

УДК 549.67 : 54-116 : 54.027

**І.М. Руденко¹, О.В. Пушкаръов¹,
В.Вік. Долін¹, О.В. Зубко¹, О.Є. Гречановська²**

¹ ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"
03680, м. Київ-142, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34-а
E-mail: Irina_mihalovna@ukr.net

² Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення
ім. М.П. Семененка НАН України
03680, м. Київ-142, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

ТРИТІЄВИЙ ІНДИКАТОР ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕРМОМОДИФІКАЦІЇ АДСОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КЛІНОПТИЛОЛІТУ

Можливість термомодифікації адсорбційних властивостей кліноптилоліту Сокирницького родовища (Україна) оцінена в результаті експериментальних досліджень із використанням тритієвого індикатора. Експерименти тривалистю до 10 місяців виконано у закритих стаціонарних системах із незмінним природним кліноптилолітом і аналогічним мінералом, але термічно обробленим за температури 110 °С. За цих умов увесь тритій перебував у закритих експериментальних системах, що забезпечувало можливість отримання балансових оцінок розподілу тритію між рідкою фазою та різними структурними позиціями мінералу. Показано, що при цьому відбувається фракціонування ізотопів водню. Визначено особливості накопичення тритію в структурі цеоліту. Встановлено, що термічна обробка кліноптилоліту сприяє збільшенню накопичення тритію в поверхнево-адсорбованій формі, але дещо зменшує його входження і закріплення в каналах мінералу. Канальна і поверхнево-адсорбована форми знаходження складають головну частину тритію, поглинутого мінералом. На адсорбційну ємність структурно зв'язаної форми знаходження термічна обробка практично не впливає.

Ключові слова: кліноптилоліт, термомодифікація, адсорбція, тритій, фракціонування, ізотопи водню.

Вступ. Серед мінеральних адсорбентів важливе місце належить групі цеолітів. До цієї мінеральної групи входять водні силікати лужних і лужноземельних елементів із нескінченим тримірним аніонним каркасом. Завдяки такій будові у внутрішньокристалічному просторі цеолітів утворюється система з'єднаних між собою каналів, у яких розміщуються молекули води та обмінні катіони, кожен із яких має визначену позицію у структурі й оточений водною оболонкою. Пориста структура та здатність цеолітів до катіонного обміну з вмісним середовищем визначають їхні корисні властивості. Система каналів і порожнин, які пронизують кристали цеолітів, формує добре розвинену внутрішню поверхню, доступну для адсорбції молекул після дегідратації, не більших,

ніж розмір "вхідних вікон" у внутрішньокристалічних порожнинах. Цеоліти відрізняються від інших каркасних алюмосилікатів більшою відкритістю кристалічної структури та наявністю в каналах слабко зв'язаних із каркасом і внутрішніми катіонами молекул води, які можуть видалятися чи замінюватися без порушень зв'язків каркаса. При цьому цеоліти проявляють певну вибірковість щодо різних типів молекул: вони здатні діяти як молекулярне сито [6].

Важливою особливістю кальцієвих цеолітів, до складу яких входить кліноптилоліт, є те, що в кристалічному каркасі в присутності кальцію, вода утримується сильніше, ніж у присутності калію [3]. Це сприяє їх ефективному використанню в геології, мінералогії, гідрогеології, біохімії, неорганічній, органічній, фізичній та колоїдній хімії, в нафтохімічній промисловості, у різних технологічних процесах, у тому

числі для видалення радіоактивних ізотопів із рідких відходів атомної промисловості, розділення ізотопів водню тощо. Кліноптилоліт завдяки особливостям структури використовується як адсорбент у технологічних процесах розділення та глибокого осушення газових і рідких сумішей, він має підвищену стійкість до високих значень температури та кислотності середовища. Як зазначає у своїй оглядовій монографії Д. Брек [16], найбільш сильні молекулярно-ситові ефекти проявляються у дегідратованих кристалах цеолітів.

Для визначення механізму адсорбційного процесу, що реалізується в кліноптилоліті, нами використано тритієвий індикатор. Він обраний тому, що тритій разом із легким ізотопом водню — протієм — утворює молекули води, а наявні методи вимірювання дають змогу визначення в рідині навіть його ультрамалу кількість. Такий індикативний підхід широко використовується в різних наукових дослідженнях — у гідрогеології, геофізиці, біології, хімії, медицині тощо [4].

Водночас, тритій досі не використовували для потреб мінералого-геохімічних досліджень. Для визначення можливості такого застосування тритієвого індикатора виконано комплекс експериментальних дослідів із вихідним, тобто необробленим, а також термічно модифікованим кліноптилолітом у закритих стаціонарних системах.

Матеріали та методи. Матеріали. Цеоліт, використаний в експериментах, представлений кліноптилолітом Сокирницького родовища. Мінерал належить до класу мікропористих каркасних натрій-калієвих алюмосилікатів — крайній член ряду гейландит-кліноптилоліту і має формулу $(\text{NaK})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Кристалічна ґратка кліноптилоліту складається з кілець тетраедрів SiO_4 і AlO_4 (рис. 1).

Основу структури кліноптилоліту утворюють сітки із восьми- і десятичленних кілець у площині ab (рис. 1) та восьмичленних кілець у площині bc [14]. Атоми кремнію і алюмінію заселяють тетраедричні позиції $T1$, $T2$, $T3$, $T4$ і $T5$.

Катіони у структурі займають позиції $M1$, $M2$, $M3$ і $M4$ [1, 2, 14]. Катіони Na^+ заселяють позицію $M1$ (Na1) і розміщуються в більших каналах A , утворених десятичленними кільцями тетраедрів. Катіони Ca^{2+} заселяють позицію $M2$ (Ca2) і розміщуються в менших каналах, утворених восьмичленними кільцями тетраедрів. Катіони калію займають позицію $M3$ (K3)

і розміщені у стінок більшого каналу [13, 14, 23, 25]. За повної дегідратації кліноптилоліту катіони калію завдяки великому розміру ($r_i = 0,132$ нм) зберігають структуру від руйнування, тоді як атоми кальцію ($r_i = 0,1$ нм) і натрію ($r_i = 0,098$ нм) занадто малі і переміщуються в межах каналів [18, 21].

Кільця утворюють основу структури кристала зі співвідношенням кремнію і алюмінію більше 4 : 1. Основними обмінними катіонами у кліноптилоліті є Na^+ і K^+ [1, 2, 22]. У структурі кліноптилоліту є три типи каналів, які утворюють двовимірну систему. Канали першого типу з розміром вікон 4,0—5,6 Å розташовані паралельно осі a у восьмичленних кільцях. Канали другого типу з розміром вікон 4,4—7,2 Å проходять паралельно осі c у десятичленних кільцях. Канали третього типу з розміром вікон 4,1—4,7 Å орієнтовані під кутом 50° до осі a у восьмичленних кільцях.

На стінках каналів розміщуються обмінні катіони, з якими координовані молекули води, що знаходяться в каналах кліноптилоліту. Адсорбційна ємність мінералу може сягати 10—15 % його ваги. Кристалохімічні властивості мінералу наведено в табл. 1.

Відомо, що природні цеоліти виявляють високу адсорбційну здатність [11]. Цеоліт використовується для очищення природних і стічних вод від токсичних речовин та для утилізації різних відходів [12, 15]. Цеоліт як молекулярне сито придатний до вилучення із розчинів су-

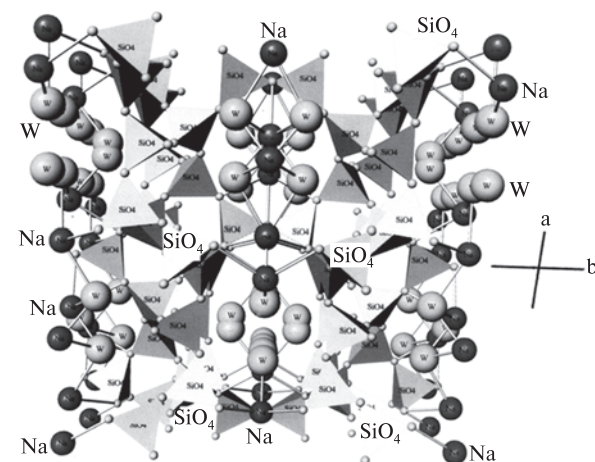


Рис. 1. Проекція структури кліноптилоліту на площину ab . Показано положення катіонів Na в каналах структури в оточенні молекул води W

Fig. 1. Projection of the clinoptilolite structure on the ab plane. Position of Na cations in the channels of the structure, surrounded by water molecules W

путніх забруднювачів у вигляді катіонів Cs⁺, Pb⁺, K⁺, NH⁴⁺, Ag⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺ тощо і газів CO, CO₂, SO₂, NH₃, N₂, HCHO, Ar, O₂, He, Kr, Xe, CH₃OH, фреону, формальдегиду тощо.

Іонообмінні та адсорбційні властивості кліноптилоліту залежать від складу обмінного комплексу та Si/Al-відношення. Si/Al-відношення, яке є важливою технологічною характеристикою цеолітової сировини, насамперед, кліноптилолітової. Для цеолітів ряду гейландит-кліноптилоліт її значення становить 2,5–5,5. Висококремнієвий кліноптилоліт з Si/Al = 5,5 є високотермостійким цеолітом і зберігає свою структуру незмінною до температури 900 °С, вище якої відбувається її руйнування з утворенням нових фаз (кварц, α-кristобаліт, польовий шпат). Кількість обмінних катіонів у кліноптилоліті Сокирницького родовища, з якими можуть бути координовані молекули води, дорівнює кількості атомів алюмінію, які знаходяться в тетраедрах каркаса. Величина залишкового заряду формульної одиниці каркаса [17], який обумовлює можливість міжфазового протонного обміну — від –0,03 до –0,38 [1].

Параметри елементарної комірки кліноптилоліту прямо залежать від типу обмінних катіонів. У разі заміщення кремнію алюмінієм у кліноптилоліті найбільш чутливими є параметри *a* і *b*, тобто спотворення його елементарної комірки відбувається в напрямках *a* і *b*, що пояснюється особливостями структури кліноптилоліту (рис. 1). Обмінні катіони впливають, у першу чергу, на зв'язки у площині ланцюгів

Si/Al тетраедрів, тобто в напрямі *b*. Якщо зв'язки розірвані (під час входження в канали протона), структура буде "розширюватися" в напрямі, перпендикулярному прошаркам Si/Al тетраедрів, тобто в напрямі *b*. При цьому розмір каналів збільшується, а ємність обміну зростає. Зменшення відношення Si/Al призводить до спотворення структури кліноптилоліту — в напрямі *a* вона витягується, а в напрямі *b* — стискається. Через це деформуються канали у його структурі, набуваючи форми еліпсоїда, що супроводжується погіршенням адсорбційних властивостей. Тому як адсорбенти та молекулярні сита використовують модифіковані форми висококремнієвого кліноптилоліту.

Для створення експериментальних систем кліноптилоліт був подрібнений до дрібнозернистого стану, з розміром частинок менше 0,25 мм і сухою щільністю 1,197 г/см³.

Джерелом тритію була дистильована тритійована вода (НТО).

Методи. Балансову оцінку перерозподілу тритієвого індикатора між водним розчином і цеолітовим адсорбентом визначали у закритій водно-мінеральній системі. Для цього мінеральну масу поміщали у скляну посудину та заливали НТО і щільно закривали.

У повітряно-сухому стані мінерал містить поверхнево-адсорбовану вологу (ПАВ), тому на початкових стадіях процесу взаємодії цеоліту із НТО відбувається її часткове розбавлення. Визначення впливу поверхнево-адсорбованої води на адсорбційні якості цеоліту потребувало створення двох ідентичних типів експериментальних систем: з використанням вихідної мінеральної речовини (без просушування) та термічно-модифікованої за 110 °С. Тривалість експериментів складала: 311 діб для вихідного необробленого кліноптилоліту та 237 діб — термічно-модифікованого. За час експерименту в закритих системах встановився режим рівноважного тритій-протієвого міжфазового обміну.

Отримання балансових оцінок розподілу тритію між мінеральною та рідкою фазами забезпечувалося закритістю і стаціонарністю експериментальних систем. За цих умов весь тритій перебував у закритій експериментальній системі. Міжфазовий перерозподіл тритієвого індикатора визначено шляхом вимірювання питомої активності тритію у водному залишку і в мінеральному середовищі.

Таблиця 1. Кристалохімічні властивості кліноптилоліту *
Table 1. Crystal-chemical properties of clinoptilolite

Загальна формула	(NaK) ₄ CaAl ₆ Si ₃₀ O ₇₂ × ×24H ₂ O
Розмір вікон (отворів) каналів у кристалічній ґратці	0,4 нм
Іонообмінна ємність	1,5 мг-екв·г ⁻¹
Пористість	44 %
Щільність	2,37 кг/м ³
Питома поверхня	50–65 м ² /г
Катіонообмінна ємність	1,5 мг·екв/г

* "О природных цеолитах Закарпатья Сокирницкого месторождения и возможностях их использования" // ГП "Сокирницкий цеолитовый завод" МЧС Украины. — Препр. — 8 с.

Досліджено також розподіл тритію між різними структурними позиціями цеоліту. Для цього після завершення експерименту з мінеральної фази виділено водні фракції у фіксованих температурних інтервалах (110 °С, 250—300 та 700—800 °С) відповідно до довідкових даних [3]. Сутністю цього методу є використання герметичних металевих контейнерів і нагрівального пристрою із контрольованим режимом прогрівання фіксованих наважок мінеральної маси до та після проведення експериментів (рис. 2). За допомогою цього пристрою визначено вміст води в різних структурних позиціях мінералу до контакту з НТО, та після завершення експерименту.

Проби із залишкової НТО та виділених водних фракцій після очищення від органічних домішок (окиснення шляхом додавання до розчину $K_2Cr_2O_7$) та дистиляції змішували із сцинтилятором *Hi Sife 3 Wallac* у співвідношенні 8 : 12. Вміст тритію в підготовлених таким чином емульсіях визначали на рідинному сцинтиляційному β -спектрометрі *Quantulus 1220 (LKW Wallac)* з похибкою вимірювання не більше $\pm 5\%$.

Результати експериментів та їх обговорення.

Міжфазовий перерозподіл тритію. Поверхнево-адсорбована вода в цеоліті є слабо зв'язаною, її молекули утримуються на поверхні мінеральних часток за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії з поверхневими атомами мінеральних часток. Ця енергетично слабкозв'язана вода видаляється з мінералу, за даними диференціального термічного аналізу (ДТА), за температури до 110 °С (табл. 2).

Поверхнево-адсорбована волога, вміст якої в цеоліті становить майже 7 % (табл. 2) забезпечує можливість транзиту молекул НТО у каналний простір і подальший молекулярний НТО → H₂O обмін. Водночас наявність поверхнево-адсорбованої води вносить корективи в процес протій-третієвого обміну. На початковій стадії цього процесу вихідна поверхнево-адсорбована вода зменшує питому активність тритію в НТО унаслідок її розвез-

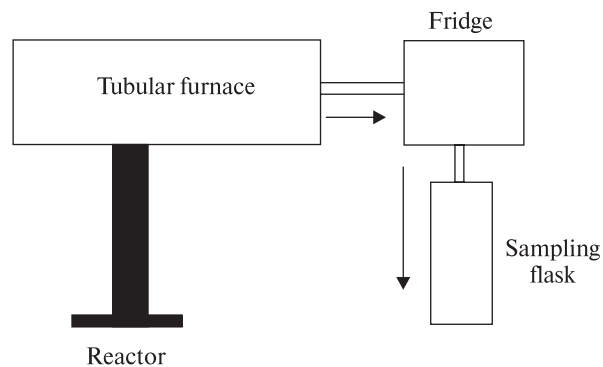


Рис. 2. Блок-схема устаткування для термогравіметричного видалення води з мінеральних наважок
Fig. 2. Block diagram of equipment for thermogravimetric dehumidification of mineral samples

дення (1):
$$D = W_0 / (W_s + W_0), \quad (1)$$

де D — показник ступеня розведення вихідної НТО в закритій системі "мінерал — НТО"; W_0 — початковий обсяг НТО в закритій водно-мінеральній системі, мл; W_s — об'єм поверхнево-адсорбованої води в мінеральній масі, мл.

Згідно з наведеним виразом, значення показника ступеня розведення НТО (D) у вихідному цеоліті складає 0,977, що відображає ступінь впливу порової та поверхнево-адсорбованої води на процеси ізотопно-водневого обміну. Далі присутність молекул такої води може частково блокувати процес входження молекул НТО у каналний простір мінералу. Це може зменшувати можливість протій-третієвого обміну в ОН-групах, асоційованих із катіонами Na^+ і K^+ . Тому для визначення такого впливу виконано експерименти з двома типами систем — із вихідним цеолітом, в якому наявна поверхнево-адсорбована вода (система Ц-1) і з попередньо термічно обробленим цеолітом, з якого така вода видалена (система Ц-2).

Для виявлення ефекту впливу термічної обробки кліноптилоліту на його здатність адсорбувати тритій із водних розчинів, подальший ізотопно-водневий обмін і фракціонування тритію виконано ряд експериментів із попередньо термічно обробленою мінеральною речо-

Таблиця 2. Вміст поверхнево-адсорбованої води у повітряно-сухому цеоліті

Table 2. Surface-adsorbed water content in air-dry zeolite

Мінерал	Температура прогрівання, °С	Вага, г		Зменшення ваги, %
		до прогрівання	після прогрівання	
Кліноптилоліт	110	100	93,1	6,9

виною. Для цього експерименту вихідний кліноптилоліт термічно оброблено у сушильній шафі за температури 110 °С протягом п'яти годин. Охолодження мінеральної маси виконано в ексикаторі над прожареним CaCl₂. Після охолодження її перемішали в скляну ємність, заливали НТО і герметично закривали. Термічна обробка кліноптилоліту за 110 °С призводить до звільнення пор у мінеральній масі, видаленню поверхнево-адсорбованої води, яка утримується на мінеральних частинках. Поверхнево-адсорбована вода є слабко зв'язаною, її молекули утримуються на поверхні мінеральних часток за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії з поверхневими атомами мінеральних часток. Одночасно термічна обробка мінералу веде до збільшення кількості високоенергетичних адсорбційних центрів [10].

Плануючи експеримент з термічної обробки кліноптилоліту ми передбачали, що його подальший контакт із НТО може призвести до інтенсивнішої екстракції тритію з водного розчину. Крім того, під час взаємодії НТО (що є сумішшю молекул Н₂О >>>> НТО) з активними мінеральними частинками можливий прояв ефекту фракціонування ізотопів водню.

У необробленому кліноптилоліті залишкова питома активність тритію склала 58 % від її початкової величини, в обробленому — 20 %. Така різниця зумовлена наявністю у необробленому кліноптилоліті поверхнево-адсорбованої води, відмінністю маси мінеральної наважки та різними питомими активностями тритійованої води, у двох експериментальних

системах (табл. 3). Для кількісної оцінки ефективності цього процесу доцільно використовувати такий параметр, як питомий запас тритію на одиницю маси мінералу (табл. 4), адже зменшення питомої активності тритію в НТО за час її взаємодії з мінеральною фазою призводить до накопичення запасу тритію в адсорбенті. В умовах закритих експериментальних систем ця величина обчислюється як різниця запасу тритію в тритійованій воді, відповідно, до і після її взаємодії з мінералом, віднесена до маси адсорбенту (2):

$$Q_m = (Q_w - Q_f) / m, \quad (2)$$

де Q_m — питомий запас тритію в одиниці маси мінералу, Бк·г⁻¹; Q_w та Q_f — запас тритію в НТО до та після експерименту, Бк; m — маса адсорбенту, г. Показник питомого запасу тритію дає змогу виконувати розрахунки адсорбційної ємності для різних мас мінерального адсорбенту в разі його використання як реагуючої субстанції у проникних реакційних бар'єрах (ПРБ).

У каркасному алюмосилікаті — кліноптилоліті, адсорбована волога виконує дві функції. На початку взаємодії мінеральної фази з НТО адсорбована в мінералі протієва вода (Н₂О) зменшує питому активність тритію у водній фазі за рахунок ефекту розбавлення з коефіцієнтом 0,977. Одночасно, внаслідок дифузійного молекулярного обміну НТО ↔ Н₂О між водною та мінеральною фазами, відбувається транзитне проникнення молекул НТО в канали кліноптилоліту. При цьому в кліноптилоліті накопичується до 4,03 Бк·г⁻¹ тритію, вилученого з водного розчину НТО (табл. 4). Це підтверджує

Таблиця 3. Зниження питомої активності тритію в НТО внаслідок взаємодії з термічно необробленим (Ц-1) та термічно обробленим (Ц-2) кліноптилолітом

Table 3. Decrease in the specific activity of tritium in НТО when interacting with thermally untreated (Ц-1) and thermally treated (Ц-2) clinoptilolite

Система	Маса мінеральної наважки, г	Об'єм НТО, дм ³	Питома активність тритію, Бк·дм ⁻³		Зменшення питомої активності тритію, %
			до експерименту	після експерименту	
Ц-1	100	300	2560	1491	58,24
Ц-2	98,74	400	4967	3994	20,00

Таблиця 4. Запас тритію в термічно необробленому (Ц-1) та обробленому (Ц-2) кліноптилоліті за його взаємодії з НТО

Система	Запас тритію у вихідній НТО, (Q_w), Бк	Запас тритію в НТО після експерименту (Q_f), Бк	Питомий запас тритію в мінеральній масі (Q_m), Бк/г
Ц-1	768	365	4,03
Ц-2	1987	1309	6,9

раціональність його використання у фільтраційних системах у комплексі з філосилікатами (монтморилонітом, палігорськітом тощо).

Після термічної обробки кліноптилоліту збільшилася ефективність адсорбції тритію з водного розчину до 6,9 Бк/г, тобто у 1,7 рази (табл. 4). Термічна обробка знижує можливість часткового розбавлення НТО, а термічно активовані адсорбційні центри в мінеральній масі забезпечують більш ефективне вилучення тритію з НТО. Відомо, що дифузія іона H^+ у воді та різних кристалічних структурах у нормальних термодинамічних умовах є термічно активованим процесом [19, 20, 26]. Теплові коливання іонів призводять до суттєвого зниження потенційного бар'єру і таким чином створюють умови для стрибкоподібного (або тунельного) переміщення протона з одного місцезнаходження на інше [9].

Розподіл тритію в структурі цеоліту. *Кліноптилоліт вихідний.* Молекули НТО, що увійшли в канали кліноптилоліту, взаємодіють із компонентами мінеральної структури. При цьому в різних структурних позиціях мінералу утворюються різні за енергією зв'язки, для розриву яких необхідним є енергетичний вплив у відповідних температурних інтервалах. Таким структурним позиціям відповідають певні фракції вологи, що видаляються із мінералу у фіксованих температурних інтервалах із використанням термогравіметричного устаткування (рис. 3).

Розподіл тритію, що потрапив у канали кліноптилоліту, між різними структурними позиціями мінералу супроводжувався ізотопно-

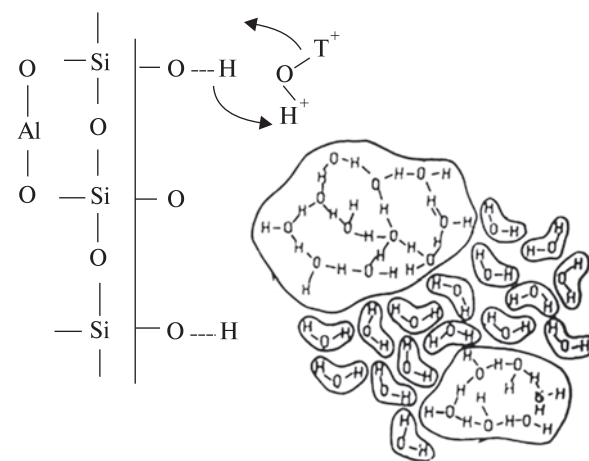


Рис. 3. Схема іонного $T^+ \leftrightarrow H^+$ обміну між кластерами молекул НТО та поверхнею каналу кліноптилоліту
Fig. 3. Scheme of ionic $T^+ \leftrightarrow H^+$ exchange between clusters of НТО molecules and the surface of the clinoptilolite channel

водневим фракціонуванням. Ступінь цього процесу оцінено з використанням коефіцієнта фракціонування [7], згідно з (3).

$$\alpha = \frac{T_m / H_m}{T_w / H_w}, \quad (3)$$

де α — коефіцієнт фракціонування ізотопів водню, T_m, H_m — концентрація атомів тритію і протію у мінеральній масі, атом \cdot мл $^{-1}$; T_w, H_w — концентрація атомів тритію і протію в НТО, атом \cdot мл $^{-1}$ після досягнення рівноважного стану в системі "мінеральний адсорбент — НТО".

Унаслідок взаємодії кліноптилоліту з НТО певна частина тритію (до 18 %) адсорбується на поверхні мінеральних частинок (фракція 1, табл. 5). Проте найбільша його кількість затри-

Таблиця 5. Розподіл T у залишковій НТО та фракціях вологи, видалених із кліноптилоліту після завершення експерименту
Table 5. Distribution of T in the residual НТО and moisture fractions removed from clinoptilolite after the completion of the experiment

Параметр	Залишок НТО	Фракції, видалені з цеоліту			Σ
		1	2	3	
<i>Із вихідного кліноптилоліту</i>					
Частка запасу тритію у фракції, %	—	18	73	9	100
Питома кількість атомів тритію в одиниці об'єму вологи (T_w, T_m), атом \cdot мл $^{-1}$	$8,8 \cdot 10^8$	$8,47 \cdot 10^8$	$9,24 \cdot 10^8$	$7,69 \cdot 10^8$	$8,93 \cdot 10^8$
Коефіцієнт фракціонування, α	—	0,96	1,05	0,87	1,01
<i>Із термічно обробленого кліноптилоліту</i>					
Частка запасу тритію у фракції, %	—	68,5	24,8	6,7	100
Питома кількість атомів тритію в одиниці об'єму вологи (T_w, T_m), атом \cdot мл $^{-1}$	$2,36 \cdot 10^9$	$2,76 \cdot 10^9$	$2,74 \cdot 10^9$	$2,49 \cdot 10^9$	$2,74 \cdot 10^9$
Коефіцієнт фракціонування, α	—	1,17	1,16	1,05	1,16

мується у каналному просторі (фракція 2). Ця форма знаходження тритію складає до 73 % від загального його запасу в мінералі. Входження НТО у каналний простір забезпечує можливість подальшої взаємодії молекул НТО зі структурою кліноптилоліту і створення найбільш міцно зв'язаної форми в ОН-групах, видалення якої можливе за 700 °С (фракція 3).

Відповідно до уявлень у хімії аквакомплексів [5], повна координаційна сфера гідратованих комплексів натрію і калію, що знаходяться в каналах кліноптилоліту, дорівнює відповідно координаційним числам 6 і 7. У повітряно-сухому стані в кліноптилоліті перебуває невелика кількість поверхнево-адсорбованої води (табл. 2). Це призводить до утворення стану ненасиченості координаційних сфер лужних металів, іммобілізованих на стінках каналів цеоліту (рис. 3). Надходження НТО в канали мінералу веде до заповнення молекулами НТО вільних зв'язків у ненасичених координаційних сферах лужних металів та, як наслідок, до пролонгованої іммобілізації тритію (табл. 5). На поверхні каналів цеоліту внаслідок Al^{3+}/Si^{4+} заміщень існує поліаніонний каркас [16]. Вода, пересуваючись каналами у вигляді кластерів [24], стикається з некомпенсованим подвійним електричним шаром поверхні тетрадрів кліноптилоліту. При цьому відбувається дисоціація молекул НТО з утворенням ковалентних зв'язків типу $H-O-Si$, а негативний заряд алюмосилікатної поверхні обумовлює рівноважний процес дисоціації у водних розчинах частини приповерхневих ОН-груп за схемою $OH \leftrightarrow O^- + H^+$ [16]. Це спричиняє компенсацію дефектів і електростатичного заряду поверхні кристалічного каркаса за рахунок позитивних іонів — протонів і тритонів ($^1H^+$, $^3H^+$). Далі відбувається постадійний ізотопний обмін між протієм і тритієм на міжфазовій границі поверхневих ОН-груп цеоліту та молекулярних кластерів води (рис. 3). Такий процес призводить до формування більш енергетичних зв'язків і міцного закріплення іонів тритію в поверхневих гідроксильних групах.

Таким чином, наявність у вихідному кліноптилоліті інтерстиційної та адсорбованої вологи на початковій стадії взаємодії мінерального адсорбенту з тритійованою водою обумовлює її часткове розбавлення. Далі починається молекулярний $НТО \leftrightarrow H_2O$ обмін під час адсорбційно-десорбційних процесів на поверхні мінеральних частинок. Але основне вилучення

тритію із водного розчину забезпечується процесами, що відбуваються безпосередньо в каналах цеоліту. Молекули НТО заповнюють некомпенсовані координаційні сфери катіонів лужних металів, асоційованих зі стінками структурних каналів у кліноптилоліті. Більша частина тритію, вилученого із НТО, закріплюється в каналах мінералу шляхом іонного тритон \rightarrow протонного заміщення. У результаті вилучений із НТО тритій певною мірою закріплюється у міцно зв'язаних формах (9 % вмісту тритію в мінералі).

Описані вище процеси в кліноптилоліті сприяють ефекту фракціонування важкого ізотопа водню. Протій-тритієвий обмін на поверхні мінеральних часток близький до рівноважного з коефіцієнтом $\alpha = 0,96$. Згідно з отриманими експериментальними даними, початок ізотопного поважчання водню фіксується в каналних структурах, де коефіцієнт протій-тритієвого фракціонування $\alpha = 1,05$ (табл. 5). Вірогідною причиною такого фракціонування є те, що молекули НТО, які проникають у канали кліноптилоліту, можуть на деякий час затримуватися в них внаслідок викривленості еліпсоїдних пор. Це сприяє протон-тритонному обміну в міцно зв'язаних структурних позиціях кліноптилоліту з коефіцієнтом $\alpha = 0,87$. Сумарний ефект ізотопно-водневого обміну у вихідному кліноптилоліті має коефіцієнт фракціонування $\alpha = 1,01$.

Термічно оброблений кліноптилоліт. Термічна обробка мінералів призводить до видалення з мінеральної маси порової та поверхнево-адсорбованої води. Поверхня мінеральних часток активується, базальні ділянки структури втрачають асоційовані з ними полярні молекули води, але зберігають при цьому некомпенсовані поверхневі заряди. Одночасно термічна обробка мінералу веде до збільшення кількості високоенергетичних адсорбційних центрів [10]. Процес молекулярної адсорбції на міжфазовій границі "вода — мінеральна частинка" супроводжується формуванням граничного адсорбційного шару [8]. У його межах зазвичай розвивається подвійний електричний шар (ПЕШ), що має характер електричного конденсатора. Порушення електронейтральності адсорбувальних поверхонь призводить до розвитку в ПЕШ електрокінетичних явищ, поляризації та притягнення, наближених до мінеральної частинки молекул води.

Активація за термічної обробки поверхні мі-

неральних часток забезпечує часткове фракціонування змішаної водної маси $H_2O + НТО$. У граничному адсорбційному шарі у ході динамічних адсорбційно-десорбційних процесів за час затримки молекул у граничному шарі порядку 10^{-13} с важчі молекули НТО затримуються активніше. Цей ефект забезпечує більшу можливість для обмінних ізотопно-водневих реакцій у міцніших позиціях мінералів — у каналному просторі і позиціях структурних ОН-груп.

Взаємодія НТО з активованими мінеральними частинками супроводжувалася динамічними адсорбційно-десорбційними процесами та, внаслідок електрокінетичних явищ у ПЕШ, проявом ефекту фракціонування ізотопів водню. Результати екстрагування водних фракцій, вимірювання в них питомої активності тритію та розраховані значення коефіцієнтів ізотопно-водневого фракціонування у каркасному алюмосилікаті (кліноптилоліті), наведено в табл. 5.

Видалення з мінеральної маси молекул H_2O та поверхнева активація мінеральних частинок призводять до більш інтенсивного притягування молекул НТО і затримувannya їх унаслідок реалізації адсорбційно-десорбційних процесів у зневодненому субстраті. Так, у термічно обробленому кліноптилоліті вміст тритію в інтерстиційній та адсорбованій формі збільшується до 69 %. Порівняно менша кількість тритію затримується у каналному просторі (фракція 2, табл. 5). Ця форма знаходження тритію складає до 25 % від загального його запасу в мінералі. Зменшення, у порівнянні з вихідним кліноптилолітом, кількості каналної води впливає на зменшення до 6,7 % кількості адсорбованої вологи в міцно зв'язаній формі. Електрокінетичні явища в ПЕШ зумовлюють фракціонування ізотопів водню з коефіцієнтом $\alpha = 1,17$ в поверхнево-адсорбованій формі (фракція 1, табл. 5).

Наявність аналогічної з вихідним кліноптилолітом незаповненості координаційних сфер лужних катіонів забезпечило можливість фракціонування ізотопів водню в каналах мінералу з коефіцієнтом $\alpha = 1,16$ (фракція 2, табл. 5). Термічна обробка кліноптилоліту змінила співвідношення ізотопів водню і в гідроксильних групах, де відповідно збільшився коефіцієнт фракціонування на 20 % і дорівнює $\alpha = 1,05$ (фракція 3, табл. 5). Загальний коефіцієнт ізотопно-водневого фракціонування α в термічно

обробленому кліноптилоліті становив 1,16.

Співставлення отриманих даних у двох експериментальних системах "цеоліт — НТО" свідчить, що термічна обробка змінює адсорбційні властивості кліноптилоліту. Термічна обробка змінила перерозподіл тритію в мінералі переважно в поверхнево-адсорбованій формі (68,5 % замість 18 % в необробленому мінералі) та сприяла ефекту фракціонування у всіх позиціях (1,17 в ПАВ, 1,16 в каналній та 1,05 в міцно зв'язаній формах). Разом із тим, ступінь ізотопно-водневого фракціонування збільшується на 15 %.

Варто зазначити, що отримані дані щодо ефективності термомодифікації адсорбційних властивостей кліноптилоліту Сокириницького родовища мають важливе практичне значення і свідчать, що мінерал має необхідні властивості для використання його як адсорбенту для очищення багатоконпонентних промислових скидів, що вміщують тритій, і захисту навколишнього середовища від тритієвого забруднення.

Висновки. Експериментальні дослідження оцінки впливу термомодифікації на адсорбційні властивості кліноптилоліту з використанням тритієвого індикатора дали змогу визначити таке:

1. Наявна у кліноптилоліті адсорбована волога під час взаємодії мінеральної та водної фаз спочатку призводить до часткового зменшення концентрації тритієвого індикатора в НТО. Далі ця волога забезпечує можливість транзитного проникнення молекул НТО в канали кліноптилоліту внаслідок дифузійного молекулярного обміну $H_2O \leftrightarrow H_2O$ між водною та мінеральною фазами. Термічна обробка знижує можливість часткового розбавлення НТО, що взаємодіє з мінералом. Термічна активація адсорбційних центрів у мінеральній масі забезпечує більш ефективно вилучення тритієвого індикатора з водної фази. Дифузія іона H^+ у воді та різних кристалічних структурах у нормальних термодинамічних умовах є термічно активованим процесом. За рахунок теплових коливань іонів знижується потенційний бар'єр, що створює умови для стрибкоподібного (або тунельного) переміщення протона (H^+) в мінералі з одного місцезнаходження на інше.

2. Установлено, що у вихідному кліноптилоліті найбільша частина адсорбованого тритієвого індикатора (73 %) накопичується в каналах мінералу. У повітряно-сухому стані в

кліноптилоліті невелика кількість поверхнево-адсорбованої води обумовлює ненасиченість координаційних сфер лужних металів, іммобілізованих на стінках каналів мінералу. Надходження НТО в канали кліноптилоліту спричиняє заповнення молекулами НТО вільних зв'язків у координаційних сферах лужних металів та пролонговану іммобілізацію тритію.

3. Після термічної обробки поровий простір і поверхня мінеральних частинок звільнюються від наявної в мінералі адсорбованої води, а їхня поверхня термічно активується. Це призводить до відносно інтенсивнішої поверхневої адсорбції, де накопичується до 69 % поглинутого мінералом тритієвого індикатора.

4. Взаємодія кліноптилоліту з тритійованою водою у закритих двофазних стаціонарних системах супроводжується фракціонуванням ізотопів водню. У вихідному кліноптилоліті цей

ефект проявлено незначною мірою з коефіцієнтом ізотопно-водневого фракціонування в каналах мінералу $\alpha = 1,05$.

5. Взаємодія тритійованої води з термічно активованою поверхнею мінеральних частинок супроводжувалася динамічними адсорбційно-десорбційними процесами, електрокінетичними явищами в поверхневому електричному шарі, які обумовили фракціонування ізотопів водню з коефіцієнтом $\alpha = 1,17$. Наявність у термічно обробленому кліноптилоліті, аналогічного з вихідним мінералом, часткового заповнення координаційних сфер лужних катіонів, забезпечило можливість фракціонування ізотопів водню в каналах мінералу з коефіцієнтом $\alpha = 1,16$. Термічна обробка кліноптилоліту змінила співвідношення ізотопів водню і в гідроксильних групах, де відповідно збільшився коефіцієнт фракціонування α до 1,05.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гречановская Е.Е. Метрика элементарной ячейки и Si/Al-отношение в цеолитах ряда гейландит — клиноптилолит Сокирницкого месторождения (Закарпатье, Украина) // *Мінерал. журн.* — 2010. — **32**, № 4. — С. 12—22.
2. Гречановская Е.Е., Мельников В.С. Микрогетерогенность гейландита-клиноптилолита и ее проявление при дегидратации // *Минералогические музеи.* — СПб. : С.-Петербург. гос. ун-т, 2005. — С. 243—244.
3. Дир У.А., Хауи Р.А., Зузмани Дж. Породообразующие минералы. — М. : Мир, 1966. — Т. 3. — 317 с.
4. Долін В.В., Пушкарьов О.В., Шраменко І.Ф., Бобков В.М., Іщук О.О., Орлов О.О., Дікарев О.О., Ковалюх М.М., Скрипкін В.В., Главацька О.В., Приймаченко В.М., Долін В.В. (мол.), Стеценко Д.О., Тотюник С.Ю., Коротких Д.І., Шевченко О.Л., Яковлев Є.О. Тритій в біосфері. — К. : Наук. думка, 2012. — 224 с.
5. Кукушкин Ю.Н. Лиганды координационных соединений. — Л. : Изд-во Ленинград. технолог. ин-та им. Ленсовета, 1981. — 74 с.
6. Мак-Бен Дж. Сорбция газов и паров твердыми телами. — М.-Л. : Госхимиздат, 1934. — 397 с.
7. Несмеянов А.Н. Радиохимия. — М. : Химия, 1972. — 591 с.
8. Поспелов Г.Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. — Новосибирск : Наука, 1973. — 355 с.
9. Пушкарьов О.В., Приймаченко В.М. Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами // *Зб. наук. пр. Ін-ту геохімії навколиш. середовища.* — 2010. — Вип. 18. — С. 149—161.
10. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. — Киев : Наук. думка, 1988. — 248 с.
11. Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Киров Г.Н., Филизова Л.Д. Природные цеолиты. — М. : Химия, 1985. — 224 с.
12. Ali A.A., El-Bishtawi R. Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff // *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* — 1997. — **69**. — P. 27—34.
13. Ambruster T. Dehydration mechanism of clinoptilolite and heulandite : Single-crystal X-ray study of Na-poor, Ca-, K-, Mg-rich clinoptilolite at 100 K // *Amer. Miner.* — 1993. — **78**. — P. 260—264.
14. Ambruster T., Gunter M.E. Crystal structures of natural zeolites // *Revs Mineral. and Geochem.* — Vol. 45. — Natural Zeolites: Occurrence, properties, applications / Eds. D.L. Bish, D.W. Ming. — Mineralogical Society of America, 2001. — P. 1—61.
15. Ataman G. Formation of zeolites in Western Anatolia // *Yerbilimleri (Turkish).* — 1997. — **3**. — P. 85—94.
16. Breck D.W. Zeolite, molecular sieves. Structure, chemistry, and use. — N. Y., London, Sydney, Toronto, 1974. — 781 p.
17. Brindley G.W. Discussions and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates // *Clay and clay minerals: Proc. 14th Nat conf.* — Oxford etc. : Pergamon Press, 1966. — P. 27—34.
18. Gally E., Gottardi G., Mayer H., Preisings A., Passaglia E. The structure of potassium — exchanged heulandite at 293, 373 and 593 K // *Acta Cryst.* — 1983. — **B 39**. — P. 189—197.
19. Goldansky V.I., Trahtenberg L.I., Flerov V.N. Tunneling phenomena in Chemical Physics. — N.-Y. : Gordon and Breach Science Publ., 1989. — 328 p.
20. Hammes-Shiffer S. Mixed quantum/classical dynamics of single proton, multiple proton, and proton-coupled electron transfer reaction in the condensed phase // *Advances in Classical Trajectory Methods.* — 1998. — **3**. — P. 73—119.

21. Koyama K., Takeuchi Y. Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability // *Zeitschrift für Kristallographie*. — 1977. — No 145. — P. 216—239.
22. Melnikov V.S., Grechanovs'ka O. Si/Al-ration in heulandite-clinoptilolite series and genesis of Transcarpatian zeolite deposits / Carpathian-Balkan Geol. Assoc., XVI Congr. Aug. 30th-Septem. 2nd. — Vienna, Austria, 1998. — Abstracts. — P. 378.
23. Mortier W.G., Pearce J.R. Thermal stability of heulandite-type framework: crystal structure of calcium/ammonium form dehydrated at 483 K // *Amer. Miner.* — 1981. — **66**. — P. 309—314.
24. Némethy G., Scheraga H.A. Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. I. A Model for the Thermodynamic Properties of Liquid Water // *J. Chem. Phys.* — 1962. — **36**. — P. 3382.
25. Yang P., Stolz J., Armbruster T., Gunter M.E. Na, K, Rb, and Cs exchange in heulandite single crystals: Diffusion kinetics // *Amer. Miner.* — 1997. — **82**. — P. 517—525.
26. Zakn D., Brickmann J. Quantum-classical simulation of proton migration in water // *Jsr. J. Chem.* — 1999. — **39**. — No 3—4. — P. 463—482.

Надійшла 30.03.2017

REFERENCES

1. Grechanovskaya, E.E. (2010), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 32, No 4, Kyiv, UA, pp. 12-22.
2. Grechanovskaya, E.E. and Mel'nikov, V.S. (2005). *Mineralogicheskije muzei*, St.-Petersburg Gos. Univ. Publ. House, St.-Petersburg, RU, pp. 243-244.
3. Deer, W.A., Howie, R.A. and Zussman, J. (1966), *Porodoobrazuyushchie mineraly*, in 5 vol., Vol. 3, Mir, Moscow, RU, 317 p.
4. Dolin, V.V., Pushkar'ov, O.V., Shramenko, I.F., Bobkov, V.M., Ishchuk, O.O., Orlov, O.O., Dikaryev, O.O., Kovalyukh, M.M., Skrypkina, V.V., Hlavats'ka, O.V., Pryimachenko, V.M., Dolin, V.V. (mol.), Stetsenko, D.O., Tyutyunyk, S.Yu., Korotkykh, D.I., Shevchenko, O.L. and Yakovlyev, Ye.O. (2012), *Tritiy v biosferi*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 224 p.
5. Kukushkin, Yu.N. (1981), *Ligandy koordinacionnyh soedineniy*, Izd-vo Leningrad. Tehnol. In-ta im. Lensovetu, Leningrad, RU, 74 p.
6. Mak-Ben, Dzh. (1934), *Sorbciya gazov i parov tverdymi telami*, Goshimizdat, Moscow, Leningrad, RU, 397 p.
7. Nesmeyanov, An.N. (1972), *Radiohimiya*, Himiya, Moscow, RU, 591 p.
8. Pospelov, G.L. (1973), *Paradoksy, geologo-fizicheskaya sushchnost' i mehanizmy metasomatoza*, Nauka, Novosibirsk, RU, 355 p.
9. Pushkar'ov, O.V. and Priymachenko, V.M. (2010), *Zb. nauk. pr. Inst. Geohimii Navkolysn'ogo Seredovyscha*, Vyp. 18, Kyiv, UA, pp. 149-161.
10. Tarasevich, Yu.I. (1988), *Stroenie i himiya poverhnosti sloistyh silikatov*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 248 p.
11. Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N. and Filizova, L.D. (1985), *Prirodnye tseolity*, Himiya, Moscow, RU, 224 p.
12. Ali, A.A. and El-Bishtawi, R. (1997), *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, Vol. 69, pp. 27-34.
13. Armbruster, T. (1993), *Amer. Miner.*, Vol. 78, pp. 260-264.
14. Armbruster, T. and Gunter, M.E. (2001), *Reviews in Mineral. and Geochem.*, Vol. 45, *Natural Zeolites: Occurrence, properties, applications*, in Bish, D.L. and Ming, D.W. (eds.), Mineral. Soc. of Amer., USA, pp. 1-61.
15. Ataman, G. (1997), *Yeyirbilimleri*, Vol. 3, Turkish, pp. 85-94.
16. Breck, D.W. (1974), *Zeolite, molecular sieves. Structure, chemistry, and use*, N. Y., London, Sydney, Toronto, CA, 781 p.
17. Brindley, G.W. (1966), *Clay and clay minerals, Proc. 14th Nat. conf.*, Oxford etc. Pergamon Press, Oxford, pp. 27-34.
18. Gally, E., Gottardi, G., Mayer, H., Preisings, A. and Passaglia, E. (1983), *Acta Cryst.*, Vol. B 39, pp. 189-197.
19. Goldansky, V.I., Trahtenberg, L.I. and Flerov, V.N. (1989), *Tunneling phenomena in Chemical Physics*, Gordon and Breach Science Publ., N.-Y., 328 p.
20. Hammes-Shiffer, S. (1998), *Advances in Classical Trajectory Methods*, Vol. 3, pp. 73-119.
21. Koyama, K. and Takeuchi, Y. (1977), *Zeitschrift für Kristallographie*, No 145, pp. 216-239.
22. Melnikov, V.S. and Grechanovskaya, E.E. (1998), *Carpathian-Balkan geol. assoc., XVI Congr. Aug. 30th-Sept. 2nd*, Abstracts, Vienna, Austria, p. 378.
23. Mortier, W.G. and Pearce, J.R. (1981), *Amer. Miner.*, Vol. 66, pp. 309-314.
24. Némethy, G. and Scheraga, H.A. (1962), *J. Chem. Phys.*, Vol. 36, p. 3382.
25. Yang, P., Stolz, J., Armbruster, T. and Gunter, M.E. (1997), *Amer. Miner.*, Vol. 82, pp. 517-525.
26. Zakn, D. and Brickmann, J. (1999), *Jsr. J. Chem.*, Vol. 39, No 3-4, pp. 463-482.

Received 30.03.2017

*И.М. Руденко*¹, *А.В. Пушкарев*¹,
*В.Вик. Долін*¹, *А.В. Зубко*¹, *Е.Е. Гречановская*²

¹ ГУ "Институт геохимии окружающей среды НАН Украины"
03680, г. Киев-142, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34-а
E-mail: Irina_mihalovna@ukr.net

² Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины
03680, г. Киев-142, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34

ТРИТИЕВЫЙ ИНДИКАТОР ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМОМОДИФИКАЦИИ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КЛИНОПТИЛОЛИТА

Возможность термомодификации адсорбционных свойств клиноптилолита Сокирницького месторождения (Украина) оценена в результате экспериментальных исследований с использованием тритиевого индикатора. Эксперименты продолжительностью до 10 месяцев выполняли в закрытых стационарных системах с неизменным естественным клиноптилолитом и аналогичным минералом, но термически обработанным при температуре 110 °С. В этих условиях весь тритий находился в закрытых экспериментальных системах, что обеспечивало возможность получения балансовых оценок распределения трития между жидкой фазой и разными структурными позициями минерала. Показано, что при этом происходит фракционирование изотопов водорода. Определены особенности накопления трития в структуре цеолита. Установлено, что термическая обработка клиноптилолита способствует увеличению накопления трития в поверхностно адсорбированной форме, но несколько уменьшает его вхождение и закрепление в каналах минерала. Канальная и поверхностно адсорбированная формы нахождения составляют главную часть трития, поглощенного минералом. На адсорбционную емкость структурно связанной формы нахождения термическая обработка практически не влияет.

Ключевые слова: клиноптилолит, термомодификация, адсорбция, тритий, фракционирование, изотопы водорода.

*I.M. Rudenko*¹, *O.V. Pushkar'ov*¹,
*V.Vik. Dolin*¹, *O.V. Zubko*¹, *E.E. Grechanovskaya*²

¹ SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine"
34-a, Acad. Palladin Av., Kyiv-142, Ukraine, 03680
E-mail: Irina_mihalovna@ukr.net

² M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Av., Kyiv-142, Ukraine, 03680

TRITIUM INDICATOR OF EFFECTIVENESS OF THERMOMODIFICATION OF ADSORPTION PROPERTIES OF CLINOPTILOLITE

The possibility of thermomodification of adsorption properties of clinoptilolite of the Sokyryntsiya deposit (Ukraine) is estimated by experimental studies using a tritium indicator. The 10-month long experiments were performed in closed stationary systems with unchanged natural clinoptilolite and a similar mineral, but thermally treated at a temperature of 110 °C. Under these conditions, all tritium was in closed experimental systems, which provided an opportunity to obtain balance estimates of the tritium distribution between the liquid phase and various structural positions of the mineral. It is shown that fractionation of hydrogen isotopes occurs in this case. The specific features of the accumulation of tritium in the structure of the zeolite are determined. It has been established that the thermal treatment of clinoptilolite contributes to an increase in tritium accumulation in a superficially adsorbed form, but it somewhat reduces its occurrence and fixation in the mineral channels. The channel and surface adsorbed forms of occurrence form the main part of tritium absorbed by the mineral. The heat treatment practically does not affect the adsorption capacity of the structurally related form of the occurrence.

Keywords: clinoptilolite, thermomodification, adsorption, tritium, fractionation, isotopes of hydrogen.