



УДК 541.183:543.05:544.72

## Математическое моделирование процесса сорбции ионов $\text{La}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Pr}^{3+}$ из смешанных растворов цеолитовым туфом

Зонхоева Э.Л., Дампилова Б.В.

*ФГБУН Геологический институт Сибирского отделения Российской академии наук, Улан-Удэ*

Поступила в редакцию 23.02.2017 г.

Методом симплексных решеток выполнено моделирование процесса извлечения ионов  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  из их смешанных растворов природным клиноптилолитовым туфом. Выбрано регрессионное уравнение, адекватно описывающее взаимодействия между компонентами сорбата. Установлено, что тройные взаимодействия в смесях способствуют большему суммарному извлечению ионов РЗЭ по сравнению с двойными. На тернарном графике выявлена область максимального извлечения цеолитовым туфом суммы металлов из трехкомпонентных смесей.

**Ключевые слова:** метод симплексных решеток, сорбция, редкоземельные элементы, цеолит.

## Study of the concentration of $\text{La}^{3+}$ , $\text{Ce}^{3+}$ , $\text{Pr}^{3+}$ ions from mixed solutions by the zeolite tuff method using the simplex lattice method

Zonkhoeva E.L., Dampilova B.V.

*Geological Institute Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude*

The purpose of this work was to investigate the effect of interactions between the ions of light rare-earth elements La (x1), Ce (x2), Pr (x3) in mixed solutions on the degree of their extraction by natural zeolite tuff by the simplex lattice method. A regression equation was found, the adequacy of which was estimated by the Student's test. From the analysis of the resulting equation, the effect of pair interactions in La-Ce and La-Pr mixtures on the decrease of the total capacity of the sorbent follows, whereas interactions in mixtures of Ce-Pr, on the contrary, led to its increase. The extraction of the sum of metal ions from ternary mixtures is higher than from double mixtures and individual solutions. The graphic image of the response surface of the La-Ce-Pr system is given in the form of a ternary diagram of the level lines. The response surface reveals complex relationships between variables. The values of the independent variables that fall in the central region of the ternary diagram are optimal for the maximum extraction of the sum of metals. Sorption of REE mixture under dynamic conditions on zeolite tuff from technogenic waters of the Khiagdinsky uranium-scandium-rare-earth deposit was studied. Chemical analysis of anthropogenic water showed the presence of  $\text{Ce} > \text{La} > \text{Y} > \text{Yb}$  ions in descending order. The sum of recovered REE was 0.51 mg, which corresponded to their complete recovery. The distribution of cerium and lanthanum ions along the column has an uneven adsorption-desorption character, in contrast to yttrium and ytterbium ions, uniformly distributed along the length of the column. The adsorption-desorption character of sorption, which is most pronounced for Ce ions, confirms the strong effect of their presence, detected by the simplex lattice method, on the capacity of zeolite tuff.

**Keywords:** simplified grating method, sorption, rare-earth elements, zeolit.

## Введение

Основными задачами планирования эксперимента являются сокращение объема экспериментов и оптимизация процесса. Традиционная схема активного эксперимента, или иначе схема Гаусса-Зейделя, включает в себя измерение функции отклика исследуемой системы при поочередном варьировании одного из факторов при постоянстве других и применима к простым системам [1]. Возникновение планирования многофакторных экспериментов связано с работой Фишера «The Design of Experiments», появившейся в 1935 году. Многофакторные эксперименты (полный факторный эксперимент, дробный факторный эксперимент, центральные композиционные планы, звездные планы, симплекс-планы и т.д.) предоставляют возможность одновременного изменения факторов, минимизации числа опытов.

Планирование эксперимента используется в металлургии [2], различных химических и технологических производствах [1, 3-5]. Для исследования физико-химических диаграмм состав - свойство используют метод симплексной решетки, разработанный Г. Шеффе в 1958 г [6 - 8].

Метод симплексных решеток использован для получения регрессионных уравнений и диаграмм процессов растворения сульфидов сурьмы (III, V) в системах, моделирующих технологические процессы извлечения золота из упорного сульфидного сырья [6]. Применение данного метода позволило изучить распределение образующихся анионных форм серы в системах, моделирующих золотоизвлекательные производства [7]. Получены уравнения, описывающие зависимость состав - свойство в 3-х, 4-х - компонентных водно-органических системах [8]. Методом симплексных решеток определены оптимальные значения содержания оксидов никеля, меди и марганца в никель-медь-марганцевом катализаторе [9].

Характерным для семейства редкоземельных элементов (РЗЭ), подразделяющегося на два подсемейства – цериевое (лёгкие - La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) и иттриевое (тяжёлые - Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), является близость ряда химических и некоторых физических свойств, что весьма затрудняет их выделение из смесей. Ранее нами был применен метод симплексных решеток при извлечении природным катионообменником - клиноптилолитовым туфом ионов лантана, празеодима, иттербия из их смесей [10]. Установлено, что лантан и празеодим извлекаются лучше из двойных смесей с иттербием и хуже из смеси друг с другом, что объясняется близостью радиусов их ионов. Максимальное извлечение ионов металлов из индивидуальных растворов и двойных смесей достигает 2,2-2,6 мг/г, а из тройных смесей до 3,3 мг/г, что указывает на проявление синергизма действия [11] в трехкомпонентных растворах.

Целью настоящей работы было исследование влияния взаимодействий ионов легких редкоземельных элементов (La, Ce, Pr) в смешанных растворах на степень извлечения природным цеолитовым туфом путем математического моделирования процесса.

## Теоретическая часть

Метод симплексных решеток используют для исследования свойств многокомпонентной системы в зависимости от состава [12]. Важным свойством данного метода является композиционность, т.е. способность включать в себя планы низших порядков. Зависимость “состав-свойство” для трехкомпонентной системы отображается в координатах правильного треугольника, на сторонах которого откладывают доли компонентов  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ . Условием применения способа является ограничение  $x_1$

+  $x_2 + x_3 = 1$ . Процесс сорбции можно описать в виде уравнения:  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n, t)$ . В общем случае регрессионное уравнение записывается в виде полиномиального уравнения с неизвестными коэффициентами:  $y = b_0 + b_1x_1 + \dots + b_kx_k + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + \dots + b_{k-1,k}x_{k-1}x_k + \dots + b_{11}x_1^2 + \dots + b_{kk}x_k^2$ .

Уравнения регрессии усложняются с учетом всех факторов при переходе друг от друга, включая дополнительные точки плана [5].

- 1)  $\hat{Y} = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3$ ;
- 2)  $\hat{Y} = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3$ ;
- 3)  $\hat{Y} = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{1123}x_1^2x_2x_3 + \beta_{1223}x_1x_2^2x_3 + \beta_{1233}x_1x_2x_3^2$ ;
- 4)  $\hat{Y} = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3$ ;
- 5)  $\hat{Y} = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{123}x_1x_2x_3$ ;
- 6)  $\hat{Y} = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \beta_{1123}x_1^2x_2x_3 + \beta_{1223}x_1x_2^2x_3 + \beta_{1233}x_1x_2x_3^2$ ;
- 7)  $\hat{Y} = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 + \gamma_{12}x_1x_2(x_1 - x_2) + \gamma_{13}x_1x_3(x_1 - x_3) + \gamma_{23}x_2x_3(x_2 - x_3) + \delta_{12}x_1x_2(x_1 - x_2)^2 + \delta_{13}x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + \delta_{23}x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + \beta_{1123}x_1^2x_2x_3 + \beta_{1223}x_1x_2^2x_3 + \beta_{1233}x_1x_2x_3^2$ .

Значения коэффициентов уравнения регрессии вычисляют по методу наименьших квадратов (МНК) или по специально выведенным формулам [5, 12]. Для статистической оценки регрессионного уравнения проводят проверку однородности дисперсии среднего арифметического значения в каждой строке матрицы по критерию Кохрена, рассчитывают дисперсию воспроизводимости, проверяют значимость коэффициентов уравнения регрессии и его адекватность с использованием критерия Стьюдента. Проверку адекватности выбранного уравнения проводят по одному или нескольким дополнительным проверочным точкам.

Важнейшим этапом данного метода является интерпретация регрессионного уравнения, которая включает в себя анализ влияния отдельных факторов и их взаимодействий, особенности поведения отклика в различных частях факторного пространства и оптимизация исследуемого процесса [1]. Зависимость отклика от относительного содержания компонентов в трехкомпонентной смеси может быть визуализирована в виде тернарных поверхностей [13].

## Эксперимент

В работе использован цеолитовый туф Холинского месторождения (ТУ-2163-001-12763074-97) с содержанием клиноптилолита 67%. С помощью рентгеноструктурного анализа туфа установлено наличие рентгеноаморфной фазы 14% и примесей кварца 5%, кристобалита 12%, полевого шпата 2%. Примеси в нормальных условиях не проявляют ионнообменных свойств и рассматриваются как инертный наполнитель [14]. Цеолитовый туф предварительно измельчали и отбирали фракцию зерен диаметром 1-2 мм. В эксперименте использованы 0.003 М растворы сульфата лантана, церия и празеодима. Смешанные растворы редкоземельных элементов готовились таким образом, чтобы выполнялось условие:  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ , где  $x_1$  – доля ионов лантана,  $x_2$  – доля ионов церия,  $x_3$  – доля ионов празеодима. Содержание редкоземельных элементов в растворе определялось на атомно-эмиссионном спектрометре Optima 2000DV с индуктивно связанной плазмой. Количество извлеченных цеолитовым туфом ионов металлов находили после разложения твердых образцов по методике предприятия (МП № 2, ГИН СО РАН). Эксперименты проводили в трех повторностях при соотношении твердой и жидкой фаз 1:100, времени контакта фаз в течение 24 ч для достижения равновесия.

Входным параметром являлась концентрация металлов, выходным – емкость цеолитового туфа, т.е. количество извлеченного металла. Состав тройных смесей приведен в матрице планирования (табл.1), построенной с учетом взаимодействия факторов, содержащей дополнительную точку для проверки адекватности регрессионного уравнения. Обработка экспериментальных данных и расчеты проводились с помощью процессора электронных таблиц Microsoft Excel. Тернарные графики построены с помощью интегрированной системы анализа и управления данными STATISTICA [13]. В таблице 1 приведены экспериментальные данные статической обменной емкости цеолитового туфа для каждого элемента и их суммарное значение  $Y$ . Значения емкости туфа при извлечении ионов металлов из индивидуальных растворов изменяются в ряду:  $La > Ce > Pr$ .

Таблица 1. Матрица планирования извлечения туфом смеси La ( $x_1$ ), Ce ( $x_2$ ), Pr ( $x_3$ )

№	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$Y_{La}$	$Y_{Ce}$	$Y_{Pr}$	$Y$	$Y$
1	1	0	0	0.30±0.05	-	-	$Y_1$	0.30±0.05
2	0	1	0	-	0.21±0.06	-	$Y_2$	0.21±0.06
3	0	0	1	-	-	0.18±0.03	$Y_3$	0.18±0.03
4	0.5	0.5	0	0.08±0.01	0.15±0.03	-	$Y_{12}$	0.23±0.03
5	0.5	0	0.5	0.12±0.02	-	0.11±0.02	$Y_{13}$	0.23±0.02
6	0	0.5	0.5	-	0.16±0.03	0.10±0.01	$Y_{23}$	0.26±0.02
7	0.25	0.75	0	0.08±0.01	0.18±0.04	-	$Y_{1222}$	0.26±0.03
8	0.25	0	0.75	0.08±0.01	-	0.14±0.02	$Y_{1333}$	0.22±0.02
9	0	0.25	0.75	-	0.13±0.02	0.15±0.03	$Y_{2333}$	0.28±0.03
10	0.75	0.25	0	0.11±0.01	0.10±0.02	-	$Y_{1112}$	0.21±0.02
11	0.75	0	0.25	0.16±0.03	-	0.08±0.01	$Y_{1113}$	0.24±0.02
12	0	0.75	0.25	-	0.16±0.04	0.09±0.02	$Y_{2223}$	0.25±0.04
13	0.5	0.25	0.25	0.09±0.02	0.12±0.03	0.09±0.03	$Y_{1123}$	0.30±0.05
14	0.25	0.5	0.25	0.07±0.01	0.13±0.03	0.08±0.01	$Y_{1223}$	0.28±0.04
15	0.25	0.25	0.5	0.07±0.01	0.13±0.04	0.12±0.02	$Y_{1233}$	0.32±0.04
16	0.333	0.333	0.333	0.08±0.01	0.14±0.05	0.09±0.02	$Y_{123}$	0.31±0.05

Путем подстановки коэффициентов в уравнения регрессии найдены расчетные значения откликов в экспериментальных точках. Сопоставлением расчетных и экспериментальных значений откликов выбрано следующее уравнение регрессии:  $\hat{Y} = 0.3x_1 + 0.21x_2 + 0.18x_3 - 0.1x_1x_2 - 0.04x_1x_3 + 0.26x_2x_3 - 0.5067x_1x_2(x_1 - x_2) - 0.2133x_1x_3(x_1 - x_3) - 0.2400x_2x_3(x_2 - x_3) - 0.0267x_1x_2(x_1 - x_2)^2 - 0.0533x_1x_3(x_1 - x_3)^2 + 0.4533x_2x_3(x_2 - x_3)^2 + 4.5067x_1^2x_2x_3 - 2.027x_1x_2^2x_3 + 2.8533x_1x_2x_3^2$ .

Расчетное значение Кохрена  $G_p$  равно 0.0579, табличное  $G_{табл} = 0.3346$ , т.е. выполнено условие  $G_p < G_{табл}$ . Значение дисперсии воспроизводимости равно  $2.3 \cdot 10^{-4}$ , дисперсия коэффициентов регрессии равна  $1.53 \cdot 10^{-5}$ . Минимальное значение коэффициентов равно 4.15, что больше критерия Стьюдента  $t_{табл} = 2.35$ , т.е. выполнено условие  $t_{pi} > t_{табл}$ . Адекватность выбранного уравнения регрессии оценена по данным, приведенным в табл. 2. Значение  $t_u$  меньше  $t_{табл}$ , что доказывает ее адекватность. Доверительный интервал, определяющий ошибку предсказываемого отклика, равен 0.0894.

Таблица 2 - Проверка адекватности уравнения регрессии извлечения туфом ионов La, Ce, Pr

Состав смеси, доли единицы			$Y$	$\hat{Y}$	$ Y - \hat{Y} $	$\xi$	$t_u$	$t_{табл}$
$x_1$	$x_2$	$x_3$						
0.1688	0.3636	0.4675	0.31	0.3087	0.0013	1.015	0.40	2.35

## Обсуждение результатов

В выбранном уравнении регрессии рассматриваемые факторы, т.е. концентрации РЗЭ, являются однотипными, что позволяет проводить интерпретацию данного уравнения.

При его интерпретации были рассмотрены знаки и абсолютные величины коэффициентов. Так, значение коэффициента в уравнениях регрессии при  $x_1x_3$  наименьшее, что указывает на низкое извлечение РЗЭ из двухкомпонентной смеси, содержащей ионы La и Ce. Наоборот, взаимодействия между ионами Pr и Ce оказали синергическое действие на увеличение емкости, о чем можно судить по наличию положительного знака при произведении  $x_2x_3$ . Взаимодействия между ионами La и Pr, La и Ce повлияли на снижение емкости цеолитового туфа, причем это влияние больше в двойной системе La - Pr. Абсолютные величины коэффициентов при произведениях всех трех факторов, по сравнению с парными, являются наиболее значимыми, что указывает на возрастание влияния взаимодействий ионов РЗЭ в растворе на емкость туфа.

Тернарная диаграмма (рис. 1) наглядно иллюстрирует большее извлечение ионов металлов из тройных смесей. Значения независимых переменных, попавшие в центральную область тернарной диаграммы, являются оптимальными для максимального извлечения суммы металлов.

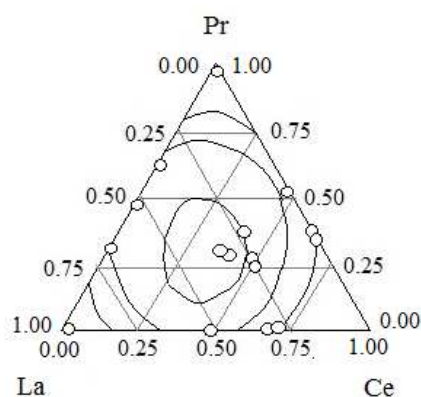


Рис. 1. Тернарная диаграмма линий уровня извлечения туфом ионов La, Ce, Pr из смешанных растворов

Изучена сорбция смеси РЗЭ в динамических условиях на клиноптилолитовом туфе из техногенных вод Хиагдинского уран-скандий-редкоземельного месторождения. Техногенная вода представляла собой сернокислотный раствор из наблюдательной скважины, обеспечивающей контроль и оценку состояния подземных вод. Исходный раствор подавали в верхнюю часть колонки и определяли распределение исследуемых ионов по длине колонки в направлении потока. Химический анализ техногенной воды показал присутствие Y, Ce, La, Yb в суммарном количестве  $0.51 \text{ мг/дм}^3$ ,  $\text{pH}=5$ . Содержание остальных РЗЭ в виду их низкого количества не было обнаружено. Эксперимент проведен в следующих условиях: диаметр зерен туфа 1-2 мм, масса туфа 50 г, диаметр колонки 1 см, высота рабочего слоя 70 см, объемная скорость подачи раствора  $0.3 \text{ см}^3/\text{мин}$ . При пропускании  $1 \text{ дм}^3$  техногенной воды через колонку с туфом извлечено церия –  $0.27 \text{ мг/дм}^3$ , лантана –  $0.13 \text{ мг/дм}^3$ , иттрия –  $0.10 \text{ мг/дм}^3$ , иттербия –  $0.05 \text{ мг/дм}^3$ . Сумма извлеченных РЗЭ составила 0.51 мг, что соответствует их полному извлечению.

Емкость туфа снижается в ряду  $Ce > La > Y > Yb$  в соответствии с их содержанием в растворе. Распределение ионов церия и лантана вдоль колонки носит неравномерный адсорбционно-десорбционный характер (рис. 2). Итрий и иттербий равномерно распределены по длине колонки. Адсорбционно-десорбционный характер сорбции, наиболее ярко выраженный для ионов  $Ce$ , подтверждает сильное влияние их присутствия, обнаруженного методом симплексных решеток, на емкость цеолитового туфа.

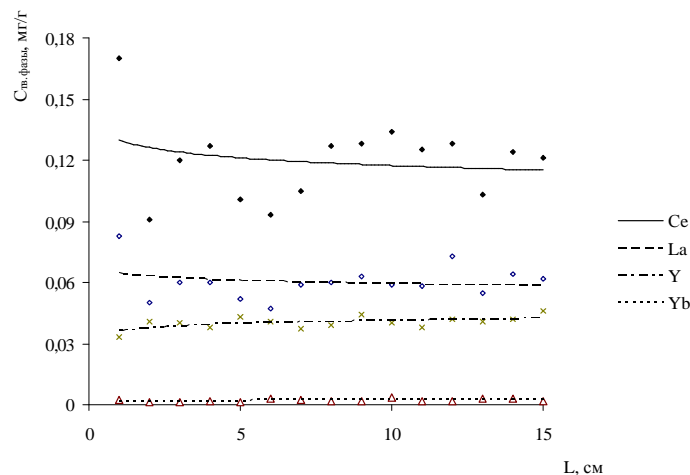


Рис. 2. Распределение ионов РЗЭ по длине колонки с клиноптилолитовым туфом.

## Заключение

Для моделирования процесса извлечения РЗЭ из их смесей природным клиноптилолитовым туфом использован метод симплексных решеток, который позволил обнаружить сложные взаимодействия в системе. Отмечен синергизм действия на емкость цеолитового туфа в двойной системе  $Pr-Ce$ . Тернарная диаграмма линий уровня показала максимальное извлечение суммы металлов из трехкомпонентных смесей. Концентрирование туфом смеси РЗЭ из техногенных вод Хиагдинского уранового месторождения выявило различный характер распределения РЗЭ по длине слоя сорбента.

## Список литературы

1. Вершинин В.И., Перцев Н.В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. Омск. ОмГУ. 2005. 216 с.
2. Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. Алма-Ата. Наука. 1977. 37 с.
3. Ровенькова Т.А. Планирование эксперимента в производстве химических волокон. М. Химия. 1977. 175 с.
4. Рузимов Л.П., Слободчикова Р.И. Планирование эксперимента в химии и химической технологии. М. Химия. 1980. 280 с.
5. Аввакумова Н.И., Садова А.Н., Харитонов Е.А., Павлий В.Г., Дюдина И.А. Основы планирования и обработки результатов эксперимента в работах по химии, технологии и переработки пластмасс. Казань. КХТИ. 1982, 60 с.
6. Чубаров А.В., Белоусова Н.В., Казаченко А.С. // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2009. Т.2. №2. С. 165-172.
7. Чубаров А.В., Белоусова Н.В., Казаченко А.С., Максименко А.В. // Журнал

*Сибирского федерального университета. Серия: Химия.* 2008. Т.1. № 3. С. 235-241.

8. Крутихин Е.В. Дисс. канд. хим. наук. Пермь. 2009. 135 с.

9. Зиновьева Т.А. // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* 2007. № 7. Т. 73. С. 76-78.

10. Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2012. Т. 12. № 3. С. 439-444.

11. Чемлева Т.А., Микешина Н.Г. Применение симплекс-решетчатого планирования эксперимента при исследовании диаграмм состав-свойство.

Новые идеи планирования эксперимента. Под ред. Налимова В.В. М. Наука, 1969. С. 191-208.

12. Новик Ф.С., Минц Р.С., Малков Ю.С. // *Заводская лаборатория.* 1967. Т. 23. № 7. С. 840-847.

13. Боровиков В.П. STATISTICA. Искусство анализа данных на компьютере: для профессионалов. Санкт-Петербург. Питер. 2003. 688 с.

14. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионобменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М. Наука. 1988. 128 с.

## References

1. Vershinin V.I., Percev N.V. Planirovanie i matematicheskaja obrabotka rezul'tatov himicheskogoj eksperimenta. Omsk, OmGU, 2005, 216 p.

2. Malyshev V.P. Matematicheskoe planirovanie metallurgicheskogo i himicheskogo jeksperimenta. Alma-Ata, Nauka, 1977, 37 p.

3. Roven'kova T.A. Planirovanie jeksperimenta v proizvodstve himicheskikh volokon. Moskva, Himija, 1977, 175 p.

4. Ruzimov L.P., Slobodchikova R.I. Planirovanie jeksperimenta v himii i himicheskoi tehnologii. Moskva, Himija, 1980, 280 p.

5. Avvakumova N.I., Sadova A.N., Haritonov E.A., Pavlij V.G., Djudina I.A. Osnovy planirovanija i obrabotki rezul'tatov jeksperimenta v rabotah po himii, tehnologii i pererabotki plastmass. Kazan', KHTI, 1982, 60 p.

6. Chubarov A.V., Belousova N.V., Kazachenko A.S. // *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Serija: Himija.* 2009. Vol. 2. No 2. pp. 165-172.

7. Chubarov A.V., Belousova N.V., Kazachenko A.S., Maksimenko A.V., *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Serija: Himija,* 2008, Vol. 1, No 3, pp. 235-241.

**Зонхоева Эльвира Лопсондоржиевна** - к.х.н., в.н.с., лаборатория гидрогеологии и геоэкологии ФБГУН Геологического института СО РАН, Улан-Удэ

**Дампилова Баярма Викторовна** – к.х.н., н.с., лаборатория гидрогеологии и геоэкологии ФБГУН Геологического института СО РАН, Улан-Удэ

8. Krutihin E.V. Diss. kand. him. nauk. Perm', 2009, 135 p.

9. Zinov'eva. T.A., *Zavodskaja laboratorija. Diagnostika materialov,* 2007, No 7, Vol. 73, pp. 76-78.

10. Dampilova B.V., Zonkhoeva E.L. *Sortsionnye i khromatograficheskie protsessy,* 2012, Vol. 12, No 3, pp. 439-444.

11. Chemleva T.A., Mikeshina N.G. Prime-nenie simpleks-reshetchatogo planirovanija jeksperimenta pri issledovanii diagramm sostav-svojstvo. *Novye idei planirovanija jeksperimenta.* Pod red. Nalimova V.V. M., Nauka, 1969, pp. 191-208.

12. Novik F.S., Minc R.S., Malkov Yu.S., *Zavodskaja laboratorija,* 1967, Vol. 23, No 7, pp. 840-847.

13. Borovikov V.P. STATISTICA. Iskusstvo analiza dannyh na komp'jutere: dlja professionalov. St. Peterburg, Piter, 2003, 688 p.

14. Chelishhev N.F., Volodin V.F., Krjukov V.L. Ionoobmennye svojstva prirodnyh vysokokremnistyh ceolitov. M., Nauka, 1988, 128 p.

**Zonkhoeva Elvira L.** - Ph. D (Chem), leading researcher, Geological Institute Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, [zonhoevae@mail.ru](mailto:zonhoevae@mail.ru)

**Dampilova Bayarma V.** – Ph. D (Chem), researcher, Geological Institute Siberian Branch Russian Academy of Sciences, Ulan-Ude, [bdampilova@mail.ru](mailto:bdampilova@mail.ru)