:



Clin – фрагмент клиноптилоліту;

GalAn – аніон галової кислоти (галат);

Me – Cd, Cu чи Pb;

X – обмінний катіон;

$n = 2$ .

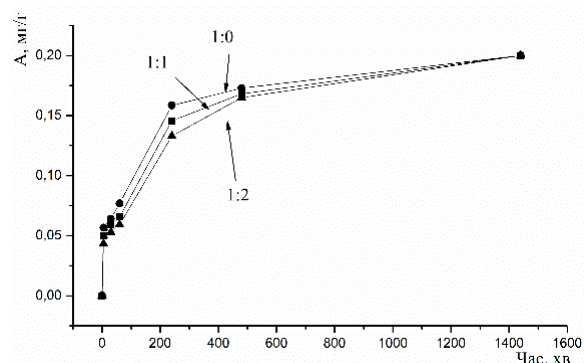
Як видно з табл. 1, реакція обміну між галатами металів та обмінними іонами клиноптилоліту може протікати самовільно для всіх металів ( $\Delta G < 0$ ), крім того вона можлива як при однозарядних обмінних іонах, так і при двозарядних. Тобто реакція обміну протікає самовільно незалежно від типу обмінного іону клиноптилоліту, оскільки обмінними іонами у клиноптилоліті можуть бути тільки іони Na, K, Ca, Mg. Слід відзначити, що у випадку двозарядних обмінних іонів чисельне значення зміни енергії Гіббса для досліджуваної обмінної реакції є на порядок більшим порівняно з однозарядними.

Негативне значення зміни енергії Гіббса показує термодинамічну можливість протікання аналогічної іонообмінної реакції між комплексами іонів важких металів з гуміновими та фульвокислотами і цеолітом при внесенні клиноптилоліту у ґрунт. Таку ж можливість було показано раніше для саліцилатів металів [11].

Результати дослідження сорбції іонів купруму на природному клиноптилоліті та його натрієвій формі приведені на рис. 3. та рис. 4.

**Таблиця 1.** Зміна енергії Гіббса для реакції з різними обмінними іонами

Іон $\text{Me}^{2+}$	$\Delta G$ , ккал/моль			
	Обмінний іон Na	Обмінний іон K	Обмінний іон Ca	Обмінний іон Mg
$\text{Cd}^{2+}$	-21.33	-22.19	-164.09	-169.68
$\text{Cu}^{2+}$	-26.72	-27.58	-169.48	-175.07
$\text{Pb}^{2+}$	-21.87	-22.72	-164.63	-170.22



**Рис. 3.** Кінетика сорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  при контакті з клиноптилолітом Clin-0.

Результати досліджень сорбції (рис. 3) на природному клиноптилоліті та його натрієвій формі (рис. 4) свідчать про можливість сорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  навіть при співвідношенні  $\text{Cu}^{2+}$  : галова кислота рівному 1:2. Наявність галової кислоти в розчині призводить до зниження величини сорбції при невеликому часі контактування. Вплив наявності галової кислоти нівелюється при збільшенні часу контактування. Величина сорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  при часі контактування 24 години є майже однаковою як при наявності галової кислоти, так і при її відсутності.

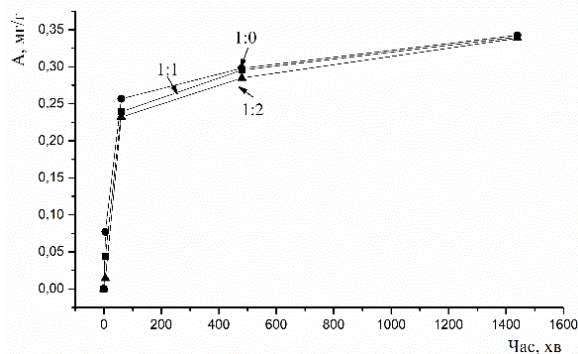


Рис. 4. Кінетика сорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  при контактi з клиноптилолітом Clin-Na.

У період швидкої сорбції (до однієї години) наявність галової кислоти більш суттєво впливає на величину сорбції.

При великому часі контактування (24 години) наявність галової кислоти майже не впливає на величину сорбції, і вона складає в умовах проведення досліду для клиноптилоліту Clin-Na біля 0.25 мг/г сорбенту, що майже в 1.5 рази перевищує аналогічний показник для природного клиноптилоліту Clin-0.

Відсутність чіткого насичення на кінетичній кривій свідчить про можливість подальшої сорбції іонів купруму.

Наявність галової кислоти хоч і має більший вплив на сорбцію іонів кадмію, у порівнянні з іонами купруму, але цей вплив є дуже незначним. Так, навіть при часі контактування 24 години величина сорбції іонів  $\text{Cd}^{2+}$  із водного розчину складає 0.35 мг/г сорбенту, а при наявності галової кислоти в кількості 1:2 – 0.32 мг/г сорбенту (рис. 5).

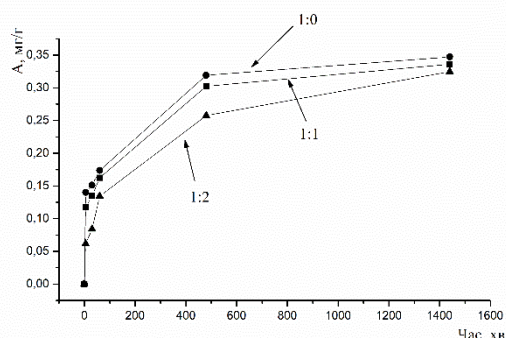


Рис. 5. Кінетика сорбції іонів  $\text{Cd}^{2+}$  при контактi з клиноптилолітом Clin-0.

Слід відзначити, вплив галової кислоти на сорбцію як купруму, так і кадмію є набагато меншим порівняно із саліциловою кислотою [11], і для іонів  $\text{Cd}^{2+}$  при часі контактування 24 години зниження сорбції при наявності галової кислоти в кількості 1:2 складає всього 6 %.

Для іонів п्लомбуму (рис. 6), як і для іонів кадмію, наявність у розчині галової кислоти впливає на величину сорбції тільки в період швидкої сорбції. Зі збільшенням часу контактування цей вплив нівелюється, і при часі контактування рівному 24 години різниця між величинами сорбції іонів  $\text{Pb}^{2+}$  при наявності галової кислоти в кількості  $\text{Pb}^{2+}$  : галова кислота рівному 1:2 складає близько 4%.

Аналізуючи кількість вилученого металу (табл. 2) можна зазначити, що в умовах експерименту, найбільше вилучення на природному необробленому клиноптилоліті досягається для іонів п्लомбуму і складає 97 %.

Найменшу кількість серед досліджуваних іонів вдається вилучити іонів купруму. Так, при вмісті галової кислоти у співвідношенні  $\text{Cu}^{2+}$ : галова кислота рівному 1:2 вдається вилучити 56% від початкового вмісту купруму. Для п्लомбуму цей показник складає 93%, а для кадмію – 72%.

Поясненням того, що вилучення купруму при наявності галової кислоти проходить найгірше, є стійкість комплексів металів згідно з рядами Ірвінга-Вільямса [22].

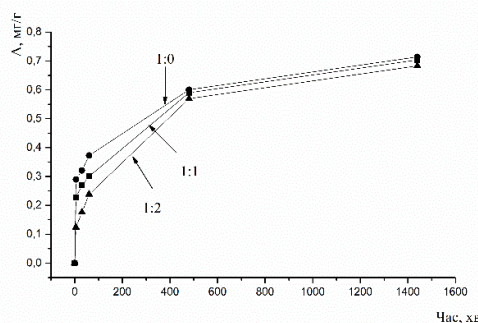


Рис. 6. Кінетика сорбції іонів  $\text{Pb}^{2+}$  при контактi з клиноптилолітом Clin-0.

**Таблиця 2.** Частка вилученого металу при сорбції на природному клиноптилоліті Clin-0

Час, хв	Cu <sup>2+</sup>			Pb <sup>2+</sup>			Cd <sup>2+</sup>		
	1:0	1:1	1:2	1:0	1:1	1:2	1:0	1:1	1:2
5	0.09	0.08	0.06	0.39	0.31	0.17	0.31	0.26	0.14
30	0.36	0.32	0.29	0.44	0.37	0.24	0.34	0.30	0.19
60	0.41	0.38	0.35	0.51	0.41	0.32	0.39	0.36	0.30
480	0.48	0.45	0.43	0.82	0.81	0.77	0.71	0.68	0.58
1440	0.59	0.58	0.56	0.97	0.96	0.93	0.78	0.75	0.72

Так, комплекси купруму є стійкішими за комплекси кадмію, а комплекси плумбуму (із досліджуваних металів) мають найменшу здатність до комплексоутворення.

Переведення клиноптилоліту в натрієву форму призводить до покращення сорбційних властивостей (табл. 3).

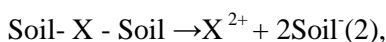
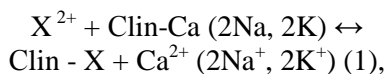
**Таблиця 3.** Частка вилученого купруму при сорбції на природному клиноптилоліті Clin-0 та його модифікованій формі Clin-Na

Час, хв	Clin-0			Clin-Na		
	1:0	1:1	1:2	1:0	1:1	1:2
5	0.09	0.08	0.06	0.11	0.10	0.08
30	0.36	0.32	0.29	0.38	0.33	0.26
60	0.41	0.38	0.35	0.48	0.44	0.41
480	0.48	0.45	0.43	0.58	0.56	0.54
1440	0.59	0.58	0.56	0.82	0.80	0.78

Так, на натрієвій формі клиноптилоліту при відсутності галової кислоти вдається вилучити з розчину 82% іонів Cu<sup>2+</sup>, тоді як на необробленому клиноптилоліті цей показник складає 59%. Загалом на клиноптилоліті Clin-Na вдається вилучити на 21-22% більше іонів купруму, ніж на клиноптилоліті Clin-0.

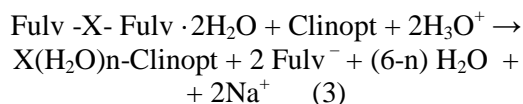
Враховуючи, що реакція іонного обміну між іонами важких металів та обмінними іонами клиноптилоліту також протікає самовільно [23], можна припустити: зниження концентрації важких металів у ґрунті може відбуватися за двома механізмами.

Перший [24], іонообмінна сорбція іону Me<sup>2+</sup> з порового розчину ґрунту (1), що призводить до заміщення рівноваги (2) у праву сторону:



де X – іон Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>; Soil – негативно заряджена частина ґрунту, що містить функціональні групи (наприклад гумінова чи фульвокислота) та зв'язана з важким металом X.

Другим механізмом є прямий обмін між комплексом металу з гуміновою чи фульвокислотою та обмінними іонами клиноптилоліту по реакції (3).



де X – іон Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>;

Fulv<sup>-</sup> – аніон гумінової чи фульвокислоти;  
n=2.

## Висновки

Визначено зміни енергії Гіббса для іонообмінної реакції між комплексами іонів купруму, кадмію та плумбуму з галовою кислотою та клиноптилолітом, що містить однозарядні (Na, K) та двозарядні (Ca, Mg) обмінні іони, чим доведено термодинамічну можливість самовільного протікання обмінної реакції між комплексом іонів важких (Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) із галовою кислотою та обмінними іонами клиноптилоліту, що свідчить про можливість вилучення зазначених іонів із ґрунтів. Показано можливість зниження початкового вмісту іонів купруму, кадмію, плумбуму та нівелювання впливу наявності галової кислоти при значному часі контактування клиноптилоліт – розчин. Запропоновано можливі механізми іонообмінних реакцій, що відбуваються при внесенні клиноптилоліту у ґрунт.

## Список використаних джерел

1. Шикун М.К., Гнатенко О.Ф., Петренко Л.Р., Капштик М.В. Охорона ґрунтів: навч. посібник. Київ: Знання, 2001. С. 398.
2. Гомонай В.І., Мільович С.С. Медична хімія. Вінниця: Нова книга, 2016. С. 672.
3. Мільович С.С. Клиноптилоліт Сокирницького родовища: модифікація, властивості, оптимізація параметрів, практичне використання: Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01, УжНУ. Ужгород, 2020.
4. Gatta G.D., Lotti P. Systematics, crystal structures, and occurrences of zeolites. *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*. 2019, 64, 1–25.
5. Брек Д. Цеолитные молекулярные сита. Москва: Мир, 1976. С. 781.
6. G. Quan, J. Yan. Binding constants of lead by humic and fulvic acids studied by anodic stripping square wave voltammetry. *Russ. J. Electrochem.* 2010, 46, 90e94. Doi: 10.1134/S1023193510010118.
7. S. Zhou, S. Chen, Y. Yuan, Q. Lu. Influence of humic acid complexation with metal ions on extracellular electron transfer activity. *Sci. Rep.* 2015, 5, 17067. Doi: 10.1038/srep17067.
8. Milyovich S., Fizer M., Sidey V., Fizer O. A DFT study of fulvic acid binding with bivalent metals: Cd, Cu, Mg, Ni, Pb, Zn. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2021, 102, 107800. Doi: 10.1016/j.jmgm.2020.107800.
9. Saar R.A., Weber J.H. Comparison of spectrofluorometry and ion-selective electrode potentiometry for determination of complexes between fulvic acid and heavy metal ions. *Analit. Chem.* 1980, 52, 2095–2100.
10. Klukakova M. Comparative Study of Binding Behaviour of Cu(II) with Humic Acid and Simple Organic Compounds by Ultrasound Spectrometry. *The Open Coll. Sci. J.* 2012, 5, 5–12. Doi: 10.2174/1876530001205010005.
11. Мільович С.С., Гомонай В.І., Фізер М.М. Сідей В.І. Іонообмінна сорбція іонів деяких металів на клиноптилоліті з водних розчинів та ґрунтів. Теоретичні розрахунки та експериментальні дослідження *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2019, 43(1), 94–69. Doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.94-99.
12. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. Москва: Химия, 1970. С. 360.
13. Ruiz-Salvador A.R., Gomez A., D. W. Lewis, Richard C., Catlow A., Rodriguez-Albelo L.M., Montero L., Rodriguez-Fuentes G. Clinoptilolite-heulandite polymorphism: structural features from computer simulation. *Chem. Phys.* 2000, 2, 1803–1813.
14. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868.
15. Laikov D.N., Ustynyuk A. Yu, PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russ. Chem. Bull.* 2004, 54, 820–826.
16. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.* 1997, 281, 151–156.
17. Florian J., Warshel A. Calculations of hydration entropies of hydrophobic, polar, and ionic solutes in the framework of the Langevin dipoles solvation model. *J. Phys. Chem.* 1999, 103, 10282–10288.
18. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAOMO molecular wave functions. *J. Chem. Phys.* 1995, 23, 1833–1840.
19. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.jmol.org/>.
20. Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Крысенко Д.А. Равновесия и теплоты обмена ионов щелочно-земельных металлов на Na-форме морденита. *Журнал физической химии*. 2010, 84(5), 978–984.
21. [Електронний ресурс]. Режим доступу: <http://www.iza-online.org>.
22. Скопенко В.В., Савранський Л.І. Координаційна хімія: підручник для студ. хім. спец. вузів. Київ: Либідь, 1997. С. 336.
23. Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Fizer M.M. Ion-exchange sorption of some metals on clinoptilolite. Theoretical calculations and experimental research. *XV Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application. Lviv, Ukraine*. 2016, P. 102.
24. Мільович С.С., Гомонай В.І., Кондріч О.І. Вплив клиноптилоліту на вміст Cd<sup>2+</sup> у ґрунтах та якість сільськогосподарської продукції. *Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія»*. 2013, 29, 67–70.

Стаття надійшла до редакції: 30.10.2022.

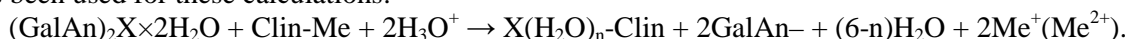
## SORPTION OF IONS OF SOME METAL ON CLINOPTILOLITE IN THE PRESENCE OF GALLIC ACID

Milyovich S.S., Fizer M.M., Stercho I.P., Verteletskiy R.S.

Uzhhorod National University, 88000 Uzhhorod, Pidhirna str. 46;

e-mail: stepan.milyovich@uzhnu.edu.ua

The Gibbs energy changes for the reaction between the copper, cadmium, and lead ions complexes with gallic acid and clinoptilolite containing single-charged (Na, K) and double-charged (Ca, Mg) exchange ions were calculated. The software PRIRODA with the PBE/3 $\zeta$  theoretical method has been used for these calculations:



The thermodynamic possibility of spontaneous ion exchange between complexes of heavy metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) with gallic acid and exchange ions of clinoptilolite was shown. This indicates the possibility of removal of these ions from the soil, with their coordination by polyphenols. The possibility of a significant decrease in the content of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , and  $\text{Pb}^{2+}$  ions was investigated both in the absence of gallic acid and in its presence in solution (initial concentration of metal ions of 2 mmol/l, the ratio of  $\text{Me}^{2+}$ : gallic acid is 1:0, 1:1, and 1:2). It has been found that the sodium form of clinoptilolite influences the growth of sorption properties of clinoptilolite, allowing to exclude 22% more copper ions, compared to the natural clinoptilolite of Sokyrnytsya deposit. Two mechanisms for reducing the concentration of heavy metals in soil have been proposed.

**Keywords:** clinoptilolite; sorption; heavy metal; quantum-chemical calculations; gallic acid.

### References

1. Shykula M.K., Hnatenko O.F., Petrenko L.R., Kapshtyk M.V. Okhorona hruntiv: navch. posibnyk. Kyiv: Znannia, 2001. S. 398 (in Ukr.).
2. Homonai V.I., Milovych S.S. Medychna khimiia. Vinnytsia: Nova knyha, 2016. S. 672 (in Ukr.).
3. Milovych S.S. Klynoptylolit Sokyrnytskoho rodovyshcha: modyfikatsiia, vlastyvoli, optymizatsiia parametriv, praktychne vykorystannia: Avtoref. dys. ... kand. khim. nauk: 02.00.01, UzhNU. Uzhhorod, 2020 (in Ukr.).
4. Gatta G.D., Lotti P. Systematics, crystal structures, and occurrences of zeolites. *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials*. 2019, 64, 1–25.
5. Brek D. Tseolitnie molekulyarnie sita. Moskva: Mir, 1976. S. 781 (in Russ.).
6. G. Quan, J. Yan. Binding constants of lead by humic and fulvic acids studied by anodic stripping square wave voltammetry. *Russ. J. Electrochem.* 2010, 46, 90e94. Doi: 10.1134/S1023193510010118.
7. S. Zhou, S. Chen, Y. Yuan, Q. Lu. Influence of humic acid complexation with metal ions on extracellular electron transfer activity. *Sci. Rep.* 2015, 5, 17067. Doi: 10.1038/srep17067.
8. Milyovich S., Fizer M., Sidey V., Fizer O. A DFT study of fulvic acid binding with bivalent metals: Cd, Cu, Mg, Ni, Pb, Zn. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2021, 102, 107800. Doi: 10.1016/j.jmglm.2020.107800.
9. Saar R.A., Weber J.H. Comparison of spectrofluorometry and ion-selective electrode potentiometry for determination of complexes between fulvic acid and heavy metal ions. *Analit. Chem.* 1980, 52, 2095–2100.
10. Klukakova M. Comparative Study of Binding Behaviour of Cu(II) with Humic Acid and Simple Organic Compounds by Ultrasound Spectrometry. *The Open Coll. Sci. J.* 2012, 5, 5–12. Doi: 10.2174/1876530001205010005.
11. Milovych S.S., Homonai V.I., Fizer M.M. Sidei V.I. Ionoobminna sorbtsiia ioniv deiakykh metaliv na klynoptyloliti z vodnykh rozchyniv ta gruntiv. Teoretychni rozrakhunky ta eksperymentalni doslidzhennia *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Serii «Khimii»*. 2019, 43(1), 94–69. Doi: 10.24144/2414-0260.2019.1.94-99 (in Ukr.).
12. Shvartsenbakh G., Flashka G. Komplekso-nometricheskoe titrovaniye. Moskva: Khimiya, 1970. S. 360 (in Russ.).
13. Ruiz-Salvador A.R., Gomez A., D. W. Lewis, Richard C., Catlow A., Rodriguez-Albelo L.M., Montero L., Rodriguez-Fuentes G. Clinoptilolite-heulandite polymorphism: structural features from computer simulation. *Chem. Phys.* 2000, 2, 1803–1813.

14. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868.
15. Laikov D.N., Ustynyuk A. Yu, PRIRODA-04: a quantum-chemical program suite. New possibilities in the study of molecular systems with the application of parallel computing. *Russ. Chem. Bull.* 2004, 54, 820–826.
16. Laikov D.N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets. *Chem. Phys. Lett.* 1997, 281, 151–156.
17. Florian J., Warshel A. Calculations of hydration entropies of hydrophobic, polar, and ionic solutes in the framework of the Langevin dipoles solvation model. *J. Phys. Chem.* 1999, 103, 10282–10288.
18. Mulliken R.S. Electronic population analysis on LCAOMO molecular wave functions. *J. Chem. Phys.* 1995, 23, 1833–1840.
19. Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. [Elektronnyi resurs]. Rezhym dostupu: <http://www.jmol.org/>.
20. Tarasevich Yu.I., Polyakov V.E., Krisenko D.A. Ravnovesiya i teploti obmena ionnov shchelochno - zemelnikh metallov na Na-forme mordenita. *Zhurnal fizicheskoi khimii.* 2010, 84(5), 978–984 (in Russ.).
21. [Elektronnyi resurs]. Rezhym dostupu: <http://www.iza-online.org>.
22. Skopenko V.V., Savranskyi L.I. Koordynatsiina khimii: pidruchnyk dlia stud. khim. spets. vuziv. Kyiv: *Lybid*, 1997. S. 336 (in Ukr.).
23. Milyovich S.S., Gomonaj V.I., Fizer M.M. Ion-exchange sorption of some metals on clinoptilolite. Theoretical calculations and experimental research. *XV Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Application. Lviv, Ukraine.* 2016, P. 102.
24. Milovych S.S., Homonai V.I., Kondrych O.I. Vplyv klynoptylolitu na vmist  $\text{Sd}^{2+}$  u gruntakh ta yakist silskohospodarskoi produktsii. *Nauk. visnyk Uzhhorodskoho un-tu. Seriiia «Khimiia».* 2013, 29, 67–70 (in Ukr.).