

УДК 544.723.212

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИАТОМИТА ПИОНЕРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕТИЛЕНОВОМУ СИНЕМУ

© 2025 г. С. Б. Ярусова^{1, *}, А. Е. Панасенко¹, А. С. Авраменко², П. С. Гордиенко¹,
М. В. Черепанова², П. В. Гриценко^{1, 3}

¹Институт химии ДВО Российской академии наук, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

²Федеральный научный центр биоразнообразия наземной биоты Восточной Азии ДВО Российской академии наук, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, 690022 Россия

³Владивостокский государственный университет, ул. Гоголя, 41, Владивосток, 690014 Россия

*e-mail: yarusova_10@mail.ru

Поступила в редакцию 21.05.2024 г.

После доработки 01.08.2024 г.

Принята к публикации 02.08.2024 г.

Исследованы сорбционные свойства диатомита Пионерского месторождения (Приморский край) с содержанием SiO_2 80.4% и удельной поверхностью $352 \text{ м}^2/\text{г}$ по отношению к известному органическому красителю катионного типа — метиленовому синему (МС). Максимальная сорбционная емкость диатомита $0.31 \text{ ммоль г}^{-1}$ (99.8 мг/г). Получены и проанализированы с помощью моделей химической кинетики кинетические кривые сорбции МС при температурах от 20, 40 и 60°C . Рассчитаны термодинамические параметры: стандартная энтальпия (ΔH°), стандартная энтропия (ΔS°) и стандартная свободная энергия (ΔG°). Проведено сравнение полученных результатов с параметрами адсорбции МС для диатомитов различных месторождений, а также материалов на их основе.

Ключевые слова: диатомит, метиленовый синий, сорбционная емкость, кинетика сорбции, термодинамические параметры.

DOI: 10.31857/S0002337X25030154, EDN: KHZJAR

ВВЕДЕНИЕ

Диатомит — порода, состоящая более чем на 50% из створок микроскопических диатомовых водорослей, некогда обитавших в древних водоемах. Диатомиты представлены преимущественно аморфным кремнеземом и относятся к неметаллическим полезным ископаемым.

Высококачественные диатомиты с содержанием $\text{SiO}_2 > 60\%$ обладают целым рядом функциональных свойств. Тонкодисперсный состав, высокая удельная поверхность, пористость, относительно низкая абразивность, термостойкость, химическая

стойкость, сорбционные свойства позволяют использовать их в качестве фильтрующего материала, наполнителя в строительной, химической, металлургической, пищевой, медицинской промышленности, сельском хозяйстве и ряде других отраслей [1–5].

Особое внимание в научной литературе уделяется использованию нативного либо химически модифицированного диатомита и композиционных материалов на его основе в процессах очистки водных сред от целого ряда неорганических и органических загрязняющих веществ (тяжелых металлов, радионуклидов, нефтепродуктов, красителей) [6–9].

Настоящее исследование посвящено комплексному изучению диатомита Пионерского месторождения, расположенного в 2 км к северо-западу от с. Тереховка Приморского края. Впервые геологоразведочные работы на данном месторождении были проведены в 1944–1945 гг. [10], в 1955 г. произошла переоценка запасов диатомитов [11], а позднее проведено ревизионное опробование пород [12]. Оно показало возможные способы использования диатомита как гидравлической добавки в цемент, в качестве природных минеральных сорбентов для очистки продуктов переработки нефти, регенерации отработанных нефтяных масел, рафинирования растительных масел и жиров морских верей и рыб. В настоящее время месторождение не отрабатывается.

Основной целью данного исследования было определение сорбционных свойств пород по отношению к известному органическому красителю катионного типа – метиленовому синему (МС). МС – основной тиазиновый краситель, широко применяемый в промышленности для окрашивания тканей, бумаги, получения красок и фанелевых лаков, в аналитической химии, медицине [13]. Выбор МС в качестве модельного органического загрязнителя для исследования процесса адсорбции на пористых материалах, в том числе диатомите, позволит оценить эффективность процесса адсорбции токсичных веществ с низкой молекулярной массой материалами данного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диатомиты Пионерского месторождения были изучены комплексом методов, включающим как физико-химические, так и палеонтологические исследования.

Рентгеновскую дифрактограмму образца снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Для количественного определения элементного состава образца применен энергодисперсионный рентгенофлуоресцент-

ный метод с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (Япония).

Термическое поведение образца изучали на дериватографе Q-1500 D системы Ф. Паулик, П. Паулик, Л. Эрдей фирмы MOM (точность определения температуры $\pm 5^\circ\text{C}$).

Изучение породы также проводилось с помощью диатомового анализа, который включал определение видового состава, концентрации створок водорослей в осадках; измерение диаметра, длины, ширины створок. Исследования осуществлялись с использованием светового микроскопа (СМ) Axioskop 40 Carl Zeiss на покровном стекле 18×18 мм при увеличении $1000\times$ с иммерсионной жидкостью, а также сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Merlin при увеличении до $15000\times$ в Центре коллективного пользования “Биотехнология и генетическая инженерия” ФНЦ биоразнообразия ДВО РАН.

Для изучения адсорбционных свойств диатомита использовали МС $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$ (“ч.д.а.”, $M = 319.85$ г/моль). Исследование сорбции МС из водных растворов проводили в статических условиях при температуре 20°C . К навескам образца добавляли раствор красителя (соотношение сорбент : раствор 1 : 1000) концентрации 50–500 мг/л (0.003–1.56 ммоль/л) и перемешивали в течение 40 мин. Для получения кинетических кривых адсорбции навески диатомита массой 0.01 г вносили в пробирки, добавляли 10 мл исходного водного раствора МС ($C_{\text{исх}}$ (МС) = 852.2 мг/л (2.66 ммоль/л)) и перемешивали в течение 1–60 мин.

После перемешивания суспензию центрифугировали и измеряли оптическую плотность раствора на спектрофотометре ЗОМЗ КФК-3-01 (Россия) при длине волны 657 нм.

Сорбционную емкость (A_c , моль/г) исследуемых образцов рассчитывали по формуле

$$A_c = \frac{(C_{\text{исх}} - C_p)}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация МС в растворе, моль/л; C_p – равновесная концентрация МС в растворе, моль/л; V – объем раствора, л; m – масса сорбента, г.

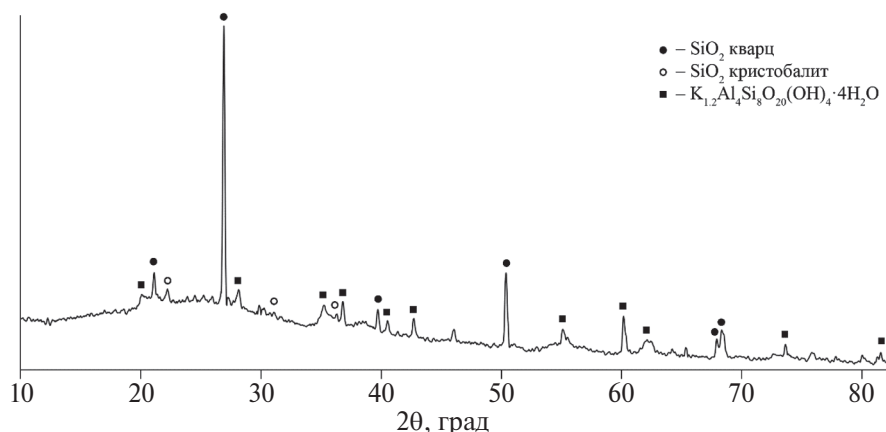


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма диатомита Пионерского месторождения.

Удельную поверхность образцов ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$) определяли по стандартной методике по формуле

$$S_{\text{уд}} = A_m 6.02 \omega_0, \quad (2)$$

где A_m — емкость монослоя адсорбированного МС, моль/г, ω_0 — площадь, занимаемая молекулой адсорбированного МС в плотном монослое на поверхности образца, \AA^2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика диатомита. РФА высушенного образца при температуре 105°C показал наличие следующих фаз: алюмосиликата калия $\text{K}_{1.2}\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, кри-

сталлического SiO_2 в модификациях кварца и кристобалита. Кроме того, в составе образца присутствовала аморфная фаза (рис. 1).

Количественное определение элементного состава показало следующее содержание элементов в образце, мас. % (без учета кислорода и легких элементов): Si — 68, Fe — 7.7, Al — 17.2, K — 3.2, Ti — 1.1, Mg — 1.2. Примеси с содержанием менее 1.0 мас. % не учитывали. Рассчитанное содержание SiO_2 в образце составило 80.4%.

Согласно данным термогравиметрического анализа (рис. 2), в температурном интервале $20\text{--}530^\circ\text{C}$ наблюдаются два эндоэффекта с суммарной потерей массы в пределах

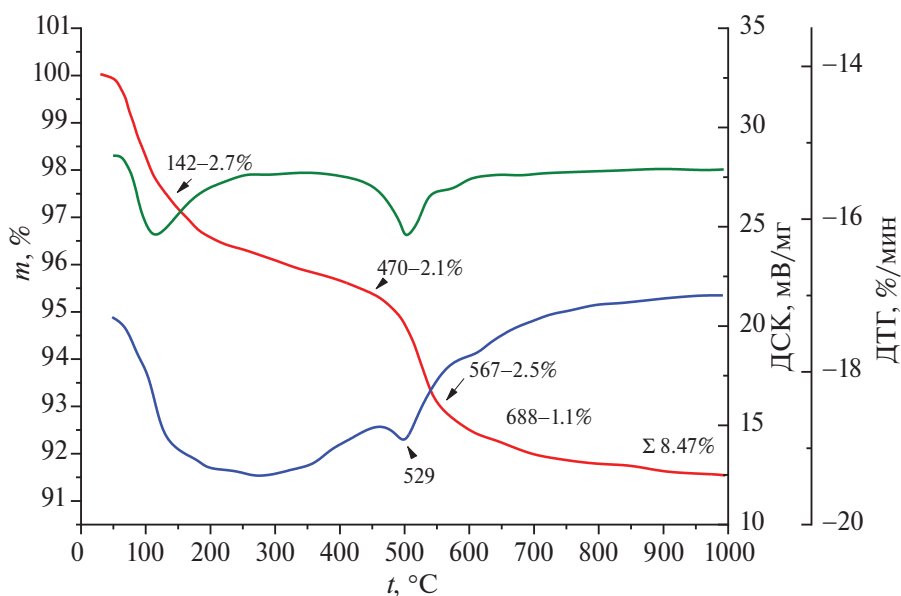


Рис. 2. Результаты термического анализа диатомита Пионерского месторождения.

8.5%, связанных с удалением адсорбционной, кристаллизационной воды, а также с дегидроксилированием алюмосиликатных компонентов. Других термоэффектов не наблюдается.

По результатам диатомового анализа, в исследованных образцах определены 42 вида и внутривидовых разновидностей диатомей. Пороодообразующее значение

имеют центрические планктонные формы (рис. 3). Доминирующий таксон — *Aulacoseira praegranulata* var. *praeislandica* f. *praeislandica* (Jousé) Moiseeva (а–е), его участие в палеосообществе достигает 62.2% от общего количества створок; субдоминантами являются *Melosira undulata* (Ehrenberg) Kützing до 15.2% (ж–и) и *Alveolophora tscheremissinovae* Khursevich до 12.8%. Участие остальных

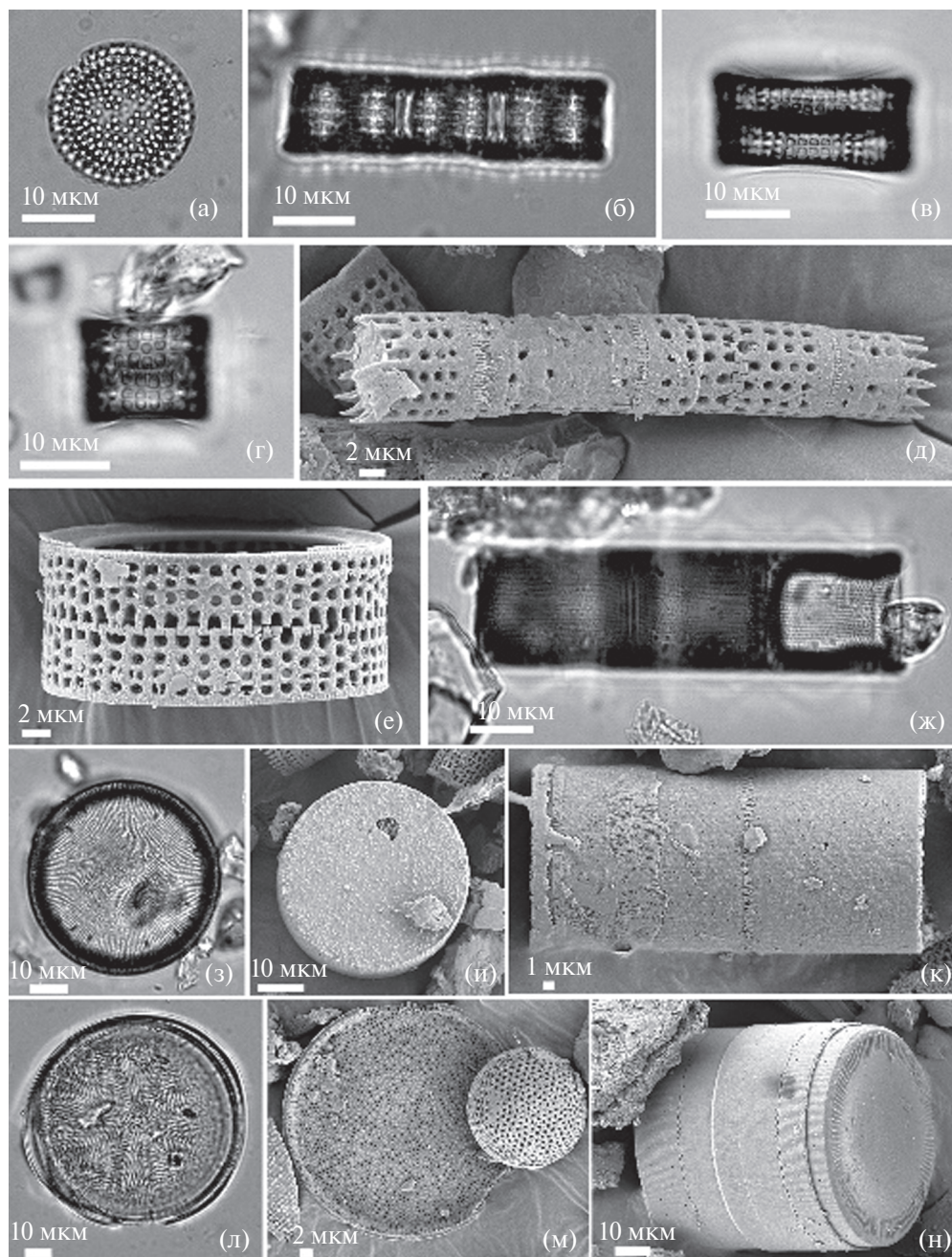


Рис. 3. Пороодообразующие таксоны диатомита Пионерского месторождения: а–е — *Aulacoseira praegranulata* var. *praeislandica* f. *praeislandica* (а–г — СМ, д, е — СЭМ); ж–и — *Melosira undulata* (ж, з — СМ, и, к — СЭМ); л, м — *Actinocyclus gorbunovii* (л — СМ, м — СЭМ), н — *Ellerbeckia kochii* (СЭМ).

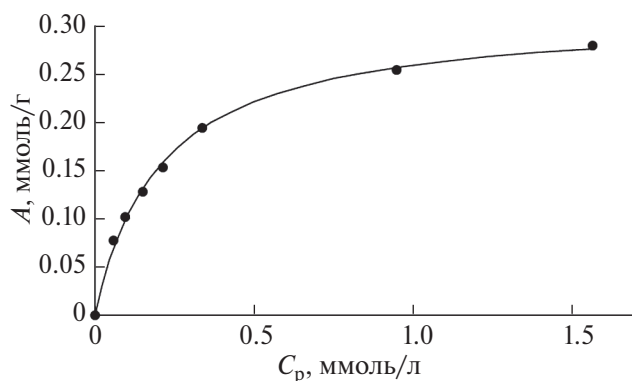


Рис. 4. Изотерма адсорбции МС на диатомите.

таксонов незначительно. Среди них встречаются центрические виды *Actinocyclus gorbunovii* (Sheshukova-Poretskaya) Moiseeva et Sheshukova-Poretskaya (0.8%) и *Ellerbeckia kochii* (Pantocsek) Lupikina (0.6%) (н). В изученных отложениях встречены также представители пеннатных родов *Achnanthes* Bory (2.2%), *Fragilaria* Lyngbye (2.2%), *Navicula* Bory (0.8%), *Eunotia* Ehrenberg (0.5%), *Tetracyclus* Ralfs (до 0.6%).

Сорбция МС диатомитом. На рис. 4 приведена изотерма адсорбции МС. Для оценки сорбционных свойств полученную изотерму анализировали в координатах уравнения Ленгмюра (1) и эмпирического уравнения Фрейндлиха (2):

$$\frac{C_p}{A_c} = \frac{1}{A_m \cdot k} + \frac{C_p}{A_m}, \quad (1)$$

где C_p — равновесная концентрация МС в растворе, моль/л, A_m — максимальная сорбционная емкость, моль/г, k — константа Ленгмюра. Константы уравнения были рассчитаны из наклона и пересечения прямых на графике в соответствующих координатах линейного уравнения C_p/A_c от C_p .

Логарифмическую форму уравнения Фрейндлиха применяли для построения ли-

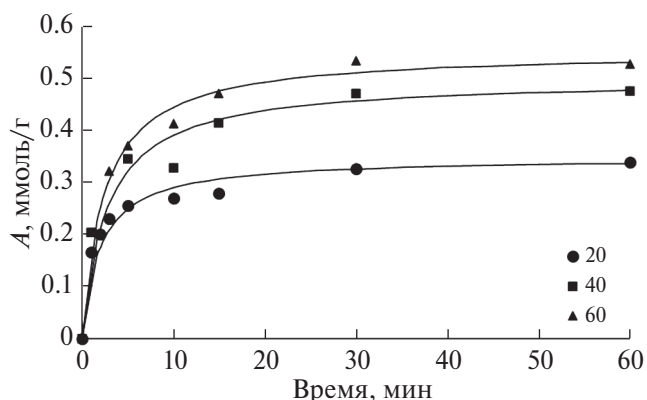


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции МС на диатомите при различных температурах.

нейной зависимости $\ln A_c - \ln C_p$ и графического определения параметров K_F и n :

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e, \quad (2)$$

где K_F — константа равновесия уравнения Фрейндлиха, относящаяся к сорбционной емкости; $1/n$ — параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия сорбент-сорбат; C_e — равновесная концентрация МС в растворе, моль/л.

Найденные графическим способом параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха представлены в табл. 1. Видно, что процесс сорбции МС на диатомите наилучшим образом описывается уравнением Ленгмюра, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции. Удельная поверхность по МС составляет 352 м²/г.

На рис. 5 приведены кинетические кривые сорбции МС при температурах 20, 40 и 60 °C. С повышением температуры от 20 до 60 °C сорбционная емкость исследуемого диатомита увеличивается с 0.34 до 0.55 ммоль/г.

Полученные зависимости сорбционной емкости от температуры и времени сорбции обработаны также в соответствии с моделья-

Таблица 1. Параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха при сорбции МС

Параметры уравнения Ленгмюра			Параметры уравнения Фрейндлиха		
A_m , моль/г	k , л/ммоль	R^2	K_F , (ммоль/г)·(л/ммоль) ^{1/n}	$1/n$	R^2
0.31	4.8	0.9995	3.89	0.3852	0.9724

ми псевдопервого и псевдовторого порядков:

$$\lg(A_e - A_t) = \lg A_e - \frac{k_1}{2.303} \tau, \quad (3)$$

$$\frac{\tau}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} \tau, \quad (4)$$

где k_1 — константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка, k_2 — константа скорости сорбции модели псевдовторого порядка; A_e , A_t — сорбционная емкость в состоянии равновесия и в момент времени τ соответственно.

Кажущиеся псевдоскоростные константы k_1 и k_2 , соответствующие квадраты коэффициентов корреляции R^2 , показывающие правильность соотнесения с кинетическими моделями псевдопервого и псевдовторого порядков, приведены в табл. 2. Видно, что процесс сорбции в анализируемом временном интервале наилучшим образом описывается моделью псевдовторого порядка, о чем свидетельствуют соответствующие коэффициенты корреляции.

Таблица 2. Результаты обработки кинетических кривых адсорбции МС с помощью моделей химической кинетики

Температура, °C	Параметры кинетической модели			
	псевдопервого порядка		псевдовторого порядка	
	$k_1 \times 10^{-2}$, мин ⁻¹	R^2	k_2 , г/(ммоль мин)	R^2
20	0.078	0.9565	1.44	0.9982
40	0.11	0.9543	0.72	0.9962
60	0.09	0.9519	0.75	0.9986

Линейные зависимости, полученные из экспериментальных данных по уравнению псевдовторого порядка, приведены на рис. 6.

Данные по адсорбции МС, измеренные при различных температурах (293, 313 и 333 К), были использованы для расчета изменения свободной энергии Гиббса (ΔG), изменения энтальпии (ΔH°) и изменения энтропии (ΔS°) по следующим формулам:

$$\Delta G = -RT \ln k_c, \quad (5)$$

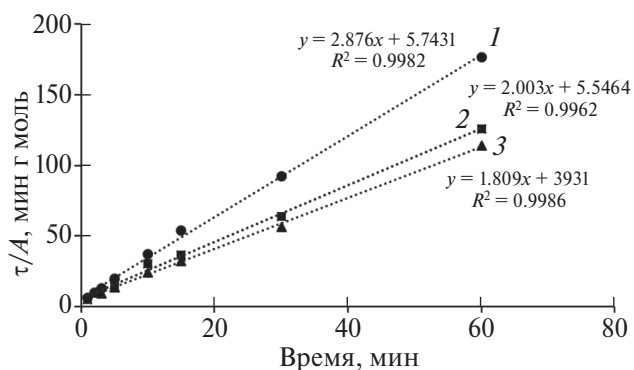


Рис. 6. Зависимости относительных величин сорбционной емкости в момент времени τ от времени в соответствии с экспериментальными данными по сорбции МС: 1 — 20°C, 2 — 40°C, 3 — 60°C.

$$\ln k_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}, \quad (6)$$

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ, \quad (7)$$

где k_c — константа равновесия, T (К) — температура, R (8.314 Дж/(моль К)) — универсальная газовая постоянная.

Термодинамические параметры адсорбции МС обобщены в табл. 3. Отрицательные значения ΔG подтверждают, что адсорбция происходит спонтанно. В изученном диапазоне температур уменьшение ΔG° при более высоких температурах указывает на то, что они благоприятны для процесса адсорбции.

Таблица 3. Термодинамические параметры адсорбции МС на диатомите

ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль	ΔG° , кДж/моль		
		293 К	313 К	333 К
-14.5	34.5	-24.7	-25.35	-26.04

Сравнение сорбционных характеристик диатомита Пионерского месторождения с другими сорбентами. В современной научнотехнической литературе диоксид кремния и кремнийсодержащие природные и синтетические материалы рассматриваются как потенциальные сорбенты ионов тяжелых металлов, органических красителей, в том числе и МС [14–17].

Для оценки перспектив применения диатомита Пионерского месторождения в качестве сорбента МС проведен сравни-

тельный анализ по величине сорбционной емкости с диатомитами других месторождений и материалами на их основе, предлагаемыми в научной литературе. Результаты сравнения представлены в табл. 4. Видно, что сорбционная емкость природных диатомитов без модификации варьирует от 1.72 до 143.3 мг/г. Для улучшения сорбционных свойств применяют термическую, химическую или термохимическую модификацию природного диатомита, что позволяет повысить сорбционную емкость в различных пределах. Наибольшей сорбционной емко-

стью обладают композиционные материалы с использованием диатомита (>200–400 мг/г), однако их получение требует дополнительных реагентов и технологических стадий. Следует отметить, что сорбционные свойства изученного материала сопоставимы с имеющимися в литературе характеристиками немодифицированных диатомитов других месторождений. В ряде случаев после модификации сорбционная емкость увеличивается, однако ее значение ниже, чем у диатомита Пионерского месторождения.

Таблица 4. Сравнительный анализ сорбционных характеристик диатомитов различных месторождений и материалов на их основе

Сорбент	Описание материала	A_m , мг/г	Источник
Диатомит Инзенского месторождения (РФ, Ульяновская область)	Количество фракции 5–45 мкм – $76.24 \pm 0.16\%$, содержит до 35 мас.% глинистых минералов: мусковит, полевой шпат (3–5 мас.%) и монтмориллонит (20–30 мас.%)	61.50 ± 1.50	[18]
Наноккомпозит TiO_2 /диатомит	19.2% TiO_2 , $S_{\text{уд}}$ 118.4 м ² /г, получен низкотемпературным гетерогенным гидролизом TiCl_4 в присутствии суспензии диатомита; (исходный диатомит: $S_{\text{уд}}$ 36.5 м ² /г)	76.35 (наноккомпозит) 14.96 (диатомит)	[19]
Диатомит (Аль-Азрак, Восточная Иордания), 34–36 м	Состав, мас. %: SiO_2 72, Al_2O_3 11.42, Fe_2O_3 5.81, Na_2O 7.21, CaO 1.48	143.3	[20]
Диатомит до и после обработки гидроксидом натрия	Исходный – $S_{\text{уд}}$ 15.87 м ² /г, обработанный гидроксидом натрия – $S_{\text{уд}}$ 31.35 м ² /г	27.86 Адсорбция МС после обработки NaOH увеличилась от 1.72 до 18.15 мг/г	[21]
Диатомит (район Биналод, Иран) до и после химической модификации различными типами кислот и щелочей (NaOH , KOH , H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4)	Состав, мас. %: SiO_2 87.36, Al_2O_3 2.35, Fe_2O_3 1.07, CaO 0.65	24.14 для необработанного диатомита (при оптимизации дозировки сорбента – 72 мг/г). После модификации в зависимости от выбранного реагента – от 40.79 до 60.83 г (при оптимизации дозировки сорбента – 127 мг/г)	[22]
Наночастицы мезопористого кремнезема из диатомита природного происхождения (провинция Цзилинь, КНР)	Состав, мас. %: SiO_2 93.71, Fe_2O_3 2.17, Al_2O_3 2.15.	До 347.2 (25°C)	[23]

Термически и термохимически обработанная диатомитовая фракция (<45 мкм) (Эль-Масахит, Египет)	Термическая обработка: прокаливание при 900°C в течение 3 ч; термохимическая обработка: очистка прокаленной при 900°C/3 ч диатомитовой фракции 6 М H ₂ SO ₄ при 90°C в течение 3 ч	105.03 (после термохимической обработки; содержание SiO ₂ 92.6%)	[24]
Диатомит (Иордания, Амман)	Состав, мас. %: SiO ₂ 75.57%, Al ₂ O ₃ 9.79%, Na ₂ O 6.15%, Fe ₂ O ₃ 5.08%, CaO 1.39%, K ₂ O 0.62%, MgO 0.24%. Обработка 5 М H ₂ SO ₄ при 90°C (6 ч) и термическая обработка при 900°C (3 ч)	126.6 (30°C)	[25]
Композиционные гидрогелевые шарики на основе хитозана, поливинилового спирта и диатомита	Исходный материал – Диатомит Celite 545 (Macklin Chemical Reagent Co., Ltd., Шанхай, Китай), обработанный карбонатом натрия и прокаленный на флюсе. Композиционный материал получали методом щелочного затвердевания (в 0.5 М растворе NaOH)	От 271.16 до 414.7 в интервале температур от 25 до 35°C	[26]
Отвержденные адсорбенты на основе диатомита с образованием цеолита (анальцима)	Природный диатомит (Shengzhou Shuiquan Diatomite Product, Zhejiang, Китай) с 10 мас.% гидроксида кальция смешивали с 20 мас.% NaOH, одноосно уплотняли под давлением 20 МПа и подвергали гидротермальной обработке при 373–493 К под давлением насыщенного пара 0.1–1.55 МПа в течение 24 ч	129.87 при 308 К	[27]
Диатомит Пионерского месторождения (РФ, Приморский край)	$S_{уд}$ 352 м ² /г. Проба высушена до постоянного веса	99.8	Настоящая работа

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены сорбционные свойства диатомита Пионерского месторождения (Приморский край) с содержанием SiO₂ 80.4% и удельной поверхностью 352 м²/г по отношению к известному органическому красителю катионного типа – МС. Максимальная сорбционная емкость диатомита 0.31 ммоль/г (99.8 мг/г).

Процесс сорбции МС наилучшим образом описывается уравнением Ленгмюра с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.9995$. С повышением температуры от 20 до 60°C сорбционная емкость исследуемого диато-

мита увеличивается с 0.34 до 0.55 ммоль/г (от 108.7 до 175.9 мг/г).

Установлено, что кинетика сорбции наилучшим образом описывается моделью псевдовторого порядка. Рассчитаны термодинамические параметры: стандартная энтальпия (ΔH°), стандартная энтропия (ΔS°) и стандартная свободная энергия (ΔG°). Уменьшение ΔG° при более высоких температурах указывает на то, что они благоприятны для процесса адсорбции.

Сравнительный анализ литературных и полученных данных показал, что сорбционные свойства исследованного материала

сопоставимы или превышают сорбционные характеристики немодифицированных диатомитов других месторождений. Таким образом, диатомит Пионерского месторождения может быть рекомендован в качестве сорбента МС.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено в рамках государственных заданий Института химии ДВО РАН (FWFN(0205)-2022-0002, тема 2, разделы 3, 5) и ФНЦ Биоразнообразия ДВО РАН (тема № 124012200182-1).

В работе использовано оборудование ЦКП “Дальневосточный центр структурных исследований” (Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток) и ЦКП “Биотехнология и генетическая инженерия” (ФНЦ биоразнообразия ДВО РАН, г. Владивосток).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Демидов И.Н., Шелехова Т.С. Диатомиты Карелии (особенности формирования, распространения, перспективы использования). Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2006. 89 с.
2. Логанина В.И., Давыдова О.А., Симонов Е.Е. Влияние активации диатомита на свойства известковых композиций // Вестн. ВолгГАСУ. Сер.: Стр-во и архит. 2011. Вып. 22 (41). С. 83–87.
3. Нгуен Вьет Кыонг, Короткова П.С., Ханмамедова Э.Н., Григорьева Л.С. Модифицированные сорбенты на основе диатомитов // Вестн. МГСУ. 2019. Т. 14. Вып. 7. С. 862–869. <https://doi.org/10.22227/1997-0935.2019.7.862-869>
4. Bakr H.E.G.M.M. Diatomite: its characterization, modifications and applications // Asian J. Mater. Sci. 2010. V. 2 (3). P. 121–136. <https://doi.org/10.3923/ajmskr.2010.121.136>
5. Ivanov S.É., Belyakov A.V. Diatomite and its applications // Glass Ceram. 2008. V. 65. № 1–2. P. 48–51.
6. Zhao Y., Tian G., Duan X., Liang X., Meng J., Liang J. Environmental applications of diatomite minerals in removing heavy metals from water // Ind. Eng. Chem. Res. 2019. V. 58. № 28. P. 11638–11652. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01941>
7. Sheng G., Dong H., Li Y. Characterization of diatomite and its application for the retention of radiocobalt: role of environmental parameters // J. Environ. Radioact. 2012. V. 113. P. 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.05.011>
8. Убаськина Ю.А., Коростелева Ю.А. Исследование возможности практического применения диатомита для очистки сточных вод // Вестн. БГТУ им. В.Г. Шухова. 2017. № 7. С. 92–96. https://doi.org/10.12737/article_5940f0199950b7.10091901
9. Бузаева М.В., Булыжнев Е.М., Гусева И.Т., Климов Е.С. Очистка сточных вод от нефтепродуктов на модифицированном диатомите и регенерация сорбента // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2011. № 4. С. 125–127.
10. Алексеев М.И., Воронина Н.Г. Отчет о результатах геологоразведочных работ на Пионерском месторождении диатомитов. Сибгеолнеруд. 1945. (фондовые материалы).
11. Козлов-Корсунский В.В. Отчет о результатах поисковых работ на диатомитовые породы в пределах Дальнего Востока. Главстрой-проект. 1955. (фондовые материалы).
12. Дистанов У.Г., Копейкин В.А., Кузнецова Т.А. Кремнистые породы СССР (диатомиты, опоки, трепелы, спонголиты, радиоляриты) и др./ Под ред. Дистанова У.Г. Казань: Тат. кн. изд-во, 1976. 411 с.
13. Швиденко И.Г., Вениг С.Б., Чернова Р.К., Селифонова Е.И., Шаповал О.Г., Наумова Г.Н., Сержантов В.Г., Селифонов А.А., Сплюхин В.П. Изучение сорбции метиленового синего глауконитом // Изв. Саратов. ун-та. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. Вып. 1. С. 91–97. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-1-91-97>
14. Еуров Д.А., Кириленко Д.А., Томкович М.В., Яговкина М.А., Курдюков Д.А. Увеличение пористости частиц кремнезема путем уменьшения толщины стенок наноканалов и фор-

- мирования дополнительной системы микропор // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 12. С. 1404–1412.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X22120077>
15. Ковалевский В.В., Кочнева И.В., Рожкова В.С. Сорбционные свойства исходных и модифицированных шунгитовых пород различного генезиса // Неорган. материалы. 2023. Т. 59. № 7. С. 766–771.
<https://doi.org/10.31857/S0002337X23070096>
 16. Евдокимова Е.В., Мацкан П.А., Мамонтов Г.В. Композит MIL-100(Fe)/диатомит с иерархической пористой структурой для сорбции летучих органических соединений // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 1. С. 107–115.
<https://doi.org/10.31857/S0044453722010083>
 17. Гордиенко П.С., Ярусова С.Б., Шабалин И.А., Слободюк А.Б., Нехлюдова Е.А., Шичалин О.О., Папынов Е.К., Курявый В.Г., Полякова Н.В., Паротькина Ю.А. Синтез алюмосиликатов кальция из наноструктурированных синтетических цеолитов Na-формы и исследование их сорбционных свойств // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 9. С. 1258–1265.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622090042>
 18. Убаськина Ю.А., Алехина М.Б. Адсорбция метиленового синего на Инзенском диатомите // Сб. матер. Четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, М.: ООО “Буки Веди”, 2018. Т. II. М2018. С. 683–684.
 19. Дацко Т.Я., Зеленцов В.И. Кинетика и механизм адсорбции метиленового голубого нанокompозитом TiO₂/диатомит и его компонентами // Электронная обработка материалов. 2023. Т. 59 (3). С. 46–54.
<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.3.46>
 20. Al-Ghouti M.A., Khraisheh M.A.M., Ahmad M.N.M., Allen S. Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: a kinetic study // J. Hazard. Mater. 2009. V. 165. P. 589–598.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.018>
 21. Jian Z., Qingwei P., Meihong N., Haiqiang S., Na L. Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption on diatomite treated with sodium hydroxide // Appl. Clay Sci. 2013. V. 83–84. P. 12–16.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.008>
 22. Ebrahimi P., Kumar A. Diatomite chemical activation for effective adsorption of methylene blue dye from model textile wastewater // Int. J. Environ. Sci. Dev. 2021. V. 12. № 1. P. 23–28.
<https://doi.org/10.18178/ijesd.2021.12.1.1313>
 23. Yu Z.-H., Zhai S.-R., Guo H., Iv T.-M., Song Y., Zhang F., Ma H.-C. Removal of methylene blue over low-cost mesoporous silica nanoparticles prepared with naturally occurring diatomite // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2018. V. 88. P. 541–550.
<https://doi.org/10.1007/s10971-018-4859-8>
 24. Mohamed E.A., Selim A.Q., Zayed A.M., Kormarneni S., Mobarak M., Seliem M.K. Enhancing adsorption capacity of Egyptian diatomaceous earth by thermo-chemical purification: methylene blue uptake // J. Colloid Interface Sci. 2019. V. 534. № 15. P. 408–419.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.024>
 25. Al-Qodah Z., Lafi W.K., Al-Anber Z., Al-Shannag M., Harahsheh A. Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica // Desalination. 2007. V. 217. P. 212–224.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.03.003>
 26. Gao Y., Cai P., Zhong L., Zhang R., Hou X., Ren X., Wang J., Chu X., Lu Y., Zhou Z. Chitosan-polyvinyl alcohol-diatomite hydrogel removes methylene blue from water // Int. J. Biol. Macromol. 2024. V. 254. P. 127886.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127886>
 27. Yi Z., Zhenzi J., Kameda T., Yoshioka T. Hydrothermal synthesis of hardened diatomite-based adsorbents with analcime formation for methylene blue adsorption // RSC Adv. 2016. V. 6(32). P. 26765–26774.
<https://doi.org/10.1039/c5ra18948a>