

ORIGINAL ARTICLE

Use of asid-activated saponites as natural sorbents

I.V. Kalinin¹, V.A. Bogatyrenko¹, V.A. Nesterovskiy²

¹National Pedagogical Dragomanov University
9, Pirogova Str., Kyiv, 01601, Ukraine
E-mail: kalininihor@gmail.com

²Taras Shevchenko National University of Kyiv
64/13, Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine

Received: 26.02.2018. Accepted: 04.04.2018

The composition, structure, and adsorption properties of natural saponites from the smectite deposit of the Khmelnytsky region have been studied. It is shown that saponites are "environmentally friendly" clays containing biologically active microelements as isomorphic impurities. It was established that acid activation increases the content of acid surface centers and the adsorption activity of saponites. Based on the study conducted by the authors, it is proposed to use natural saponites not only as adsorbents and fodder additives, but also in medicine. As a result of our studies it was established that the use of natural raw materials - saponites of the Khmelnytsky layer - allows their "ecological purity" and rich mineral composition. After acid activation, such saponites have a sufficiently high content of surface acid sites, which causes their cationic activity. In general, this gives universality to saponites from the smectite group and opens up broad prospects for their use in medicine - as a substance for the manufacture of efferent drugs; veterinary medicine as a mineral supplement for animal feed; in agriculture as a "fertility stone"; as well as for the protection of the environment - the development of technologies for cleaning and disinfecting water of various degrees of pollution.

Key words: smectites; saponites; sedimentation; precipitation; drying, grinding; acid activation; sorption activity

Использование кислотно активированных сапонитов в качестве природных сорбентов

И.В. Калинин¹, В.А. Богатыренко¹, В.А. Нестеровский²

¹Национальный педагогический университет имени М.П. Драгоманова
ул. Пирогова, 9, Киев, 01601, Украина
E-mail: kalininihor@gmail.com

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64/13, Киев, 01601, Украина

Исследован состав, структура и адсорбционные свойства природных сапонитов, добытых в месторождении смектитов Хмельницкой области. Показано, что сапониты являются «экологически чистыми» глинами, содержащими в качестве изоморфных примесей биологически активные микроэлементы. Установлено, что кислотная активация увеличивает содержание кислотных центров поверхности и адсорбционную активность сапонитов. На основе проведенного исследования авторами предлагается использовать природные сапониты не только в качестве адсорбентов и кормовых добавок, но и в медицине. В результате проведенных нами исследований установлено, что использовать природное сырье – сапониты Хмельницкого месторождения – позволяет их «экологическая чистота» и богатый минеральный состав. После кислотной активации такие сапониты имеют достаточно высокое содержание поверхностных кислотных центров, что обуславливает их катионную активность. В целом, это придаёт сапонитам из группы смектитов универсальность и открывает широкие перспективы использования их в медицине – как субстанции для изготовления лекарственных препаратов эфферентного действия; ветеринарии как минеральной добавки в корм скоту; в сельском хозяйстве как «камень плодородия»; а также для охраны окружающей среды – разработки технологий очистки и обеззараживания воды различной степени загрязнения.

Ключевые слова: смектиты; сапониты; отмучивание; осаждение; высушивание; измельчение; кислотная активация; сорбционная активность

Введение

Исследования в направлении поиска эффективных и безопасных при применении средств детоксикации организма человека от токсикантов и профилактики их неблагоприятного биологического воздействия является одной из наиболее актуальных проблем современной биологической, медицинской, токсикологической науки (Zorpas, 2000; Zasekin, 2002; Vasylechko, 2003; Zakordonski, 2004).

К основным видам промышленных адсорбентов с заданной пористой структурой относят активированный уголь, кремнезем, активный алюминий оксид, цеолиты, пористое стекло, а также различные смешанные адсорбенты. Адсорбционные свойства проявляют также алюмосиликаты – глинистые минералы – смектиты, ресурсы которых в Украине составляют более 30 млн.т. (Gritsik, 1978; Polakov, 2011; Spivak, 2012; Ganzuk, 2009). С точки зрения биологического действия, смектиты обладают высокой специфической активностью в отношении кишечных вирусов разных таксономических групп, бактерий (сальмонеллы, шигеллы, энтеропатогенные кишечные палочки, холерный вибрион и другие) (Gulieva, 2014; Girin, 1995; Gyryn, 1999; Voiko, 2009). Они также избирательно связывают из водной среды и биологических жидкостей соли тяжелых металлов (америдий, стронций и др.) (Kobaiasi, 1979). Используя адсорбционные свойства смектитов для лечения острых диарей в последнее время выпускают фармпрепарат «Смекта» (Франция). В Украине еще не созданы лекарственные препараты эфферентного действия из триоктаэдрических смектитов, хотя известно их широкое использование в качестве кормовой добавки (Vlasov, 1992).

В конце XX века было обнаружено, что триоктаэдрические смектиты месторождения Ташки Хмельницкой области содержат уникальное природное сырье – триоктаэдрический смектит – сапонит (мыльный камень, от лат. "sapo" – мыло), область практического использования которого еще требует тщательного изучения. Сапонит имеет высокую катионную емкость и большой адсорбционный потенциал благодаря наличию в его составе монтмориллонитового комплекса, который наполовину представлен магниевой разновидностью железосодержащего минерала нонтронита, и других соединений. Для сапонитов, как и для всех представителей монтмориллонитовой группы глинистых минералов, характерна способность к набуханию, что, в свою очередь определяет их высокие связующие, катионообменные свойства и возможность их использования для очистки гидросферы от поллютантов разного генезиса (Spivak, 2009). Исследования последних лет свидетельствуют и о наличии у этих минералов каталитических свойств, в частности в процессах полимеризации пропилена, этилена и других олефинов на кислотных центрах их поверхности. В кристаллической структуре сапонита катионы алюминия частично или полностью изоморфно замещены катионами магния, поэтому теоретическая формула сапонита – $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2$. Однако, кроме катионов Al и Mg, имеется также достаточно большое содержание катионов железа. Трехслойные пакеты связаны обменными катионами Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и дополнительными молекулами воды.

Целью нашей работы был анализ возможности получения препаратов на основе природных смектитов, в частности сапонитов месторождения Ташки Хмельницкой области, основываясь на том, что применение глинистых минералов как адсорбентов, ионитов или катализаторов связано с необходимостью их предварительной активации и модифицирования.

Материалы и методы исследований

Среднее содержание химических элементов (Si, Al, Mg) сапонитов Ташковского месторождения колеблется в таких пределах (в составе оксидов, мас %): SiO_2 – 42,90-48,50; Al_2O_3 – 12,42-13,52; Fe_2O_3 – 8,81-13,30; FeO – 1,20-4,65; MgO – 8,20-10,91; H_2O – 4,70-8,47. Содержание оксидов CaO, Mn_2O_7 и TiO_2 составляет 1–2 %. В количестве 0,1–1 % присутствуют P_2O_5 , K_2O , CO_2 . Содержание Na_2O незначительно, однако изменяется в наиболее широких пределах: от 0,06 до 2,90 %.

Сапониты подвергали предварительной подготовке, которая включает такие этапы: отбор грубых примесей; отмучивание сырья в дистиллированной воде; осаждение; высушивание; измельчение. Подготовленные таким образом образцы далее активировали обработкой кислотой HCl различной концентрации. В группах образцов (в каждой группе было по 10 проб) природных (№ 1, 2) и дополнительно активированных кислотой (№ 3, 4) сапонитов аналитически определяли содержание отдельных химических элементов, минеральный состав (рентгено-флуоресцентный анализ), а также показатели адсорбции и емкость катионного обмена по адсорбции красителей – кислотному метиловому фиолетовому (МФ) и основному метиленовому голубому (МГ) (Parfyt, 1986).

Для оценки показателей адсорбции и емкости катионного обмена по красителю навеску природной глины массой 0,3 г высушивали, после чего вносили в коническую колбу емкостью 250 см³, доливали 25 см³ дистиллированной воды и кипятили 2-3 мин. Содержимое колбы с суспензией охлаждали холодной водой и доливали 1 см³ раствора сульфатной кислоты с молярной концентрацией 5 моль/дм³. Далее, продолжая перемешивать содержимое колбы взбалтыванием, проводили титрование раствором красителя, добавляя через каждые 20 с порцию раствора по 1 см³. После добавления порции красителя содержимое колбы интенсивно взбалтывали и тонкой стеклянной палочкой наносили каплю суспензии на фильтровальную бумагу «синяя лента» (или на хроматографическую бумагу). До тех пор, пока в суспензии отсутствует свободный краситель, на фильтре остается пятно окрашенных частиц. После того, как в суспензии появился избыток красителя – когда вокруг темного пятна на фильтре формировался ореол, – содержимое колбы перемешивали еще 2 мин и снова наносили каплю суспензии на бумагу. Если через 2 мин ореол красителя исчезал, то титрование продолжали. Титрование считали оконченным, если ореол красителя вокруг капли не исчезал после 2-х минут

перемешивания. Для точного определения показателя адсорбции проводили повторное определение, добавляя раствор красителя вблизи конечной точки титрования объемом по 0,5 см³. Показатели адсорбции красителей сорбентом (A , мг/г) вычисляли по формуле: $A = (C_m \cdot V) / m$, где C_m – массовая концентрация раствора красителя, 3 мг/см³; V – объем раствора красителя, который был израсходован на титрование, см³; m – масса навески сорбента, 0,3 г. Емкость катионного обмена сорбента ($E_{\text{екв}}$, ммоль/100 г сухого сорбента) рассчитывали по формулам: $E = [A/319,9] \cdot 100$ (для МБ), $E = [A/393,94] \cdot 100$ (для МФ), где A – показатель адсорбции, мг/г; 319,9 – молярная масса красителя метиленового голубого, г/моль; 393,94 – молярная масса красителя метилового фиолетового, г/моль; 100 – перерасчет на 100 г адсорбента.

Адсорбционную способность Fe^{3+} на образцах сапонитов определяли при таких условиях: сапонит висушивали при температуре 100°C на протяжении 3 часов. Брали несколько навесок сухого сапонита массой 1 г. Для проведения адсорбции образцы сапонита выдерживали в растворе хлорида железа (III) с молярной концентрацией 0,01 моль/л в течении 1 часа, после чего растворы фильтровали. Фильтраты дополнительно центрифугировали (10 мин при 2000 об/мин) для удаления коллоидной фракции смектита, и далее колориметрировали. Адсорбционную способность ионов Fe^{3+} определяли с помощью прибора КФК-3. Показатель адсорбции рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m},$$

где C_0 – начальная молярная концентрация раствора FeCl_3 ($C = 0,01$ моль/л); C – молярная концентрация раствора FeCl_3 в фильтрате, которая определялась по калибровочному графику (моль/л); V – объем раствора ферум(III) хлорида ($V = 50$ мл, $C = 0,01$ моль/л), который был использован для проведения адсорбционных исследований; m – масса навески смектита, $m = 1$ г.

Концентрацию ионов натрия, кальция, магния и алюминия измеряли методом атомно-абсорбционного анализа (Khavezov, 1983). Значение pH в растворе устанавливали с помощью универсальный прибора pH-метра MP 511.

Результаты и их обсуждение

По результатам рентгенофлуоресцентного анализа в минеральном составе исследуемых образцах сапонита (табл. 1) незначительно изменялось содержание Fe и примесных химических элементов (рубидий, стронций, церий, неодий), примесей токсических и радиоактивных металлов не обнаружено.

Таблица 1. Влияние кислотной активации на содержание примесных химических элементов в сапонитах

Группы образцов	Характеристика Образцов	Содержание элементов					
		Fe, %	Rb, г/т	Sr, г/т	Y, г/т	Zr, г/т	Nb, г/т
1	Минерал природный	11,11	12	41	21	66	4
2	Минерал очищенный	10,95	13	47	20	75	2
3	Минерал активированный 0,1 М HCl	10,82	15	47	22	82	2
4	Минерал активированный 0,15 М HCl	10,05	18	48	23	76	3

Различные способы кислотной активации сапонита ведут к незначительному уменьшению содержания железа в исследуемых образцах: природный минерал – 11,11 %, отмученный — 10,95 %, активированный кислотой HCl — 10,82 %, предварительно измельченный и активированный кислотой — 10,05 %.

При исследовании показателей эффективности сорбции образцов в отношении метиленового голубого (табл. 2, рис. 1) установлено, что наибольший показатель сорбции минерала, как по метиленовому голубому, так и по метилового фиолетовому характерный для природного образца, активированного кислотой HCl (группа образцов № 3). В процессе активации удалось достичь увеличения удельной сорбционной активности сапонита практически в 2 раза.

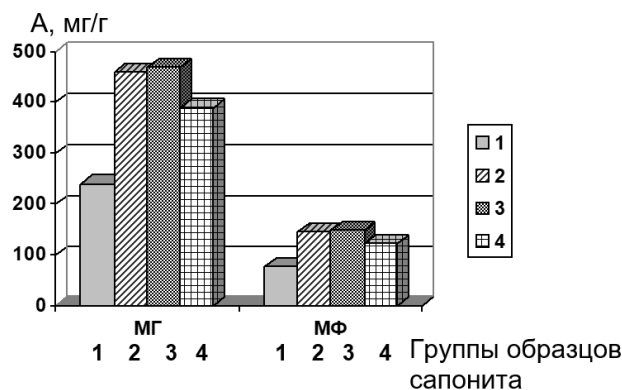
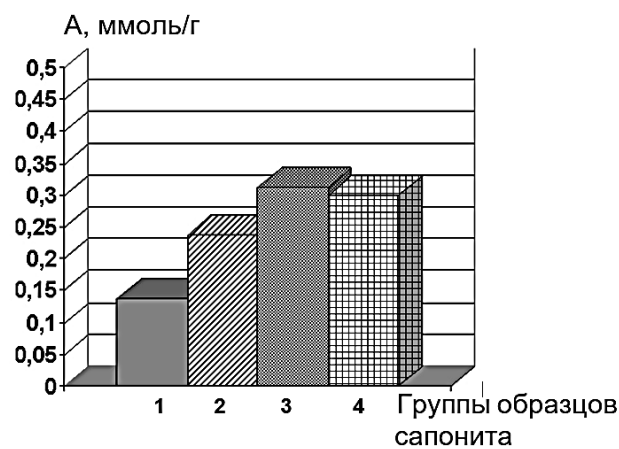


Рис. 1. Гистограмма адсорбции метиленового голубого (МГ) и метилфиолетового (МФ) на смектитовых образцах с различным методом активации поверхности

Таблица 2. Адсорбционная и катионообменная способность сапонитов

Группы образцов	Характеристика образцов	V, мл	A, мг/г	E, ммоль/100 г с.с.
<i>метиленовым голубым (МГ) – основным красителем</i>				
1	Природный	24	240	75
2	Отмученный	46	460	143,8
3	Обработанный 0,1 М HCl	47	470	146,9
4	Обработанный 0,15 М HCl, (изм.)	39	390	121,9
<i>метилловым фиолетовым (МФ) – кислотным красителем</i>				
1	Природный	10	100	25,4
2	Отмученный	19,2	192	48,7
3	Обработанный 0,1 М HCl	19,6	196	49,8
4	Обработанный 0,15 М HCl	16,3	163	41,4

Результаты фотоколориметрирования (табл. 3, рис. 2.) показывают, что кислотная активация бесспорно повышает способность сапонитов поглощать катионы железа (III) из водных растворов. Этот эффект является более выраженным в сапонитах, активированных разбавленными растворами сильных кислот. Следует также отметить, что свойства предварительно измельченных и затем обработанных кислотой сапонитов (группа образцов 4) практически не уступают свойствам природного кислотно активированного сапонита (группа образцов 3).

**Рис. 2.** Гистограмма адсорбции катионов Fe (III) в образцах сапонита с различным методом поверхностной активации**Таблица 3.** Адсорбция Fe³⁺-соединений из водного раствора

Группы образцов	Характеристика образцов	Оптическая плотность	Концентрация FeCl ₃ в фильтрате (моль/л)	A, ммоль/г
1	Природный	0,68	7,25×10 ⁻³	0,1375
2	Отмученный	0,53	5,25×10 ⁻³	0,2375
3	Активированный 0,1 М HCl	0,4	3,75×10 ⁻³	0,3125
4	Активированный 0,15 М HCl	0,43	4,0×10 ⁻³	0,3

Полученные нами результаты исследований показывают химический, микроэлементный состав и обменную емкость катионов смектитов – сапонитов месторождения Ташки Хмельницкой области. В природе сапониты находятся в дисперсном состоянии и составляют от 60 % до 75 % пороодообразующего минерала. В образцах также содержится значительное количество оксидов Si, Mg, Fe, Al и других химических элементов (Pohrebnoi, 2011). Соединений As, Sb, Cd, Tl, Hg и радиоактивных элементов в сапонитах не обнаружено, что позволяет считать их безопасными для использования.

В смектитах содержится до 50 % Силиция, который является жизненно необходимым микроэлементом для организма человека. Он влияет на формирование и функционирование эпителия и соединительной ткани, обеспечивает их прочность, эластичность и непроницаемость. Соединения Si предупреждают отложение липидов на стенках сосудов, регулируют обмен других микроэлементов в организме. Силиций принимает участие в формировании органической матрицы костной ткани, в синтезе, созревании и стабилизации коллагена.

Катионы магния относятся к одному из главных энергетиков клетки, они активируют многие ферментативные процессы в клетке, в митохондриях активируют окислительное фосфорилирование, участвуют в реакциях цикла Кребса, стимулируют биосинтез белков и т.д. (Moskalev, 1985). В организме магний выступает как физиологический антагонист кальция, он регулирует функциональную активность клеток, защищает нервную систему от стрессов, поддерживает клеточный и гуморальный иммунитет, оказывает противовоспалительное и противоаллергическое действие. Благодаря способности катионов магния связывать в моче до 40 % щавелевой кислоты, они предотвращают осаждение соединений кальция и подавляют камнеобразование в почках.

Особый интерес представляют соединения железа, которые входят как в структуру минерала, так и в виде примеси находятся на поверхности частиц сапонита. Железосодержащими фазами сапонита являются в основном оксиды – гидроксиды Fe и Fe-смектит. Под электронным микроскопом (при увеличении $\times 6000$) в суспензионных препаратах чистого смектита, и смектита, содержащего примеси гидроксидов железа с размером частиц менее 0,001 мм, видны частички в виде «хлопьевидных» прозрачных и полупрозрачных скоплений, а также примеси непрозрачного гелевидного минерала (Rud, 2015). Это и есть «автономные» выделения оксидов – гидроксидов Fe, которые в глинистых породах могут находиться в виде минеральных наноструктур глобулярно-пластинчатого типа с толщиной 50-100 нм и средним размером пор 1,6-3 нм (Sokolov, 2011).

Активность кислотно активированных сапонитов относительно катионов Fe может быть связана именно с тем, что сапонитовые глины Хмельницкой области содержат «автономные» включения оксидов – гидроксидов железа и Fe-смектита, которые выщелачиваются при обработке растворами кислот. В результате возникают дефекты микро- или макроструктуры, которые легко снова заполняются ионами Fe (III) из водной среды, что подтверждают исследования по адсорбции катионов Fe^{3+} из водных растворов сапонитами (табл. 3, рис. 2).

Высокое содержание железа в исследуемых смектитах открывает перспективы использования их в качестве магнитоуправляемых наносорбентов для решения конкретных задач при детоксикации организма с различными патологическими состояниями, в том числе и онкологических заболеваниях. Другое немаловажное направление – использование таких смектитов как кормовой добавки. Известно, что молярная концентрация хлоридной кислоты в желудочном соке может достигать значений 0,16 моль/л, при этом показатели pH снижаются до 1,0-2,0. Под действием HCl в желудке катионы железа (II) и (III) переходят из структуры глинистого минерала в желудочный сок. Далее в двенадцатиперстной кишке ионы Fe (III) могут восстанавливаться до Fe (II) под действием аскорбиновой кислоты, содержащейся в пище. Только в форме ионов Fe^{2+} железо переходит в клетки слизистой оболочки кишечника и дальше в кровяное русло (Mosiienko, 2015). В организме железо входит в состав дыхательных ферментов (гемоглобина), участвует в процессах связывания и переноса кислорода в тканях, стимулирует функции кроветворения.

Та часть железа, которая строит кристаллическую решетку сапонита и не способна всасываться в кишечнике, также имеет важную физиологическую роль, связанную с нормализацией микробиоциноза кишечника. В кишечнике сапониты активно адсорбируют возбудителей кишечных инфекций (бактерии, вирусы, токсины), связывают продукты метаболизма, предупреждают приживание патогенных и условно-патогенных микроорганизмов к слизистой кишечника; сапониты способны селективно выводить из организма радионуклиды.

Выводы

В результате проведенных нами исследований установлено, что использовать природное сырье – сапониты Хмельницкого месторождения – позволяет их «экологическая чистота» и богатый минеральный состав. После кислотной активации такие сапониты имеют достаточно высокое содержание поверхностных кислотных центров, что обуславливает их катионную активность. В целом, это придаёт сапонитам из группы смектитов универсальность и открывает широкие перспективы использования их в медицине – как субстанции для изготовления лекарственных препаратов эфферентного действия; ветеринарии как минеральной добавки в корм скоту; в сельском хозяйстве как «камень плодородия»; а также для охраны окружающей среды – разработки технологий очистки и обеззараживания воды различной степени загрязнения.

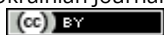
References

Boiko, I. I., Popenko, V.N., Garkavyi, S.I. (2009). Ispolzovanie dioktaedricheskikh smektitov v profilaktike i lechenii yazvennoi bolezni. Okhorona zdorovia Ukrainy, 1(33), 53-54 (in Ukrainian).

- Ganzuk, A.Ya., Kulakov, O.I. (2009). Doslidzhenna sorbtsiinih protsesiv na pryrodnomu i kyslotno aktyvovanomu saponiti. Visnyk Khmel'nitskogo natsionalnogo universitetu, 2, 85-90 (in Ukraine).
- Girin, V.N, Boiko, I. I., Volkova, V. P. (1992). Patent RF 5021173. Sposob kontsentratsii i ochistki virusov. № 5021910/33. Zaiavleno 09.01.92. Opublikovano 27.12.95 (in Russian).
- Gritsik, V.E. (1978). Novaia bentonitovaia (saponitovaia) provintsia Ukraini i perspektivi ee osvoenia. Sbornik trudov respublikanskoï nauchno– tekhnicheskogo soveshania «Mestorozhdenia prirodnikh adsorbentov i perspektivi ikh ispolzovania v narodnom khozaistve USSR». Kiev (in Ukrainian).
- Gulieva, N.M. (2014). Khimichniy analiz ta fizychni vlastyivosti pryrodnoho materialu – saponitu. Mizhvuzivskyi zbirnyk "Naukovi notatky", 44, 78–82 (in Ukrainian).
- Gyrin, V.M., Boiko, I. I., Rudychenko, V.F. (1999). Pryrodnyi mineral saponit dla znezarazhuvanni vody. Likarska sprava, 1, 33-35 (in Ukrainian).
- Khavezov, Y., Tsalev, D. (1983). Atomno–absorbtsyonniy analiz. Moscow (in Russian).
- Kobaiasi Tiaki, Khory Godziro, Tsuneto Kaneo. Patent Yaponii №52-127400. Adsorbent, isvlekayushchii soedinenia fosfora i azota i tazholie metalli iz stochnikh vod. N 54-61085. Zaiavleno 24.10.77. Opublikovano 17.05.79.
- Mosiienko, V. S., Kushchevska, N. F., Shliakhovenko, V. O., Burlaka, A. P., Kurtseitov, L. K., Karnaushenko, O. V., Verbynenko, A. V. (2015). Vplyv feromahnitnykh nanochastok zaliza ta yikh kompozytiv na rist i metastazuvannia kartsynomy leheni Liuis ta solidnoi kartsynomy Erlikha. Klynycheskaia onkologiya, 2 (18), 55-59 (in Ukrainian).
- Moskalev, Yu.I. (1985). Myneralniy obmen. Moscow (in Russian).
- Parfyt, H., Rochester, K. (1986). Adsorbtsiya yz rastvorov na poverkhnostiakh tverdyykh tel. Moscow (in Russian).
- Pohrebnoi, V.T. (2011). Provyntsyia saponytovikh y analtsym-saponytovikh glin na zapadnom sklone Ukraynskoho shchyta. Proceed. I Russian Conf. "Hlyny, hlynystie myneraly y sloystie materyali". Moscow (in Russian).
- Polakov, E. V., Tarasevich, Yu.I., Kosorukov, A.A., Gritsik, V.E. (2011). Sostav i svoistva saponitov Ukraini. Ukrainskii khimicheskii zhurnal, 77(2), 95-99 (in Ukrainian).
- Rud, V.D., Samchuk, L.M., Saviuk, I.V., Povstiana, Yu.S. (2015). Analiz doslidzhennia vlastyivostei saponitovoi hlyny. Tekhnologicheskyyi audyt y rezervy proyzvodstva, 1-4(21), 54-57 (in Russian).
- Sokolov, V. N., Chernov, M. S. (2011). Nanochastytsy hlynystikh myneralov. Proceed. I Russian Conf. "Hlyny, hlynystie myneraly y sloystie materyaly". Moscow (in Russian).
- Spivak, V.V., Astrelin, I.M. (2009). Promyslovi stichni vody. Ochyshchenna saponitom vid ioniv vazhkikh metaliv. Khimichna promyslovist Ukraini, 2(91), 55-59 (in Ukrainian).
- Spivak, V.V., Astrelin, I.M., Tolstopalov, N.M., Atamanuk, I.V. (2012). Reguluvanna fiziko-khimichnikh ta adsorbtsiini vlastyivosti ukrinskikh saponitiv. Dopovidi NAN Ukraini, 10, 142-148 (in Ukrainian).
- Vasylechko, V.O., Cryshchouk, G.V., Kuz'ma, Y.B. (2003). Adsorption of cadmium on acid-modified transcarpathian clinoptilolite. Microporous and Mesoporous Material, 60, 183–196.
- Vlasov, A.V. (1992). Primenenie saponita i glaukonita v kormlenii tsiplat-broilerov. Thesis of Candidate Dissertation. Krasnodar (in Russian).
- Zakordonski, V., Vasilechko, V., Stashchuk, P. et al. (2004). Termosorbtsia vody i adsorbtsiini vlastyivosti zakarpatskikh tseolitiv. Visnyk Lvivskogo universitetu. Seria khimichna, 44, 247–256 (in Ukraine).
- Zasiekin, D.A. (2002). Monitoring vazhkikh metaliv u dovkilli ta sposoby znizhenna yikh nadlishku v organizmi tvarin. Thesis of Doktorat Dissertation. Kyiv (in Ukrainian).
- Zorpas, A.A., Constantinides, T., Vlyssides, A.G., Haralambous, I., Loizidou, M. (2000). Heavy metal uptake by natural zeolite and metals partitioning in sewage sludge compost. Bioresource Technology, 72, 113–119.

Citation:

Kalinin, I.V., Bogatyrenko, V.A., Nesterovskiy, V.A. (2018). Use of acid-activated saponites as natural sorbents. Ukrainian Journal of Ecology, 8(2), 134–139.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0. License
