

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА ГИДРОКСИЛАПАТИТЕ

Ю.И. Тарасевич¹, Е.В. Шкуткова¹, В. Януш²

¹Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев;

²Университет им. Марии Кюри-Склодовской, г. Люблин, Польша

Поступила 19.12. 2011 г.

Проведены комплексные электроповерхностные, адсорбционные, рентгенографические исследования взаимодействия ионов тяжелых 3d-металлов с поверхностью гидроксилапатита в широком интервале рН и концентрации электролитов. При низких концентрациях ионов тяжелых металлов величины их сорбции меньше количества выходящих в раствор обменных катионов Ca²⁺. При более высоких концентрациях ионов тяжелых металлов наблюдается обратное явление: количество сорбируемых ионов превышает количество выходящих ионов Ca²⁺. Дано объяснение наблюдающимся явлениям. Показано, что при взаимодействии раствора хлорида цинка при низких значениях рН с гидроксилапатитом образуется новый минерал – шольцит.

Ключевые слова: гидроксилапатит, ионы тяжелых металлов, ионы Ca²⁺, сорбция, шольцит.

Введение. В последние годы в различных областях науки и техники широкое применение находит относительно недорогой, простой в изготовлении синтетический гидроксилапатит [1]. Этот материал обладает как катионообменными, так и анионообменными свойствами, что делает перспективным его применение для очистки воды от ионно-растворенных веществ. В работе [2] была доказана эффективность применения гидроксилапатита (в дальнейшем ГА) для дефторирования воды. Кроме самого факта удаления из воды анионов фтора с довольно высоким коэффициентом распределения ($K_p = 10^3 - 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$), в работе определены статическая и динамическая емкости обмена по иону F⁻; изучено влияние различных параметров (скорость фильтрования, исходная концентрация фильтрата, рН среды) на сорбцию анионов фтора. Взамен неэффективного метода регенерации ГА, который приводил к его растворению [3], был предложен и апробирован на практике в качестве регенеранта буферный раствор Na₂CO₃·NaHCO₃ с рН 9,9 – 10.

© Ю.И. ТАРАСЕВИЧ, Е.В. ШКУТКОВА, В. ЯНУШ, 2012

В литературе имеется несколько работ по применению ГА для удаления из воды ионов тяжелых металлов (см., например, [4, 5]). К сожалению, подобные исследования осложнены частичным растворением ГА при сорбции ионов тяжелых металлов из кислых растворов, а иногда и разрушением минерала при внедрении того или иного катиона в структуру минерала взамен структурных ионов Ca^{2+} [4, 6].

Цель данной работы – исследование сорбции ионов тяжелых металлов при низких начальных (10^{-3} – 10^{-5} моль/дм³) и средних (0,05–0,25 моль/дм³) концентрациях из кислых (Co^{2+}) и нейтральных (Sr^{2+}) растворов с одновременной структурной идентификацией целостности минерала и изучением электроповерхностных свойств его растворов.

Методика эксперимента. Синтетический ГА с соотношением Са : Р = 1,67 был получен в Институте материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины под руководством д-ра техн. наук В.А. Дубка. Методика получения ГА описана в работе [5].

Удельную поверхность ГА и его катионзамещенных форм определяли методом низкотемпературной (77°К) адсорбции азота с применением уравнения БЭТ на приборе ASAP 2000 М ("Micromeritics", США). Молекулярная площадка азота была принята равной $\omega = 0,162$ нм². Полученные значения $S = 75 - 77$ м²/г близки к величине, определенной на весовой вакуумной установке при 20°С по сорбции гексана ($\omega = 0,60$ нм²) также с применением уравнения БЭТ $S = 84$ м²/г. Кривые распределения объемов пор по их эффективным радиусам r , полученные по данным адсорбции азота и гексана, указывают на развитие в структуре ГА довольно развитой мезопористости с $r = 2,0 - 3,8$ нм.

Рентгенографические исследования различных образцов ГА выполняли с помощью дифрактометра ДРОН-0,5 с CuK_α -излучением. Дифрактограммы образцов ГА с сорбированными ионами тяжелых металлов сравнивали с дифрактограммами исходного ГА.

Для определения рН изоэлектрической точки (ИЭТ) частиц ГА, предварительно тщательно отмытых дистиллированной водой, использовали метод микроэлектрофореза в электрофоретической ячейке закрытого типа. Электрофоретическая камера была изготовлена из плавленого кварцевого стекла с внутренними размерами 200x20x0,35 мм. Глубина камеры выполнена с точностью $0,350 \pm 0,004$ мм, что обеспечивает постоянную глубину стационарных уровней. Верхней плоскостью камеры служило покровное кварцевое стекло. В качестве электродов использовали платиновые пластинки размером 20x6 мм. Для наблюдения за движением частиц ГА применяли микроскоп МБИ-1. Время движения частиц измеряли секундомером. Электропроводность растворов определяли с помощью моста переменного тока Р-577. В работе использовали источник постоянного тока Б5-47.

Эксперимент проводили в присутствии нейтрального электролита NaClO_4 с концентрацией 10^{-2} – 10^{-3} моль/дм³. По скорости электрофореза, пользуясь уравнением Гельмгольца-Смолуховского [7, 8], рассчитывали величину ζ -потенциала. Добавляя в измеряемую суспензию необходимое количество кислоты и щелочи и проводя соответствующие измерения и расчеты, строили зависимость ζ -потенциала от pH.

Поверхностный заряд сорбента определяли на основе кривых потенциометрического титрования, которое проводили методом отдельных навесок [9]. Интервал исследуемых значений pH составлял 2,5 – 11. Навески ГА массой 0,1 г, отобранные на аналитических весах и помещенные в колбочки с притертыми пробками, заливали фоновым электролитом NaClO_4 с концентрацией 10^{-3} М в количестве 20 см³ и выдерживали в течение одних суток. Затем в колбочки прибавляли различные количества с шагом $\Delta V = 1 \text{ см}^3$ 0,1 М раствора HClO_4 или NaOH . Для этого использовали откалиброванную микробюретку, снабженную специальным микродозатором. Измерения pH раствора, находящегося в контакте с ГА, обычно проводили с помощью стеклянного электрода. По полученным данным строили зависимость $\text{pH} - V$, где V – объем кислоты или щелочи, добавленных в систему. Количество кислых (основных) центров n (мк-экв/г) находили по зависимости

$$n = \frac{C(\text{HClO}_4, \text{KOH})(V_1 - V_2)}{m},$$

где $C(\text{HClO}_4, \text{KOH})$ – концентрация кислоты или щелочи, добавленных в суспензию ГА; V_1 – объем введенной в суспензию кислоты или щелочи; V_2 – объем титранта, израсходованного на оттитровывание свободной кислоты или щелочи; m – навеска сорбента.

Для оценки поверхностного заряда полученные значения n относили к единице поверхности (см²), измеренной по низкотемпературной адсорбции азота, и умножали на число Фарадея: $F \approx 9,65 \cdot 10^4$ мкКл/мкмоль.

Сорбцию ионов тяжелых металлов на ГА изучали по методике [10]. Для этого навески сорбента 0,5 г обрабатывали 50 см³ растворами соответствующего хлорида металла с концентрацией от 0,05 до 0,30 моль/дм³. Полученную смесь перемешивали в течение 6 ч на встряхивающем устройстве и отделяли твердую фазу от жидкой на центрифуге ЦУМ-1 при $n = 3000$ об/мин. После этого в равновесном растворе определяли остаточную концентрацию ионов соответствующего металла одним из приведенных далее методов и рассчитывали количество сорбированных ионов тяжелых металлов ($A_{\text{Me}^{2+}}$) как разницу между исходной ($C_{\text{исх}}$) и равновесной ($C_{\text{р}}$) концентрациями иона.

Остаточные количества Ni^{2+} в равновесных растворах определяли фотоколориметрически (прибор ФЭК 2М) с диметилглиоксимом [11], Co^{2+} – с нитрозо-R-солью [12], Zn^{2+} – с пиридилазонафтолом (ПАН) [13], Cu^{2+} – с диэтилдитиокарбаматом свинца [13].

Параллельно с количеством сорбированных гидроксилapatитом ионов тяжелых металлов находили количество вытесненных в результате ионообменной реакции ионов Ca^{2+} с использованием пламенного фотометра ФПЛ-1.

В области низких концентраций также была проведена серия экспериментов по сорбции Co^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} на ГА, которые выполнены в лаборатории коллоидной химии и радиохимии Люблинского университета (Польша). Ионы тяжелых металлов определяли методом радиоактивных индикаторов [14] и использовали в качестве метки изотопы ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{90}Sr . В ячейку, которая состояла из стеклянного электрода ЭСЛ-43-07 и электрода сравнения ЭВЛ-1М1, тефлонового стаканчика емкостью 100 см³, мешалки, рН-метра РW 9432, микродозиметра, термостата, баллона с азотом, вносили 50 см³ электролита и 0,5 см³ раствора CoClO_4 с концентрацией 10^{-3} – 10^{-4} моль/дм³, чтобы получить концентрацию Co^{2+} равную 10^{-3} – 10^{-5} моль/дм³. Водный раствор подкисляли 0,1 М HClO_4 объемом 2 см³ до рН 2,5 – 2,6. Затем в этот раствор добавляли 10^{-4} дм³ изотопа ^{60}Co .

В качестве титранта использовали 0,1М NaOH. Температура эксперимента находилась в пределах $25^\circ\text{C} \pm 0,2$. Ячейку продували азотом. Расход титранта и продолжительность отбора проб контролировали с помощью компьютерной программы. В начале эксперимента отбирали три нулевых пробы по 0,5 см³, затем добавляли 0,1 г сорбента. После установления рН раствора отбирали по две пробы объемом 0,5 см³ и центрифугировали на микроцентрифуге в течение трех минут при $n = 3000$ об/мин. Затем отбирали 10^{-4} дм³ равновесного раствора, который наносили на бумажные подложки (по две). Последние высушивали на воздухе и помещали в кюветы. Активность изотопа определяли с помощью счетного прибора ВЕСКМАН 3500.

Сорбцию Zn^{2+} проводили по приведенной выше методике, только из-за низкой активности изотопа ^{60}Zn в ячейку заливали 50 см³ перхлората цинка с концентрацией 10^{-3} – 10^{-5} моль/дм³ и вносили 0,5 см³ электролита NaClO_4 с концентрацией 0,1 М.

Сорбцию Sr^{2+} проводили аналогично сорбции Co^{2+} , однако активность ^{90}Sr в равновесном растворе определяли иначе. Так, из равновесного раствора отбирали пробы объемом 0,5 см³ и центрифугировали. Затем отбирали 10^{-4} дм³ равновесного раствора и вносили в стаканчики. Пробы закрывали крышками и ставили в счетное устройство.

Десорбцию Ca^{2+} в раствор из ГА проводили аналогично сорбции Co^{2+} и Zn^{2+} без добавления метки изотопа. Равновесные растворы анализировали на приборе SpectraAA-880. Для определения количества вытесненных ионов Ca^{2+} при сорбции Co^{2+} , Zn^{2+} необходимо было учесть влияние H^+ . Для этого был проведен холостой опыт.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлена схема элементарного фрагмента поверхности ГА. Диссоциация основных групп по типу $\text{Ca} - \text{OH}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$ с выходом OH^- -групп во внешнюю обкладку ДЭС обеспечивает положительный заряд частиц ГА. В щелочной среде этот процесс подавляется и диссоциируют в основном кислотные группы по реакции $\text{H}_2\text{PO}_4^- \leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$. При этом отщепляется протон и поверхность заряжается отрицательно.

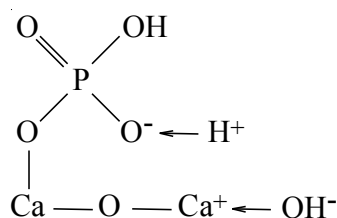


Рис. 1. Схема элементарного фрагмента поверхности гидроксил-апатита.

Кривая зависимости ζ -потенциала от pH среды для ГА, свежееотмытого от избытка окклюдируемых солей, имеет минимум (ИЭТ) при pH 4. При $\text{pH} < 4$ потенциалопределяющими ионами являются катионы Ca^{2+} . В области $\text{pH} > 4$ заряд частиц будет в основном определяться фосфатными группами.

Однако в [15] показано, что электрохимическое равновесие суспензий ГА в растворах электролитов устанавливается очень медленно – в течение 4 – 5 сут, а в некоторых случаях даже до 20 сут. Поэтому необходимо было определить ИЭТ суспензии ГА в нейтральном электролите NaClO_4 после контакта частиц ГА с раствором в течение 7 сут. Изоэлектрическая точка при этом сместилась до pH 6, что сопоставимо с данными [15], но она не достигает точки нулевого заряда (ТНЗ), которая фиксируется при pH 7,93 (рис. 2). Несовпадение объясняется специфической сорбцией Na^+ на ГА [16]. Смещение ИЭТ до pH 6 обусловлено вымыванием PO_4^{3-} из структуры ГА.

В ТНЗ количество кислотных и основных центров минимально и одинаково, заряд поверхности при этом будет равен нулю. Поверхность ГА в кислой среде (ниже ТНЗ) имеет положительный заряд, обусловленный преимущественно диссоциацией основных групп по типу: $\text{Ca} - \text{OH}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{OH}^-$, с выходом OH^- -групп во внешнюю обкладку ДЭС (см. ранее).

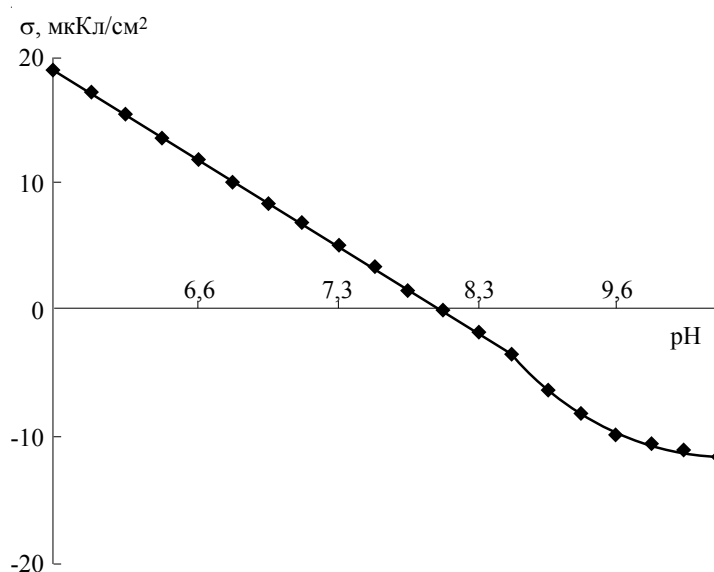


Рис. 2. Зависимость поверхностного заряда (σ) гидроксилпатита от pH.

Точка нулевого заряда ГА смещена в щелочную область, где поверхностные центры сильно депротонированы. Это указывает на определяющее влияние реакций диссоциации основных центров CaOH^+ на поверхности ГА. Величина поверхностного заряда изменяется от 19 до -13 мкКл/см². Количество кислотных и основных центров на поверхности образца составило соответственно 200 и 2600 мк-экв/г.

Для получения сорбционных данных использовали соотношение твердая : жидкая фаза (Т : Ж) равное 1 : 500. Исследования проводили в интервале pH 4 – 10 и исходной концентрации Co^{2+} и Zn^{2+} 10^{-3} – 10^{-5} моль/дм³. Существенных различий в ходе кривых зависимости сорбции от pH растворов при разной исходной концентрации ионов тяжелых металлов не наблюдалось. Поэтому в качестве примера приведены зависимости величины сорбции от pH только для одной исходной концентрации Me^{2+} равной 10^{-4} моль/дм³ (рис. 3).

Из указанного рисунка видно, что максимальная сорбция (A_{max}) Co^{2+} происходит при pH 7,5, а Zn^{2+} – при более низком значении pH 6,2. В обоих случаях $A_{\text{max}} = 0,65$ мкмоль/м². При этом обе кривые выходят на плато при величинах pH близких к 7. Следовательно, можно утверждать, что выход на плато связан с осаждением гидроксидов металлов при повышенных значениях pH. Данные [17] свидетельствуют, что для Zn^{2+} pH начала осаждения гидроксида цинка составляет 6,4, в то время как для Co^{2+} этот показатель находится при pH 7,6 с исходной концентрацией изучаемых ионов в растворе 0,01 М.

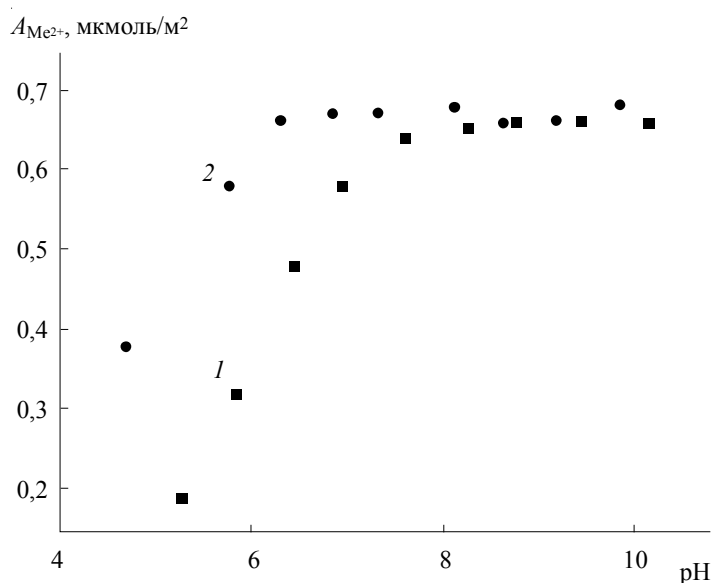


Рис. 3. Зависимость сорбции Co^{2+} (1) и Zn^{2+} (2) на гидроксилapatите от pH при исходной концентрации $Me^{2+} 10^{-4} M$ на фоне электролита $10^{-3} M NaClO_4$.

Чтобы показать, как сорбируются на ГА ионы, не осложненные осаждением их гидроксидов, исследовали сорбцию Sr^{2+} на ГА. Гидролиз этих ионов начинает ощущаться при pH 12, что позволит в интервале pH 6 – 9,5 исключить осаждение на поверхности ГА гидроксида стронция. Полученные данные представлены на рис.4, из которого видно, что в указанном интервале pH не наблюдалось насыщения поверхности ГА сорбированными ионами Sr^{2+} .

Обменным ионом в ГА является ион Ca^{2+} . Поэтому некоторые закономерности ионного обмена можно легко оценить по количеству сорбированных ионов тяжелых металлов из раствора ($A_{сум}$) и десорбированных ионов Ca^{2+} в раствор ($A_{обм}$). На рис. 5 представлены кривые сорбции Co^{2+} на ГА и десорбции из него Ca^{2+} в раствор. Как видно, поглощение Co^{2+} в области низких концентраций протекает со сверхэквивалентной десорбцией Ca^{2+} в раствор. Это дает основание утверждать, что наряду с ионным обменом при контакте ГА с малоконцентрированными растворами электролитов имеют место и другие процессы, например, частичное растворение ГА с выходом в раствор Ca^{2+} (см. рис. 5).

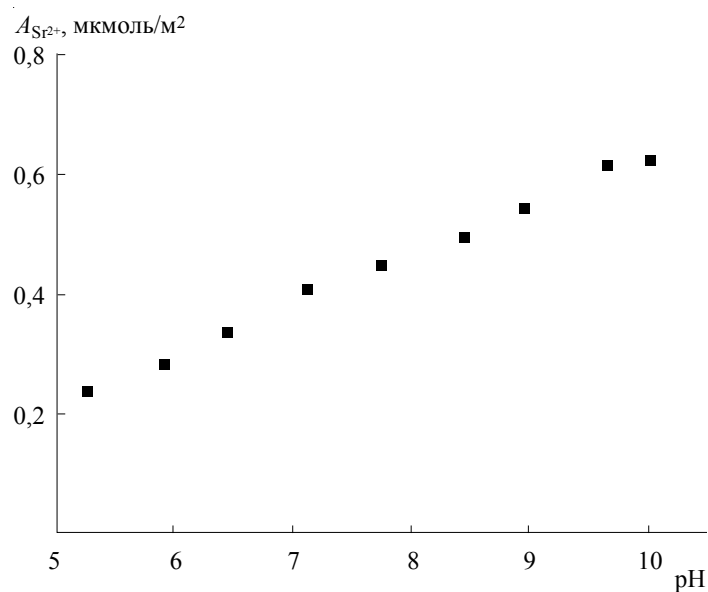


Рис. 4. Зависимость сорбции Sr^{2+} на гидроксилapatите от pH при исходной концентрации Sr^{2+} 10^{-4} M на фоне электролита 10^{-3} M $NaClO_4$.

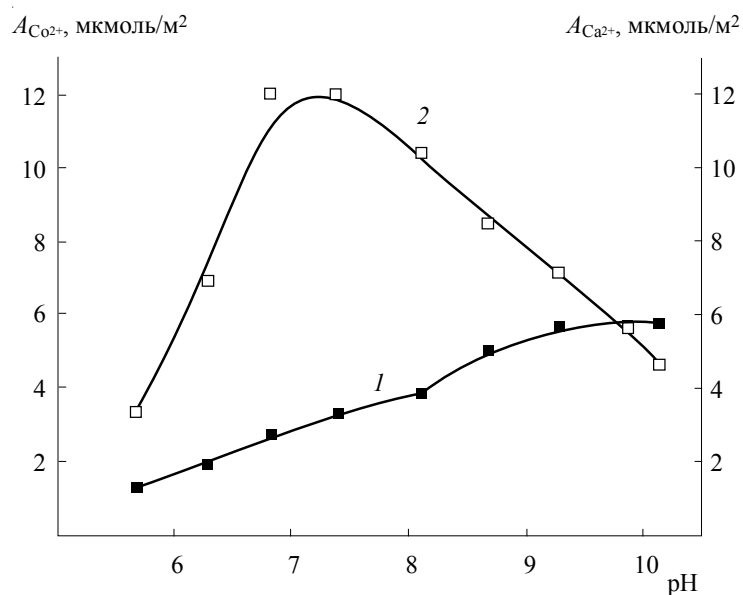


Рис. 5. Зависимость сорбции Co^{2+} (1) на гидроксилapatите и десорбции из него Ca^{2+} (2) от pH при исходной концентрации Co^{2+} в растворе 10^{-3} M.

С общей точки зрения, процесс растворения ГА протекает как минимум в две стадии – переход структурных элементов ГА в ДЭС вокруг его частиц и в дальнейшем выход ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} в раствор. Низкие концентрации электролита в системе раствор Co^{2+} – ГА мало влияют на толщину ДЭС, что способствует протеканию процесса растворения ГА. С выходом Ca^{2+} в раствор общая концентрация ионов в нем повышается, ДЭС сжимается и растворение ГА прекращается. При высоких исходных концентрациях электролита в системе (см. далее) сразу имеет место сжатие ДЭС, и растворение ГА как таковое не наблюдается.

Отметим, что повышение концентрации Ca^{2+} происходит постепенно до pH 7,5 – 8, т.е. фактически до $\text{ТНЗ} = 7,93$. Затем в щелочной области концентрация Ca^{2+} в растворе снижается и при pH 9 – 10 становится сопоставимой с количеством поглощенных ионов Co^{2+} (см. рис. 5). Последнее объясняется подавлением диссоциации поверхностных ионов CaOH^+ под влиянием избыточных гидроксид-ионов, что равнозначно сжатию ДЭС и, как следствие, уменьшению растворимости ГА.

Сорбционная способность ГА при повышенных начальных концентрациях ионов тяжелых металлов (0,05 – 0,25 моль/дм³) и значениях pH ниже точки осаждения их гидроксидов была частично обсуждена в работе [5], однако без данных о величинах десорбции из сорбента Ca^{2+} . Поэтому в настоящем сообщении исследовали соотношение вытесненных из сорбента ионов Ca^{2+} и сорбированных на нем ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} при pH 5 – 6 и ионов Zn^{2+} при pH 3,5 (рис. 6).

Данные рис.6 свидетельствуют, что только для Zn^{2+} наблюдается эквивалентность между сорбированным и десорбированным количеством ионов Ca^{2+} . Причем величины сорбции – десорбции намного превосходят сорбционную способность ГА по другим катионам тяжелых металлов.

Рентгеновские исследования Zn-образцов ГА, судя по отражениям на дифрактограммах 8,5; 4,53; 4,31; 3,78; 2,85, четко указывают на образование в материнской фазе минерала шольцита $\text{CaZn}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [18, 19]. Таким образом контакт ГА с растворами ZnCl_2 при pH 3,5 приводит к замещению части структурных ионов Ca^{2+} на катионы Zn^{2+} .

В результате сорбции Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} каких-либо изменений в дифракционной картине модифицированного ГА по сравнению с природным не наблюдается. Данные, представленные на рис. 6, показывают отсутствие эквивалентности между сорбцией ионов тяжелых металлов и десорбцией ионов кальция в раствор. Суммарная величина сорбции ($A_{\text{сум}}$) катионов тяжелых металлов существенно превышает их сорбцию по ионообменному механизму ($A_{\text{обм}}$).

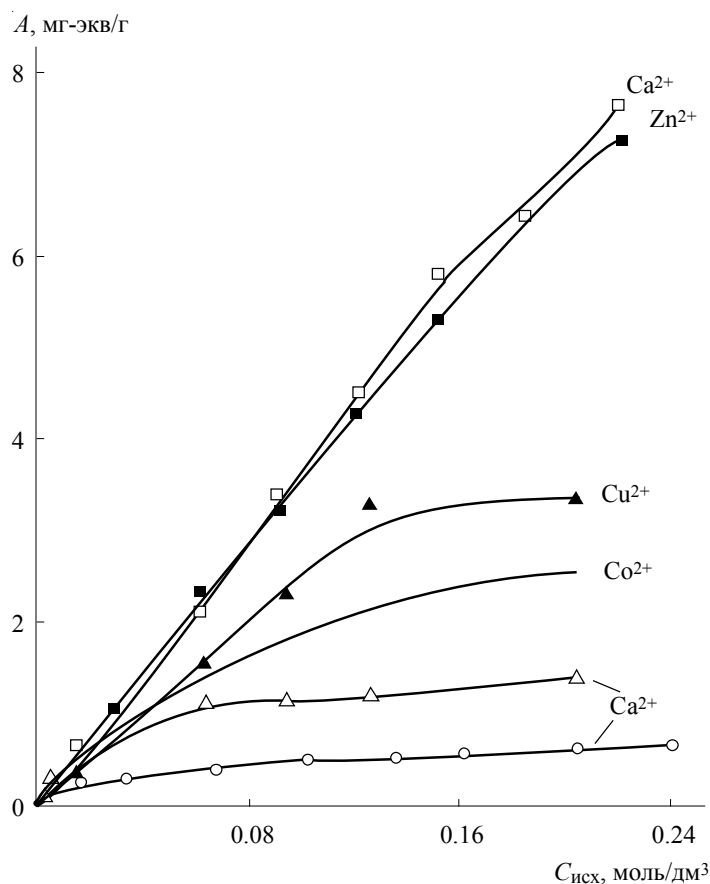


Рис. 6. Изотермы адсорбции Zn^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+} на гидроксилapatите и десорбции из него Ca^{2+} (штриховые линии).

Оптические спектры $d-d$ -переходов сорбированных ионов Co^{2+} и Ni^{2+} [5] дают основание утверждать, что, кроме ионообменного поглощения указанных ионов взамен поверхностных ионов Ca^{2+} , имеет место также реакция комплексообразования Me^{2+} с поверхностными группами ГА. Например, бидентатный комплекс образуется по схеме, представленной на рис. 7. Не исключая реакции комплексообразования, следует также учитывать возможность обмена протонов на поверхности ГА с ионами переходных металлов, на что указывают данные по сорбции Cd^{2+} на ГА при pH 4,6 – 3,9 [20].

Исходя из изотерм адсорбции Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} на ГА, были рассчитаны коэффициенты распределения в области Генри, которые составляют $K_p = 10^3$ см³/г, что свидетельствует о высокой избирательности ГА по отношению к ионам тяжелых металлов с незаполненными 3d-оболочками.

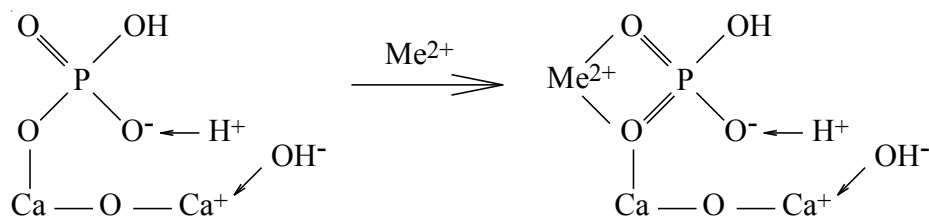


Рис. 7. Схема образования бидентатного комплекса при взаимодействии Co^{2+} и Ni^{2+} с поверхностью гидроксилатапата.

Выводы. Полученные результаты свидетельствуют, что в области низких начальных концентраций ($C = 10^{-3} - 10^{-5}$ моль/дм³) ионов тяжелых металлов их адсорбция в большей степени определяется процессами растворения матрицы сорбента. Повышение концентрации ионов тяжелых металлов в контактирующем растворе ($C = 0,05 - 0,25$ моль/дм³) приводит к сжатию двойного электрического слоя вокруг частиц ГА и тем самым препятствует растворению сорбента. Это позволило получить более надежные адсорбционные данные, показать неэквивалентность процессов адсорбции и десорбции и возможность реализации адсорбции одновременно по ионообменному и координационному механизмам.

Рентгенографически доказано, что взаимодействие ГА с кислым раствором хлорида цинка приводит к замещению части структурных ионов Ca^{2+} на ионы Zn^{2+} и образованию шольцита.

Авторы выражают искреннюю признательность зав.лабораторией профессору С. Хибовски (Польша) за предоставление оборудования и реактивов.

Резюме. Виконано комплексні електроповерхневі, адсорбційні, рентгенографічні дослідження взаємодії іонів важких 3d-металів з поверхнею гідроксилапатапиту в широкому інтервалі рН і концентрації електродитів. При низьких концентраціях іонів важких металів величини їх сорбції менші за кількість обмінних катіонів Ca^{2+} , що виходять в розчин. При більш високих концентраціях іонів важких металів спостерігається зворотнє явище: кількість іонів, що сорбуються, перевищує кількість іонів Ca^{2+} , які виходять в розчин. Дано пояснення явищам, що спостерігаються. Показано, що при взаємодії розчину хлориду цинку при низьких значеннях рН з гідроксилапатапитом утворюється новий мінерал – шольцит.

SORPTION OF HEAVY METAL IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON HYDROXYLAPATITE

Summary

The comprehensive electroadsorption and X-ray studies of the interaction between the heavy 3d metal ions with the hydroxylapatite surface within the wide range of pH and electrolyte concentration were performed. It was found that at low concentrations of heavy metal ions their sorbed amounts are lower than the amount of the Ca²⁺ exchange cations outgoing into the solution. On the contrary, for higher concentrations of heavy metal ions the amount of sorbed ions exceeds the amount of outgoing Ca²⁺ ions. The explanation is given to the observed phenomenon. It is shown that the interaction of the zinc chloride solution with hydroxylapatite in the acidic pH range results in the formation of a new mineral, scholzite.

Список использованной литературы

- [1] *Каназава Т.* Неорганические фосфатные материалы /Пер. с англ. под ред. А.П.Шпака, В.Л.Карбовского. – Киев: Наук.думка, 1998. – 250 с.
- [2] *Шкуткова Е.В., Тарасевич Ю.И.* // Химия и технология воды. – 2004. – **26**, №6. – С. 556 – 566.
- [3] *Золотова Е.Ф., Асс Г.Ю.* Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода. – М.: Стройиздат, 1975. – 177 с.
- [4] *Shashkova I.L., Rat'ko A.I., Kitikova N.V.* // Colloids and Surf., A. – 1999. – **160**. – P. 207 – 213.
- [5] *Высоцкая Е.В., Тарасевич Ю.И., Климова Г.М., Кузьменко Г.Н.* // Химия и технология воды. – 2002. – **24**, №6. – С. 535 – 546.
- [6] *Тарасевич Ю.И., Высоцкая Е.В., Тельбиз Г.М., Хибовски С., Януш В.* // Теор. и эксперим. химия. – 2003. – **39**, №5. – С. 323 – 327.
- [7] *Григорьев О.Н.* Электрокинетические явления. – Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1973. – 198 с.
- [8] *Фролов Ю.Г.* Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
- [9] *Физическая химия* / Под ред. Б.П.Никольского. – Л.: Химия, 1987. – 880 с.
- [10] *Климова Г.М., Тарасевич Ю.И.* // Химия и технология воды. – 1992. – **14**, №12. – С. 929 – 934.
- [11] *Бабко А.К., Пилипенко А.Т.* Колориметрический анализ. – М.: Госхимиздат, 1951. – 366 с.
- [12] *Пятницкий И.В.* Аналитическая химия кобальта. – М.: Наука, 1965. – 217 с.
- [13] *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.* Химический анализ производственных сточных вод. – М.: Химия, 1974. – 335 с.

- [14] *Janusz W., Skwarek E., Galgan A.* // Polish J.Chem. – 2002. – **76**. – P. 745 – 754.
- [15] *Somasundaran P.* // J.Colloid and Interface Sci. – 1968. – **27**, N4. – P. 659 – 666.
- [16] *Фридрихсберг Д.А.* Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.
- [17] *Справочник по растворимости веществ.* – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. – 960 с.
- [18] *Поваренных А.С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. – Киев: Наук.думка, 1966. – 547 с.
- [19] *ASTM standard, X-ray diffraction, powder patterns inorganic.* – Philadelphia, 1967.
- [20] *Valsami-Jones E., Ragnarsdottir K.V., Putnis A. et al.* // Chem. Geol. – 1998. – **151**. – P. 215 – 233.