

Т.Л.Ракитская, Т.А. Киосе, К.О. Голубчик**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ТРЕПЕЛА НА АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЙ-МЕДНОГО КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**

Методом РФА изучен фазовый состав трех образцов природного трепела (П–Тр). Установлено наличие фаз α -кварца, α -тридимита, α,β -кристобалита и кальцита, содержание которых определяется происхождением трепелов. ИК-спектральные исследования также подтвердили полифазовый характер природных минералов. В реакции окисления монооксида углерода кислородом тестировали катализаторы состава $K_2PdCl_4-Cu(NO_3)_2-KBr/П-Тр$, активность которых зависит от соотношения суммарного содержания фаз α -кварца и кальцита к суммарному содержанию фаз α -тридимита и α,β -кристобалита.

ВВЕДЕНИЕ. Анализ публикаций за последние 10 лет показал, что среди катализаторов низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом доля металлокомплексных катализаторов, закрепленных на различных носителях, составляет примерно 20 % и во всех случаях базовыми компонентами являются соединения палладия (II) и меди (II) [1]. Активность таких катализаторов регулируется за счет изменения состава прекурсоров палладия (II) и меди (II), введения дополнительных компонентов, влияющих в основном на состав координационной сферы названных металлов, а также природы носителей и способа получения катализатора [1, 2].

В отличие от работ, в которых применялись дорогостоящие носители, в нашей показана перспективность разработки и использования катализаторов на основе комплексов палладия (II) и меди (II), закрепленных на дешевых природных сорбентах Украины разного минералогического и химического состава, а именно, цеолитах [3], бентонитах [4], базальтовых туфах [3, 5] и дисперсных кремнеземах (трепел) [3]. Все перечисленные носители, кроме трепела, требуют предварительной активации кислотно-термальным способом, в результате которой изменяются не только физико-химические и структурно-адсорбционные свойства, но и фазовый состав, и соотношение доминирующих фаз носителя. Так, с увеличением содержания аморфного кремнезема в составе бентонитов различного происхождения связывают возрастание адсорбционной способности по отношению к ионам металлов

[6, 7] и каталитической активности комплексов палладия (II) и меди (II) в реакции окисления монооксида углерода кислородом [4]. Отмечается [8–10], что максимальная активность композиции $ZnCl_2$ /бентонит в реакциях алкилирования достигается при оптимальном соотношении кислотнo-активированной фазы монтмориллонита и аморфного кремнезема. На примере базальтового туфа — полифазового минерала, содержащего преимущественно монтмориллонит, морденит и клиноптилолит, определен вклад каждой из фаз в суммарную каталитическую активность нанесенных медно-палладиевых комплексов в реакции окисления монооксида углерода кислородом [5].

Из данных работ [11–17] следует, что природные кремнеземы (трепелы, диатомиты), в зависимости от происхождения, характеризуются сложным фазовым составом и, наряду с α -кварцем, содержат другие формы оксида кремния, кальцит, клиноптилолит, монтмориллонит, полевошпат, оксиды железа и других металлов; образцы отличаются кристалличностью и наличием либо отсутствием аморфной фазы SiO_2 . Природные кремнеземы главным образом применяются в качестве адсорбентов ионов металлов [11, 13, 16, 17–19] и практически не изучены в качестве носителей металлокомплексных катализаторов редокс-реакций с участием газообразных токсичных веществ.

Цель работы — установить связь между фазовым составом природного трепела разного происхождения и активностью $Pd(II)-Cu(II)/П-Тр$ катализатора окисления монооксида углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Использовались образцы природных трепелов из разных месторождений, усредненный химический состав которых по преобладающим оксидам SiO_2 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 , а также равновесные значения рН суспензии (pH_s) и величины удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$), определенные по изотермам адсорбции паров воды, представлены в табл. 1.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли на порошковом дифрактометре Siemens D500 в медном излучении ($\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$)), с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Для регистрации дифрактограмм образцы после растирания в ступке помещали в стеклянную кювету с рабочим объемом $2 \times 1 \times 0.1 \text{ см}^3$. Дифрактограммы измерены в интервале углов $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ с шагом 0.03° и временем накопления 60 с в каждой точке.

ИК-спектры таблетированных образцов получали на приборе Perkin Elmer FT-IR Spectrometer Frontier ($400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$, с разрешением 4 см^{-1}). Смесь в соотношении 1 мг вещества на 200 мг KBr прессовали под давлением 7 т/см^2 в течение 30 с.

Образцы катализатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{--Cu(NO}_3)_2\text{--KBr/П--Тр}$ (П--Тр — П--Тр(К), П--Тр(З) или П--Тр(М--П)) с одинаковым содержанием компонентов готовили по следующей методике. 10 г носителя постоянного фракционного состава (0.75 мм) пропитывали 5 мл раствора с заданным соотношением компонентов. Полученную влажную массу сушили в воздушной среде при температуре 383 К до постоянной массы.

Т а б л и ц а 1

Химический состав и некоторые физико-химические характеристики природных трепелов из разных месторождений

Носитель (месторождение)	Содержание оксидов, % масс.			pH_s [20]	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$ [21]
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3 + FeO		
П--Тр(К) (Коноплянское месторождение, Кировоградская обл., Украина)	82.1	6.8	4.5	8.75	60
П--Тр(З) (Зикеевское месторождение, Нижегородская обл., Россия)	89.2	6.5	2.5	8.75	64
П--Тр(М--П) (Могилев-Подольское месторождение, Винницкая обл., Украина)	92.0	3.0	0.9	9.22	31

Кинетику низкотемпературного окисления монооксида углерода кислородом изучали в проточной по газу термостатированной при 293 К установке, в реакторе с неподвижным слоем катализатора, при начальной концентрации CO 300 мг/м^3 , линейной скорости газовоздушной смеси (ГВС) $U = 4.2 \text{ см/с}$ и постоянной относительной влажности ГВС $76 \text{ \%}$.

Скорость реакции рассчитывали по формуле:

$$W = \frac{w(C_{\text{CO}}^{\text{H}} - C_{\text{CO}}^{\text{K}})}{m_{\text{K}}}, \text{ моль/(\text{гс})},$$

где $w = 1.67 \cdot 10^{-2}$ — объемный расход ГВС, л/с; C_{CO}^{H} , C_{CO}^{K} — начальная и конечная концентрации CO , моль/л; m_{K} — масса образца катализатора, г.

На основании экспериментальных данных для стационарного режима рассчитывали константу скорости:

$$k_1 = \frac{1}{\tau'} \ln \frac{C_{\text{CO}}^{\text{H}}}{C_{\text{CO}}^{\text{K}}}, \text{ с}^{-1},$$

где $\tau' = 1.05 \text{ с}$ — время контакта ГВС с катализатором, рассчитанное как отношение высоты слоя катализатора к линейной скорости ГВС.

На рис. 1, а–в представлены дифрактограммы образцов П--Тр(К), П--Тр(З) и П--Тр(М--П), из которых следует, что трепелы из разных месторождений существенно отличаются своими рентгеноспектральными характеристиками, являются кристаллическими, но с определенной степенью аморфизации.

Следует отметить, что в цитируемых работах [11–17, 22] очень скупо представлены результаты идентификации фазового состава природ-

ных кремнеземов и не табулированы рентгеноспектральные характеристики, что затрудняет анализ и применение этих данных для характеристики образцов природного трепела из других месторождений. В табл. 2 для образцов П--Тр(К), П--Тр(З) и П--Тр(М--П) обобщены данные о фазовом составе и межплоскостных расстояниях. Достоверность идентификации фаз α -кварца, α , β -кристобалита, α -тридимита, а также каль-

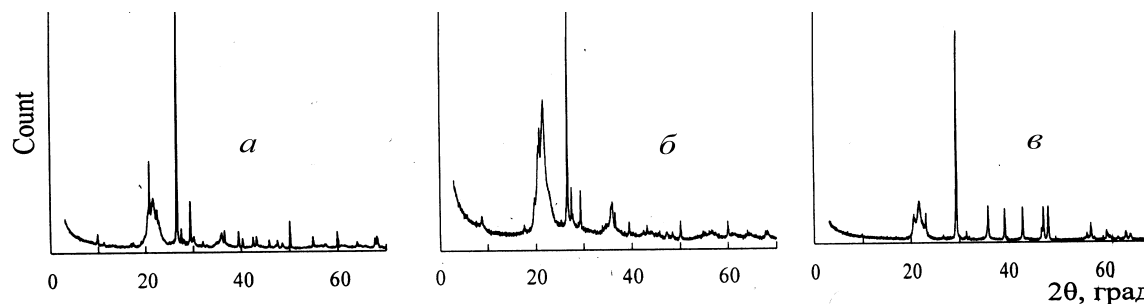


Рис. 1. Дифрактограммы образцов природного трепела: *a* — Π -Тр(К); *b* — Π -Тр(З); *v* — Π -Тр(М-Π).

Т а б л и ц а 2

Фазовый состав образцов природного трепела и межплоскостные расстояния (d , Å)

Фаза	d , Å
Π -Тр(К)	
α -SiO ₂ (α -кварц)	4.265 (4.25)*; 3.348 (3.35); 2.459 (2.45); 2.238 (2.23); 2.129 (2.12); 1.980 (1.97); 1.819 (1.82); 1.672 (1.66); 1.542 (1.54); 1.383 (1.383); 1.375 (1.375)
α -Тридимит	4.341 (4.30); 3.247 (3.21); 2.501 (2.49); 4.063 (4.08)
β -Кристобалит	4.164 (4.142); 2.532 (2.527); 2.078 (2.072)
α -Кристобалит	2.484 (2.48); 1.876 (1.87); 1.605 (1.61)
Кальцит	3.038 (3.035); 2.284 (2.285); 2.095 (2.095); 1.913 (1.913)
Π -Тр(З)	
α -SiO ₂ (α -кварц)	4.225 (4.25); 3.341 (3.35); 2.457 (2.45); 2.282 (2.29); 2.236 (2.23); 2.128 (2.12); 1.980 (1.97); 1.818 (1.82); 1.672 (1.66); 1.541 (1.541); 1.382 (1.375); 1.374 (1.375)
α -Тридимит	4.319 (4.30); 4.016 (4.08); 3.949 (3.81; 4.08); 3.247 (3.35); 2.498 (2.49); 2.093 (2.08)
β -Кристобалит	4.102 (4.142); 2.517 (2.527); 2.078 (2.072)
α -Кристобалит	1.921 (1.93); 1.877 (1.87); 1.604 (1.61)
Кальцит	3.858 (3.86); 3.039 (3.035); 2.282 (2.285); 2.093 (2.095); 1.921 (1.913); 1.876 (1.875)
Π -Тр(М-Π)	
Кальцит	3.858 (3.86); 3.039 (3.035); 2.494 (2.495); 2.282 (2.285); 2.094 (2.095); 1.912 (1.913); 1.875 (1.875)
α -Тридимит	4.295 (4.30); 4.077 (4.08); 3.818 (3.81); 2.843 (2.80); 2.494 (2.49); 2.303 (2.305) 1.626 (1.635); 1.525 (1.53)
β -Кристобалит	4.141 (4.142); 2.522 (2.527); 2.079 (2.072)
α -Кристобалит	4.039 (4.04); 3.124 (3.13); 2.843 (2.85); 2.494 (2.48); 2.110 (2.11); 2.018 (2.02); 1.604 (1.61); 1.525 (1.53); 1.440 (1.43)
α -SiO ₂ (α -кварц)	4.265 (4.25); 3.345 (3.35); 2.468 (2.45); 1.819 (1.82); 1.452 (1.43)

* В скобках приведены справочные значения d , Å.

цита доказывається хорошим, а во многих случаях идеальным совпадением экспериментальных и справочных [23] значений d . Анализ дифрактограмм показал, что в образцах Π -Тр(К) и Π -Тр(З) доминирует фаза α -кварца: на дифрактограммах (рис. 1, *a, b*) отмечается самое интенсивное отражение ($I_N = 1000$) при $2\theta = 26.606^\circ$ ($d = 3.348$ Å) и $2\theta = 26.656^\circ$ ($d = 3.341$ Å). В то же время на дифрактограмме образца Π -Тр(М-Π)

отражение при $2\theta = 26.630^\circ$ ($d = 3.345$ Å) является очень слабым ($I_N = 12$); самое интенсивное отражение ($I_N = 1000$) при $2\theta = 29.396^\circ$; $d = 3.036$ Å принадлежит доминирующей в нем фазе кальцита, что позволяет отнести его к карбонатным трепелам [11, 22]. Четкие пики на дифрактограмме образца Π -Тр(М-Π) при $2\theta > 29.396^\circ$ также приписаны кальциту. Авторы работ [16, 17] фиксировали в области 2θ от 20° до 25° широкую полосу,

Т а б л и ц а 3

Рентгеноспектральные характеристики образцов природного трепела в области 2θ от 20° до 30°

Фаза	П-Тр(К)		П-Тр(З)		П-Тр(М-П)	
	d , Å	I_N	d , Å	I_N	d , Å	I_N
а-Тридимит (1)	4.341	115	4.319	345	4.295	78
а-SiO ₂ (1)	4.265	274	4.255	404	4.265	73
б-кристобалит (1)	4.164	146	4.102	561	4.141	123
а-тридимит (2)	4.063	139	4.016	279	4.077	119
а-SiO ₂ (2)	3.348	999	3.341	999	3.345	12
Кальцит (1)	3.862	56	3.858	121	3.858	90
Кальцит (2)	3.038	142	3.039	137	3.036	1000

Т а б л и ц а 4

Содержание (ω , %) основных фаз в образцах природных трепелов

Образец	ω , %					Σ_1/Σ_2^*
	α -SiO ₂	α -Тридимит	β -Кристобалит	α -Кристобалит	Кальцит	
П-Тр(К)	58.3	21.1	6.7	3.2	10.7	2.23
П-Тр(З)	41.5	29.6	19.9	1.6	7.4	0.96
П-Тр(МП)	2.8	28.4	19.9	13.8	51.6	1.19
П-Тр(М-П)	0.6	16.2		35.5	47.3	0.93

* Σ_1 — суммарное содержание фаз α -кварца и кальцита; Σ_2 — суммарное содержание фаз α -тридимит, α , β -кристобалит.

отнесенную ими к аморфному кремнезему. Для исследуемых образцов трепела в области 2θ от 20° до 23° наблюдается сложная полоса, отдельные компоненты которой хорошо идентифицируются и принадлежат фазам α -трид, α -SiO₂, β -крист (табл. 3). На область 2θ от 20° до 30° приходятся первое и второе отражения фаз α -трид, α -SiO₂ и кальцита, а также первое для фазы β -крист. Независимо от происхождения трепела, порядок указанных отражений сохраняется, однако изменяется их относительная интенсивность:

П-Тр(К): α -SiO₂(2) $\gg$ α -SiO₂(1) $\gg$ β -кристобалит(1) $>$ кальцит(2) $>$ α -тридимит(2) $>$ α -тридимит(1) $>$ кальцит(1);

П-Тр(З): α -SiO₂(2) $\gg$ β -кристобалит(1) $>$ α -SiO₂(1) $>$ α -тридимит(1) $>$ α -тридимит(2) $>$ кальцит(1) $>$ кальцит (2);

П-Тр(М-П): кальцит(2) $\gg$ β -кристобалит(1)

$>$ α -тридимит(2) $>$ кальцит(1) $>$ α -тридимит(1) $>$ α -SiO₂(1) $>$ α -SiO₂(2).

С учетом интегральной интенсивности пиков однозначно идентифицированных фаз рассчитали их содержание в каждом образце (табл. 4). Видно, что по сравнению с другими образцами трепела в образце П-Тр(М-П) содержание кристаллической фазы α -SiO₂ — наименьшее (2.8 %), а фазы кальцита — наибольшее (51.6 %); заметно увеличено содержание фазы α -кристобалита. Повышенное содержание фаз α -тридимита и β -кристобалита установлено в образце П-Тр(З). Для образца П-Тр(М-П) расчет содержания фаз выполнен также по методу Ритвельда с использованием программы FullProf [24]. Полученные двумя способами данные о содержании фаз находятся в хорошем соответствии.

На рис. 2 представлены фрагменты ИК-спектров трех образцов трепела в области от 1600 до 400 см^{-1} , в которой наблюдаются существенные отличия, а результаты отнесения максимумов полос поглощения обобщены в табл. 5. Можно отметить, что положение полос поглощения, характеризующих асимметричные ($\nu_{\text{ас}}$) и симметричные ($\nu_{\text{сим}}$) валентные, а также деформационные (δ) колебания мостиков Si-O-Si, совпадают. Полосы при 1427, 1401 и 1430 см^{-1} отнесены к валентным колебаниям в

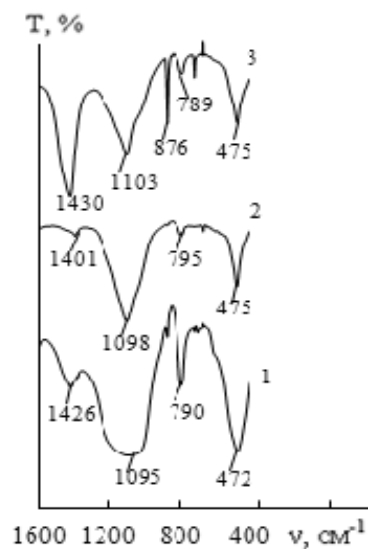


Рис. 2. ИК-спектры образцов природного трепела: 1 — П-Тр(К); 2 — П-Тр(З); 3 — П-Тр(М-П).

Т а б л и ц а 5

Волновые числа (ν , см^{-1}) максимумов полос поглощения в ИК-спектрах образцов природного трепела

Образец	ν_{OH}	δ_{OH_2}	Si—O—Si			CO_3^{2-}	Fe—Fe—OH
			$\nu_{\text{ас}}$	$\nu_{\text{сим}}$	δ		
П—Тр(К)	3620 пл 3436	1633	1095 1012 пл	791	472	1427	875
П—Тр(З)	3625 пл 3435	1633	1098	795	475	1401	875 пл
П—Тр(М—П)	3620 пл 3436	1628	1103	789	475	1430	976

карбонат-ионе, что подтверждает наличие кальцита в образцах природного трепела. При этом следует отметить, что в ИК-спектре образца П—Тр(М—П), в котором доминирует фаза кальцита, полоса при 1430 см^{-1} более интенсивная, чем полоса, отнесенная к асимметричным валентным Si—O—Si-колебаниям. В спектрах всех трех образцов обнаруживается полоса средней интенсивности при 875 см^{-1} , которая отнесена к деформационным колебаниям OH-группы в структурном фрагменте Fe—Fe—OH и подтверждает наличие фазы Fe_2O_3 . Валентные (ν_{OH}) и деформационные (δ_{OH_2}) колебания адсорбированных молекул воды несколько ниже в случае П—Тр(З). Плечо при 3620 см^{-1} может быть отнесено к валентным колебаниям OH-групп, связанных, вероятнее всего, с октаэдрическими катионами структурного фрагмента Al—Al—OH.

Таким образом, трепелы разного происхождения являются полифазовыми с разным вкладом доминирующих фаз. В трепелах П—Тр(К) и П—Тр(З) доминирует фаза α -кварца, а в трепеле П—Тр(М—П) — фаза кальцита. При этом для трех образцов суммарное содержание фаз α -тридимита, α,β -кристобалита высокое и максимальное — для П—Тр(М—П) (табл. 4).

При получении методом импрегнирования катализаторов окисления монооксида углерода состава $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{—Cu(NO}_3)_2\text{—KBr/П—Тр}$ формирование медно-палладиевых комплексов на поверхности указанных носителей происходит на всех фазах. В этой связи каталитическая активность медно-палладиевых комплексов является суммарной, а вклад каждой фазы — разным. Данные, характеризующие окисление CO кислоро-

дом в присутствии комплексов палладия (II) и меди (II), закрепленных на образцах трепела с разным содержанием фаз, представлены на рис. 3 и в табл. 6. Профили кинетических кривых, отражающие изменение концентрации CO в ГВС после прохождения через слой катализаторов (C_{CO}^k), являются подобными — уменьшение C_{CO}^k в течение 10–50 мин, а затем установление стационарного режима, в котором концент-

рация CO не изменяется в течение длительного времени (опыты прекращали через 150 мин). При

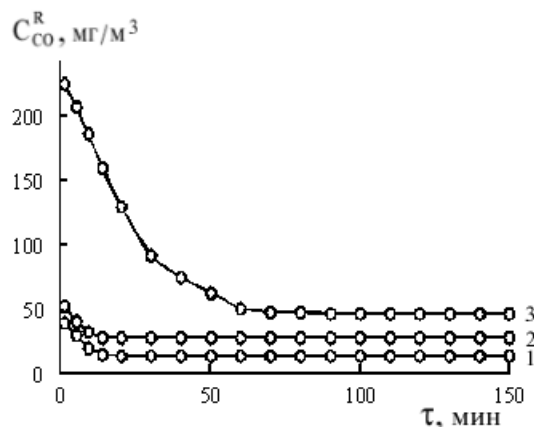


Рис. 3. Изменение C_{CO}^k во времени при окислении CO кислородом в присутствии катализатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{—Cu(NO}_3)_2\text{—KBr/П—Тр}$: 1 — П—Тр(К); 2 — П—Тр(З); 3 — П—Тр(М—П). ($C_{\text{Pd(II)}}=3.05 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{Cu(II)}}=8.8 \cdot 10^{-5}$; $C_{\text{KBr}}=1.02 \cdot 10^{-4}$ моль/г).

Т а б л и ц а 6

Влияние природы носителя в составе катализатора $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{—Cu(NO}_3)_2\text{—KBr/П—Тр}$ на кинетические параметры реакции окисления CO кислородом

Носитель	$W \cdot 10^9$, моль/(г·с)		C_{CO}^R , мг/м³	k_1 , с ⁻¹	$\eta_{\text{ст}}^*$, %
	$W_{\text{н}}$	$W_{\text{ст}}$			
П—Тр(К)	16.2	17.16	14	3.5	95
П—Тр(З)	15.9	16.3	28	2.3	91
П—Тр(М—П)	5.58	15.2	47	1.5	84

* Степень превращения CO в стационарном режиме.

этом следует отметить существенные отличия на начальном этапе реакции, в течение которого происходит формирование промежуточного медно-палладиевого комплекса с монооксидом углерода, подвергающегося внутрисферным редокс-превращениям [2]. В случае носителя П—Тр(М—П) начальная скорость реакции (W_n) очень маленькая и выход на стационарный режим происходит через 50 мин пропускания ГВС, также низки параметры $W_{ст}$, k_1 , $\eta_{ст}$ (табл. 6), характеризующие реакцию в стационарном режиме. Наибольшую активность проявляет катализатор на основе трепела П—Тр(К) — при степени превращения СО в стационарном режиме, равной 95 %, обеспечивается очистка воздуха ниже ПДК для рабочей зоны (20 мг/м^3).

Поскольку в стационарном режиме показатель $\eta_{ст}$ для катализатора на основе П—Тр(М—П) всего на 11 % ниже, чем в случае прочих носителей, полученный результат нельзя связывать с резким снижением в П—Тр(М—П) содержания кристаллической фазы α -кварца и увеличением почти в 5 раз содержания фазы кальцита. Существенный вклад в активность катализаторов $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{—Cu(NO}_3\text{)—KBr/П—Тр}$ вносят также и другие кремнийсодержащие фазы, суммарное содержание которых составляет для П—Тр(К) — 31, П—Тр(З) — 51.7, П—Тр(М—П) — 45.7 % (табл. 3). При оценке отношения суммарного содержания фаз $\alpha\text{-SiO}_2$ и кальцита к суммарному содержанию α -тридимита, α,β -кристобалита получили, что для П—Тр(К) оно больше 2, а для двух других образцов трепела близко к единице. Следует обратить внимание на то, что образцы П—Тр(К) и П—Тр(З) характеризуются практически одинаковыми значениями r_{H_2} и $S_{уд}$ (табл. 1), поэтому логично предположить, что различная активность катализаторов с применением этих носителей обусловлена отличающимися соотношениями указанных фаз, а именно заметным увеличением содержания α -тридимита и β -кристобалита в П—Тр(З). Для носителя П—Тр(М—П), по сравнению с другими образцами трепела, значение r_{H_2} повышено, а значение $S_{уд}$ понижено почти в два раза, что более всего сказывается на начальном этапе формирования промежуточного активного комплекса, поэтому выход на стационарный режим наблюдается только через 50 мин пропускания ГВС через катализатор.

Таким образом, можно заключить, что медно-палладиевые комплексы формируются на всех кристаллических фазах ($\alpha\text{-SiO}_2$, α -тридимит, α,β -кристобалит, кальцит), оптимальное соотношение которых реализуется в образце П—Тр(К).

РЕЗЮМЕ. Методом РФА вивчено фазовий склад трьох зразків природного трепелу (П—Тр). Встановлено наявність фаз α -кварцу, α -тридимиту, α,β -кристобаліту та кальциту, вміст яких визначається походженням трепелів. ІЧ-спектральні дослідження також підтвердили поліфазовий характер природних мінералів. У реакції окиснення монооксиду вуглецю киснем тестували катализатори складу $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{—Cu(NO}_3\text{)—KBr/П—Тр}$, активність яких залежить від співвідношення сумарного вмісту α -кварцу і кальциту до сумарного вмісту фаз α -тридимиту і α,β -кристобаліту.

SUMMARY. The phase composition of three natural tripoli (N—Tr) samples has been investigated by X-ray phase analysis. The presence of α -quartz, α -tridymite, α,β -cristobalite, and calcite phases has been revealed. The content of each phase depends on a tripoli origin. The polyphase nature of these natural minerals is confirmed by IR spectral investigations. $\text{K}_2\text{PdCl}_4\text{—Cu(NO}_3\text{)—KBr/N—Tr}$ catalysts have been tested in the reaction of carbon monoxide oxidation with oxygen. Their activity depends on the ratio of the total content of α -quartz and calcite phases to the total content of α -tridymite, and α,β -cristobalite phases.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ракитская Т.Л., Эннан А.А., Волкова В.Я.* Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. -Одесса: Экология, 2005.
2. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Эннан А.А. и др.* // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. -2013. -**18**, вип. 2(46). -С. 5—15.
3. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Волкова В.Я., Эннан А.А.* // Энерготех. ресурсосбер. -2009. -№ 6. -С. 18—23.
4. *Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Zryutina A.M. et al.* // Solid State Phenomena. -2013. -**200**. -P. 299—304.
5. *Ракитская Т.Л., Киосе Т.А., Резник Л.И.* // Хімія, фізика та технологія поверхні. -2012. -**3**, № 2. -С. 215—222.
6. *Тарасевич Ю.И.* Природные сорбенты в процессе очистки вод. -Киев: Наук. думка, 1981.
7. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов. -Киев: Наук. думка, 1988.
8. *Komadel P., Schmidt D., Madejova J., Cícel B.* // Appl. Clay Sci. -1990. -**5**. -P. 113—122.
9. *Rhodes C.N., Brown D.R.* // J. Chem. Soc. Faraday Trans. -1992. -**88**, № 15. -P. 2269—2274.
10. *Rhodes C.N., Brown D.R.* // Ibid. -1993. -**89**, № 9.

- P. 1387—1391.
11. *Шашикова И.Л., Ратько А.И., Мильвит Н.В.* // Журн. приклад. химии. -2000. -**73**, № 6. -С. 915—919.
 12. *Maxe L.* // Lunar and Plan. Sci. -2005. -**36**. -P. 1386—1387.
 13. *Al-Omari H.* // Acta Chim. Slov. -2007. -**54**, №.6. -P. 611—616.
 14. *Kaufhold S., Dohrmann R., Ulrichs Ch.* // Appl. Clay Sci. -2005. - **41**, №. 3–4. -P. 158—164.
 15. *Jia Y., Han W., Xiong G., Yang W.* // Sci. Technol. Adv. Mater. -2007. -**8**, №. 1–2. -P. 106—109.
 16. *Sheng G., Hu J., Wang X.* // Appl. Radiation Izotopes. -2008. -**66**, № 10. -P. 1313—1320.
 17. *Sljivic M., Smiciklas I., Pejanovic S., Plecas I.* // Appl. Clay Sci. -2009. -**43**, № 1. -P. 33—40.
 18. *Prasad M., Xu H., Saxena S.* // J. Hazard. Mater. -2008. -**154**, № 1–3. -P. 221—229.
 19. *Sheng G., Wang S., Hu J.et al.* // Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects. -2009. -**339**, № 1–3. -P. 159—166.
 20. *Ракитська Т.Л., Труба А.С., Кюсе Т.О. та ін.* // Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія. -2012. -**17**, вип. 2 (42). -С. 12—17.
 21. *Ракитская Т.Л., Труба А.С., Эннан А.А., Длубовский Р.М.* // Вопросы химии и хим. технологии. -2014. -№ 1(94). -С. 131—135.
 22. *Shashkova I.L., Milvit N.V., Ratko A.I.* // Russ. J. Appl. Chem. -2006. -**78**, № 11. -P. 1827—1831.
 23. *Муркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. -М.: Физматгиз, 1961.
 24. *Rodriguez-Carvajal J., Roisnel T.* FullProf.98 and WinPLOT: New Windows 95/NT Applications for Diffraction. Commission for Powder Diffraction, International Union of Crystallography, Newsletter. № 20 (May–August) Summer 1998

Одесский национальный университет
им. И.И.Мечникова

Поступила 02.02.2015