Структурно-морфологические характеристики слоистых гидроалюмосиликатов, активированных растворами хлоридов щелочных металлов

Дудина С.Н., кандидат технических наук,
Королькова С.В., кандидат технических наук,
Воловичева Н.А., кандидат технических наук,
Белгородский государственный национальный исследовательский университет

Аннотация: *в настоящей работе приведены результаты сравнительного исследования особенностей химического и минералогического составов, а также структурно-морфологических характеристик обогащенной и модифицированных форм глины, содержащей в качестве основной минеральной фазы слоистый гидроалюмосиликат – монтмориллонит. В качестве примесных минералов в глинистом сырье зафиксированы: каолинит, низкотемпературный тригональный кварц, кальцит и иллит, присутствие которых подтверждено с помощью просвечивающей электронной микроскопии и ИК-Фурье спектроскопии. Активацию обогащенной породы проводили посредством обработки растворами хлоридов щелочных металлов – лития, калия и натрия. В ходе изучения опытных образцов показано, что исходная форма глины не содержит в своем составе оксиды Na_2O и Li_2O. В тоже время, в результате солевой обработки обогащенной гидроалюмосиликатной породы удалось получить продукты с содержанием оксидов лития, натрия и калия, равным 1,96; 3,98 и 6,28 масс. % соответственно. Установлено, что обработка раствором хлорида калия оказывает наиболее значительное влияние на структурно-морфологические характеристики монтмориллонитовой глины. В частности, для образца, обработанного раствором KCl, свойственна повышенная склонность к агрегации частиц и образованию сравнительно крупных зерен сферической формы. Анализ полученных данных показывает, что в указанном активированном продукте практически полностью отсутствует такая минеральная фаза, как кальцит. В ходе экспериментальных исследований зафиксировано, что воздействие на обогащенное глинистое сырье растворами солей LiCl и NaCl практически не изменяет микроструктуру получаемых продуктов.*

Ключевые слова*: слоистые гидроалюмосиликаты, монтмориллонит, модифицирование, щелочные металлы, ИК-спектроскопия, электронная микроскопия*

Для цитирования: Дудина С.Н., Королькова С.В., Воловичева Н.А. Структурно-морфологические характеристики слоистых гидроалюмосиликатов, активированных растворами хлоридов щелочных металлов // Chemical Bulletin. 2023. Том 6. № 2. С. 38 – 49.

Поступила в редакцию: 15 мая 2023 г.; Принята в доработанном виде: 10 июня 2023 г.; Одобрена для публикации: 30 июня 2023 г.

Structural and morphological characteristics of layered hydroaluminosilicates activated by solutions of alkali metal chlorides

Dudina S.N., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Korolkova S.V., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Volovicheva N.A., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Belgorod State National Research University

Abstract: *this study presents the results of a comparative investigation into the chemical and mineralogical compositions, as well as the structural-morphological characteristics of enriched and modified forms of clay, which contains layered hydroaluminosilicate – montmorillonite – as its main mineral phase. Impurity minerals in the clay raw material include kaolinite, low-temperature trigonal quartz, calcite, and illite, whose presence is confirmed by transmission electron microscopy and infrared Fourier spectrometry. Activation of the enriched rock was performed by treating it with solutions of alkali metal chlorides – lithium, potassium, and sodium chlorides. It is shown that the original form of the clay does not contain Na_2O and Li_2O oxides. However, through the salt treatment of the enriched hydroaluminosilicate rock, products with a content of lithium, sodium, and potassium oxides were obtained, amounting to 1.96%, 3.98%, and 6.28% by mass, respectively. It is established that the treatment with potassium chloride solution has the most significant influence on the structural-morphological characteristics of montmorillonite clay. Specifically, the sample treated with KCl solution exhibits an increased tendency towards particle aggregation and the formation of relatively large, spherical grains. It is also shown that the activated product mentioned above is almost entirely devoid of the mineral phase known as calcite. Meanwhile, the impact of LiCl and NaCl salt solutions on the enriched clay raw material hardly alters the microstructure of the resulting products.*

Keywords: *layered hydroaluminosilicates, montmorillonite, modification, alkali metals, infrared spectroscopy, electron microscopy*

For citation: Dudina S.N., Korolkova S.V., Volovicheva N.A. Structural and morphological characteristics of layered hydroaluminosilicates activated by solutions of alkali metal chlorides. Chemical Bulletin. 2023. 6 (2). P. 38 – 49.

Received: May 15, 2023; Revised: June 10, 2023; Accepted: June 30, 2023.

Введение

Гидроалюмосиликаты представляют собой обширную группу минералов, слагающих основную массу глин и определяющих их физико-химические, механические и прочие характеристики. Нативные гидроалюмосиликаты отличаются хорошими сорбционными, ионообменными и каталитическими свойствами, что обусловливает многофункциональность их применения [1-4]. При этом преобладание определенных минералов в образцах природного глинистого сырья в свою очередь является определяющим фактором при выборе области практического использования ископаемой породы [3-5]. Бентонитовые и бентонитоподобные глины, основным породообразующим минералом которых является слоистый гидроалюмосиликат монтмориллонит, на протяжении долгого времени остаются одними из актуальных объектов научных исследований [6, 7].

Монтмориллонит – гидроалюмомагниевый силикат натрия, калия, кальция или магния, входящий в группу смектитов, обладающий способностью к внутрикристаллическому набуханию. Элементарный структурный пакет данного минерала построен сочленением трех сеток: внутренней алюмо-кислородно-гидроксильной октаэдрической и двух наружных кремний-кислородных тетраэдрических [6]. Примечательной особенностью кристаллической решетки монтмориллонита является широкая вариация состава и соотношения ионов в октаэдрических и тетраэдрических позициях ввиду изоморфизма. Это в свою очередь приводит к появлению избыточного отрицательного заряда кристаллической решетки, который компенсируется обменными катионами щелочных и щелочно-земельных металлов, а также молекулами воды [8, 9].

Однако качество добываемого нативного монтмориллонит содержащего сырья не всегда удовлетворяет требованиям, выдвигаемым определенными отраслями его использования. Поэтому в настоящее время, как в отечественной, так и в мировой практике продолжают разрабатываться экономически целесообразные способы активации и модифицирования таких глин. Целенаправленное регулирование структурно-морфологических изменений, происходящих при различных способах модифицирования и активации нативных слоистых гидроалюмосиликатов, является одним из важнейших аспектов при прогнозировании возможных областей применения данных материалов.

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей вещественного состава, а также структурно-морфологических характеристик слоистого гидроалюмосиликата структурного типа 2 : 1 – монтмориллонита, подвергнутого обработке растворами солей, содержащими катионы щелочных металлов.

Материалы и методы исследования

Данная работа является продолжением исследований, ранее опубликованных авторами в статьях [10, 11]. В качестве модельного объекта использована обогащенная форма глины месторождения «Поляна» Белгородской области (маркировка МО). По своему фазовому составу образец представляет собой полиминеральную композицию, основным компонентом которой является монтмориллонит, содержание которого достигало 75-80 масс.%.

Проведено светлопольное электронномикро-ско-пическое изучение водных суспензий образца МО в сочетании с микродифракцией электронов и энергодисперсионным определением химического состава с использованием трансмиссионного электронного микроскопа JEM – 2100 (JEOL, Япония). Результаты представлены на рис. 1.

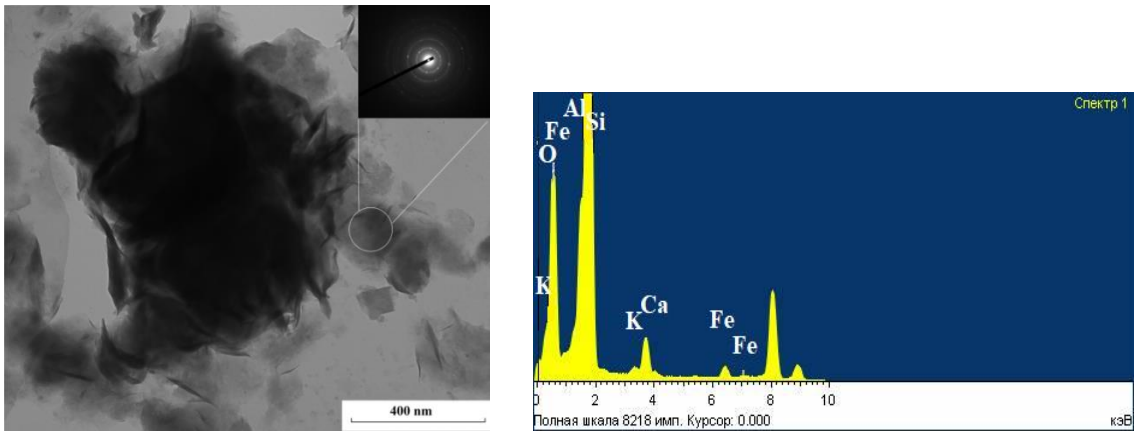

Рис. 1. Электронная микрофотография частицы монтмориллонита из образца МО

На микрофотографии зафиксирован комплекс пленкообразных облакободобных изометричных частиц без четко оформленных краев размером от долей до 1,5-3 мкм. К особенностям морфологии кристаллитов стоит отнести наличие характерных многочисленных складок и перегибов. Частицы поликристалличны. Это подтверждается формируемыми ими микродифракционными картинами, имеющими кольцевой характер распределения рефлексов hK0, что является типичным для монтмориллонита. С помощью энергодисперсионного анализа установлено содержание следующих элементов, масс. %: Si – 42,5; Al – 14,5; O – 32,3; Fe – 3,6, Ca – 4,9 и K – 2,2. Присутствие в химическом составе железа и кальция, вероятно, может указывать на кальций-железистую разновидность монтмориллонита.

Стоит отметить, что в изученных образцах водных суспензий вместе с монтмориллонитом установлено присутствие в незначительном количестве таких минералов, как низкотемпературный тригональный кварц, каолинит, кальцит и иллит.

В рамках настоящего исследования модифицирование алюмосиликатной матрицы проводили путем ее обработки монокомпонентными растворами, содержащими хлориды лития, натрия и калия. Высушенное до постоянной массы, измельченное глинистое сырье предварительно просеивали через сито с размером ячейки 1 мм. Затем навеску воздушно-сухой обогащенной глины смешивали с растворами-модификаторами, соотношение фаз Т : Ж составляло 1 : 50. Полученную пасту гомогенизировали и подвергали термостатиро-ванию (t = 95±2°C) при постоянном перемешивании. По окончании процесса полученные продукты тщательно промывали дистиллированнной водой до полного удаления хлорид-ионов (отрицательная реакция с Ag^+), высушивали до постоянной массы и использовали для дальнейших исследований. Полученным модифицированным продуктам присвоены маркировки MLi, MNa и MK соответственно.

Результаты и обсуждения

На первом этапе экспериментальной работы дана оценка изменениям, происходящим в химическом составе монтмориллонитовой глины вследствие воздействия растворами хлоридов щелочных металлов. Определение проводили энергодисперсионным методом с использованием анализатора EDAX, совмещенного с растровым электронным микроскопом Quanta 200 3D. Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 1.

Таблица 1

Средний химический состав экспериментальных образцов

Наименование образца	Содержание, масс %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Li_2O	Σ
MO	60,70	21,22	7,55	2,66	4,73	3,14	-	-	100
MLi	55,85	23,64	6,92	2,65	5,37	3,61	-	1,96	100
MNa	55,72	23,06	6,56	2,56	4,65	3,47	3,98	-	100
MK	56,54	23,58	6,37	2,49	4,74	6,28	-	-	100

Установлено, что в процессе обработки обогащенной монтмориллонитовой глины растворами хлоридов щелочных металлов происходит уменьшение содержания оксидов кремния и железа. В тоже время содержание Al_2O_3 в модифицированных образцах возрастает в среднем на 2%. Этот факт, возможно, объясняется тем, что при обработке силикатов солевыми растворами происходит вытеснение ионов H^+ с поверхностных силанольных групп катионами-активаторами. Одновременно с этим катионы соли могут замещать как обменные, так и структурные ионы Al^{3+}, которые располагаются в краевых позициях кристаллитов монтмориллонита. Это в свою очередь снижает устойчивость кремнекислородных сеток и приводит к появлению свободной кремнекислоты в растворе [12]. Относительно высокое содержание оксида кальция может быть обусловлено как присутствием катионов Ca^{2+} в обменном комплексе монтмориллонита, так и наличием примесей кальцита в минералогическом составе изученных глинистых материалов.

Стоит отметить, что изначально в химическом составе обогащенной гидроалюмосиликатной породы не зафиксировано содержание таких оксидов, как Li_2O и Na_2O. В результате активации, проведенной в заданных условиях, содержание оксида лития в образце LiM составило порядка 2 масс. %, а содержание оксида натрия в образце NaM достигает практически 4 масс. %. Что касается образца, подвергнутого обработке раствором хлорида калия, то в данном случае удалось увеличить содержание K_2O в 2 раза, по сравнению с исходной глиной.

На следующем этапе исследования методом сканирующей растровой электронной микроскопии (электронные микроскопы Quanta 200 3D и Quanta 600) были изучены особенности морфологии частиц исходной и активированных форм монтмориллонитовой глины (рис. 2).

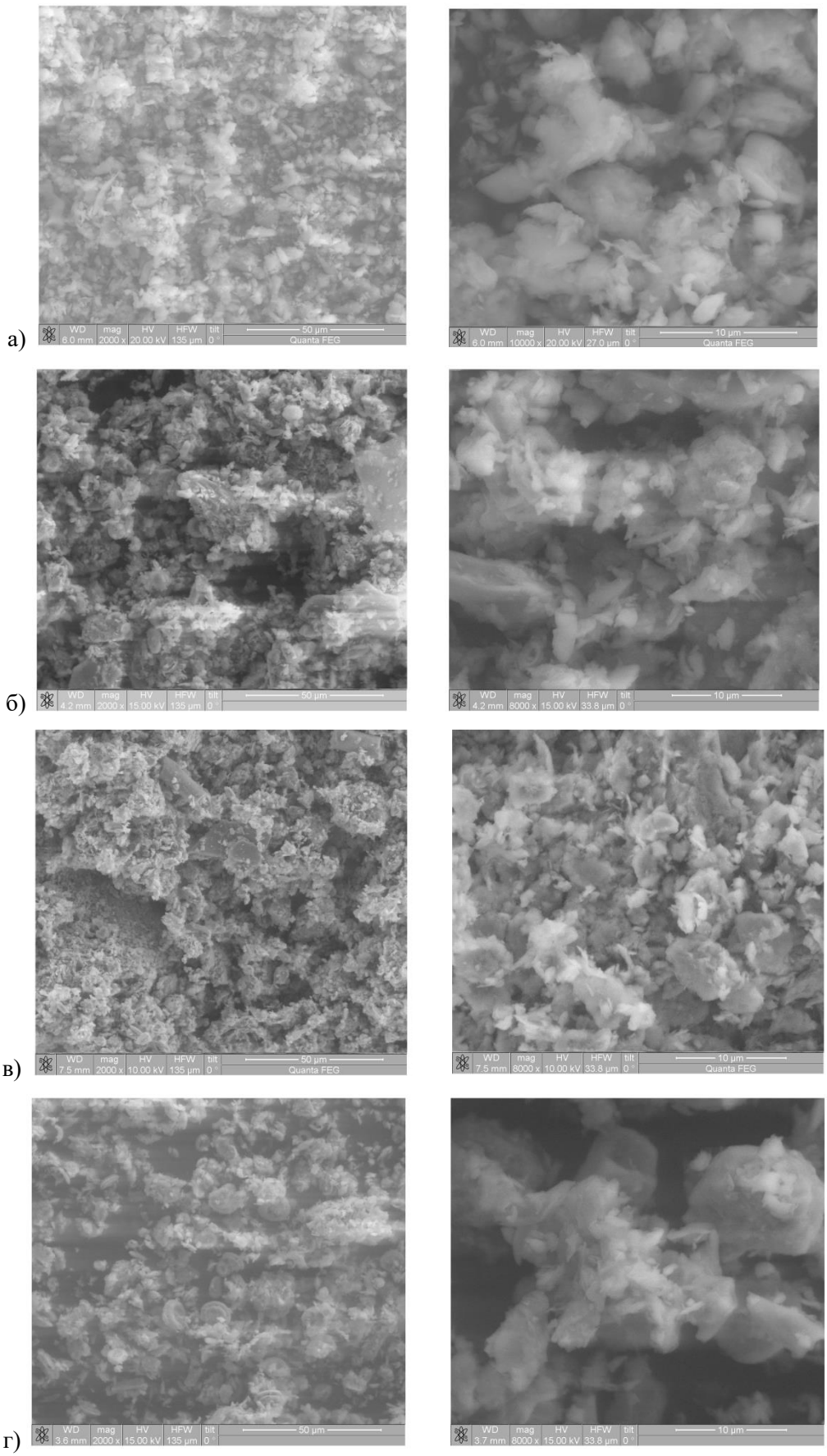

Рис. 2. СЭМ-микрофотографии экспериментальных образцов: а) МО; б) MLi; в) MNa; г) МК

При анализе СЭМ-изображений выявлено, что микроструктуру всех исследованных экспериментальных образцов формируют два типа частиц. К первой группе можно отнести изометричные агрегаты с хорошо идентифицируемой слоистой структурой. При этом размер агрегатов варьируется в зависимости от активированной формы. Так, для образцов МО и MLi размер агрегированных зерен составляет порядка 10-15 мкм. В то же время, для активированной глины МК размер агрегатов крупнее, порядка 15-20 мкм, а сами зерна отличаются сферической формой. Что касается образца MNa, то в данном случае зафиксирован наименьший размер агрегатов – порядка 5-7 мкм. Вторую группу частиц во всех исследованных глинистых материалах образуют изометричные пластинчатые кристаллиты размером до 1 мкм, которые равномерно распределены между крупными зернами и вместе с ними образуют единую матрицу.

На завершающем этапе проведено исследование экспериментальных материалов с использованием ИК-Фурье спектрометра ФСМ 2201. Полученные результаты представлены на рис. 3 и в табл. 2.

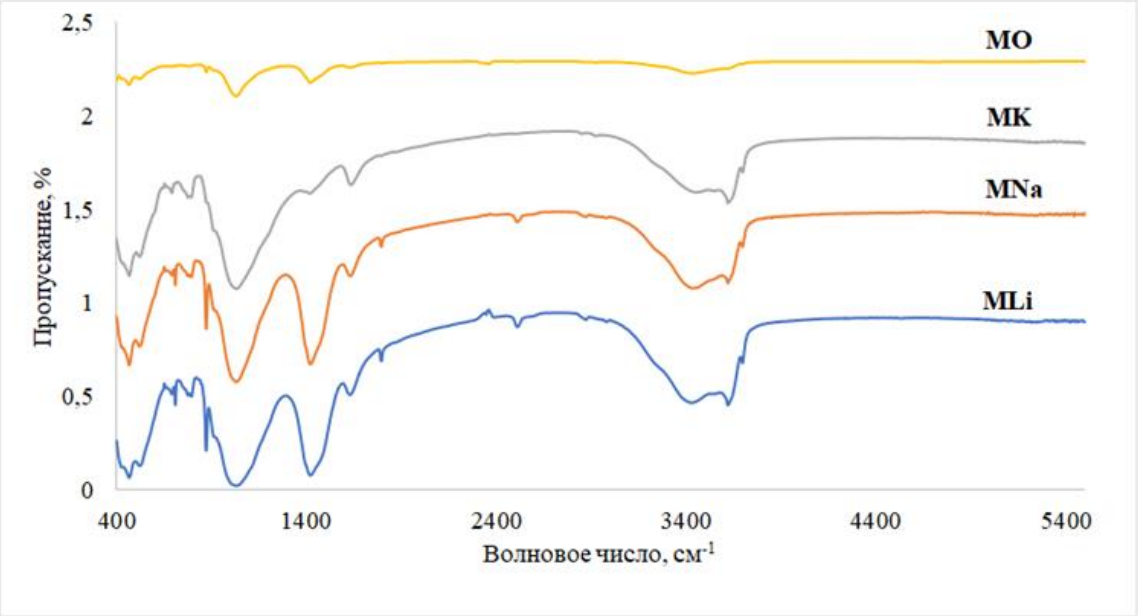

Рис. 3. ИК-спектры исходного и активированных образцов монтмориллонитовой глины

Таблица 2

Частоты полос поглощения ИК-спектров экспериментальных образцов

Частоты полос поглощения по литературным данным [13-16]		Частота поглощения ИК-спектров исследованных образцов, $см^{-1}$			
Частота, $см^{-1}$	Природа колебаний	MO	MLi	MNa	MK
3635...3620	OH – валентное колебание структурных гидроксильных групп каолинита и монтмориллонита	3623	3623	3621	3621
3500…3100	OH – валентное колебание воды	3441	3430	3428	3455
1800…1790	CO_3 карбонатов	1796	1798	1798	1791
1640...1600	OH – деформационное колебание воды	1636	1632	1634	1638
1450...1410	CO_3 карбонатов	1425	1423	1425	1422
1200...1000	Валентные колебания (Si–O–Si) или (Si–O–Al)	1032	1034	1034	1032
1000...800	(H–O–Al) монтмориллонита	875	876	878	-
830...750	кольца (Si–O–Si) групп SiO_4 кремнекислородных тетраэдров	779	780	777	779
748...710	CO_3 карбонатов	712	714	714	694
800…500	Al-O-Si – деформационное колебание	525	525	527	527
520...460	Si-O- деформационное колебание	469	469	469	471

При анализе ИК-спектра обогащенной формы глины (MO) установлено присутствие полос поглощения при 712, 1425 и 1796 $см^{-1}$. Это обусловлено наличием примеси кальцита в минеральном комплексе и хорошо согласуется с результатами определения химического и минералогического состава данного образца. Тенденция фиксации характерных для $CaCO_3$ полос поглощения в основном сохраняется и для ИК-спектров образцов, активированных хлоридами лития и натрия. Однако, для образца калиевой формы глины (MK) обращает на себя внимание значительное снижение интенсивности полос поглощения в указанных диапазонах частот.

Другая часть полос поглощения для всех исследованных форм глины связана с ее монтмориллонитовой составляющей. Так, полосы 3623 $см^{-1}$ (образцы MO, MLi) и 3621 $см^{-1}$ (образцы MNa,

МК) соответствуют внутренним ОН-группам, расположенным в межплоскостном пространстве октаэдрических и тетраэдрических слоев. Широкие полосы около 3430…3450 $см^{-1}$ и в районе 1630…1638 $см^{-1}$ являются характерными для всех минералов группы монтмориллонита и обусловлены ОН-валентным и деформационным колебаниям свободной и связанной воды. Согласно данным [13] полосы при 1032 и 1034 $см^{-1}$ могут быть свойственны валентным колебаниям Si–O–Si или Si–O–Al. Для минералов группы монтмориллонита характерно наличие полос поглощения около 873 - 878 $см^{-1}$. В нашем случае для образцов MLi и MNa наблюдается рост интенсивности полос в указанном диапазоне частот, что может быть связано с увеличением содержания ионов Al в тетраэдрических позициях [13, 16]. Для образца МК наоборот, полоса поглощения в данной области практически не проявляется.

Как для исходного, так и для активированных образцов характерно присутствие на ИК-спектрах выраженной полосы дублета в области 830…750 $см^{-1}$, соответствующей колебаниям колец Si–O–Si тетраэдров SiO_4. В широкую полосу частот (800…500 $см^{-1}$) попадают полосы пропускания, свойственные связи (Al–O–Si) алюмосиликатов, которые проявляются еще и в узкой полосе 550…450 $см^{-1}$. Это фиксируется на ИК-спектрах для всех исследованных образцов (525 и 527 $см^{-1}$). Указанные колебания совпадают с полосой деформационных колебаний, характерных для связи Si–O. Согласно литературным данным [17] наблюдающиеся на ИК-спектрах полосы поглощения в области 460…530 $см^{-1}$ являются типичными для α-кварца.

Заключение

Обобщая полученные экспериментальные данные, можно сделать вывод, что наиболее существенное влияние на структурно-морфологические характеристики монтмориллонитовой глины оказывает обработка раствором хлорида калия. Так, для данного образца наблюдается повышенная склонность к агрегации частиц и образованию сравнительно крупных (порядка 20 мкм) зерен сферической формы. Воздействие на обогащенное глинистое сырье растворами солей LiCl и NaCl, напротив, практически не изменяет микроструктуру получаемых продуктов, основу которой формируют одиночные и слабоагрегированные изоморфные пластинообразные кристаллиты гидроалюмосиликата – монтмориллонита.

Методом ИК-Фурье спектроскопии подтверждено, что как для образца МО, так и для продуктов солевой обработки MLi и MNa характерно присутствие таких минералов, как монтмориллонит, каолинит, низкотемпературный тригональный кварц и кальцит. В тоже время, для образца МК зафиксировано значительное снижение интенсивности полос поглощения, характерных как для кальцита, так и для монтмориллонита.

В целом, в результате активации обогащенной гидроалюмосиликатной породы удалось получить продукты с содержанием оксидов лития, натрия и калия, равным 1,96; 3,98 и 6,28 масс. % соответственно.

Литература

1. Панасюгин А.С., Цыганов А.Р., Машерова Н.П. Модифицированные бентонитовые глины как сорбенты, катализаторы, носители активных каталитических фаз. Минск.: БГТУ, 2022. 198 с.

2. Chunhui Zh., Dongshen T., Weihua Yu. 7 - Smectite Nanomaterials: Preparation, Properties, and Functional Applications // Nanomaterials from Clay Minerals. 2019. P. 335 – 364.

3. Volovicheva N., Vezentsev A., Korolkova S., Sokolovskiy P. Modified layered alumosilicate nanosorbents for water treating // International Journal of Applied Engineering Research. 2015. Vol. 10. № 12. P. 3138 – 31388.

4. Prajitha Prabhakaran M K, Pushpaletha P. Catalyst Preparation, characterization and catalytic activity of kaolinite clay from Nileswar, Kerala // International Journal of Applied Chemistry. 2017. Vol. 13. № 3. P. 461 – 475.

5. Крупская В.В., Бирюков Д.В., Белоусов П.Е., Лехов В.А., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. Применение природных глинистых материалов для повышения уровня ядерной и радиационной безопасности объектов ядерного наследия // Радиоактивные отходы. 2018. № 2 (3). С. 30 – 43.

6. Храмченков М.Г., Трофимова Ф.А., Усманов Р.М., Долгополов Р.Э. Микроструктурные преобразования набухающих глинистых минералов // Георесурсы. 2023. Т. 25. № 1. С. 108 – 118.

7. Žabičková I., Otcovská T., Padevět P. Clay Building Materials and their Properties // Applied Mechanics and Materials. 2016. Vol. 827. P. 247 – 250.

8. Vezentsev A.I., Volovicheva N.A., Korol'kova S.V., Sokolovskiy P.V. Effect of the acidic and alkaline activation of bentonite-like clays on sorption properties in relation to Fe3+ ions under static conditions // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2022. Vol. 96. № 2. P. 381 – 386.

9. Brice F. Ngouana W., Kalinichev A.G. Structural Arrangements of Isomorphic Substitutions in Smectites: Molecular simulation of the swelling properties, interlayer structure, and dynamics of hydrated Cs–montmorillonite revisited with new clay models // The Journal of Physical Chemistry. 2014. Vol. 118 (24). P. 12758 – 12773.

10. Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Дудина С.Н. Минералогический состав глин месторождения «Поляна» как потенциальных сорбционно активных материалов неорганического происхождения // Chemical Bulletin. 2021. Т. 4. № 3. С. 67 – 76.

11. Дудина С.Н., Воловичева Н.А., Королькова С.В. Особенности вещественного состава и структурно-морфологических характеристик активированного гидроалюмосиликата Полянского месторождения // Chemical Bulletin. 2022. Т. 5. № 3. С. 5 – 15.

12. Махмудова Ф.А., Максумова А.С., Газиходжаева Н.М. Модифицирование образцов монтмориллонита с четвертичной солью // Universum: технические науки. 2022. № 4 (97). С. 4 – 7.

13. Четверикова А.Г., Каныгина О.Н., Алпысбаева Г.Ж., Юдин А.А., Сокабаева С.С. Инфракрасная спектроскопия как метод определения структурных откликов природных глин на СВЧ-воздействие // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21. № 3. С. 446 – 454.

14. Robin H.A. Ras, Jozsef N., Cliff T. J., Imre D., Robert A. Infrared reflection absorption spectroscopy study of smectite clay monolayers // Thin solid films. 2004. № 466. P. 291 – 294.

15. Danková Z., Mockovčiaková A., Dolinská S. Influence of ultrasound irradiation on cadmium cations adsorption by montmorillonite // Desalination and Water Treatment. 2014. Vol. 52. P. 5462 – 5469.

16. Заворин А.С., Буваков К.В., Гладков В.Е., Красильникова Л.Г. Идентификация минеральных макрокомпонентов неорганической части канско-ачинских углей // Известия ТПУ. 2006. № 4. С. 123 – 129.

17. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Мзд-во Московского университета. 1977. 175 с.

References

1. Panasjugin A.S., Cyganov A.R., Masherova N.P. Modificirovannye bentonitovye gliny kak sorbenty, katalizatory, nositeli aktivnyh kataliticheskih faz. Minsk.: BGTU, 2022. 198 s.

2. Chunhui Zh., Dongshen T., Weihua Yu. 7 - Smectite Nanomaterials: Preparation, Properties, and Functional Applications Nanomaterials from Clay Minerals. 2019. P. 335 – 364.

3. Volovicheva N., Vezentsev A., Korolkova S., Sokolovskiy P. Modified layered alumosilicate nanosorbents for water treating. International Journal of Applied Engineering Research. 2015. Vol. 10. № 12. P. 3138 – 31388.

4. Prajitha Prabhakaran M K, Pushpaletha P. Catalyst Preparation, characterization and catalytic activity of kaolinite clay from Nileswar, Kerala. International Journal of Applied Chemistry. 2017. Vol. 13. № 3. R. 461 – 475.

5. Krupskaja V.V., Birjukov D.V., Belousov P.E., Lehov V.A., Romanchuk A.Ju., Kalmykov S.N. Primenenie prirodnyh glinistyh materialov dlja povyshenija urovnja jadernoj i radiacionnoj bezopasnosti ob#ektov jadernogo nasledija. Radioaktivnye othody. 2018. № 2 (3). S. 30 – 43.

6. Hramchenkov M.G., Trofimova F.A., Usmanov R.M., Dolgopolov R.Je. Mikrostrukturnye preobrazovanija nabuhajushhih glinistyh mineralov. Georesursy. 2023. T. 25. № 1. S. 108 – 118.

7. Žabičková I., Otcovská T., Padevět P. Clay Building Materials and their Properties. Applied Mechanics and Materials. 2016. Vol. 827. P. 247 – 250.

8. Vezentsev A.I., Volovicheva N.A., Korol'kova S.V., Sokolovskiy P.V. Effect of the acidic and alkaline activation of bentonite-like clays on sorption properties in relation to Fe3+ ions under static conditions. Russian Journal of Physical Chemistry A. 2022. Vol. 96. № 2. P. 381 – 386.

9. Brice F. Ngouana W., Kalinichev A.G. Structural Arrangements of Isomorphic Substitutions in Smectites: Molecular simulation of the swelling properties, interlayer structure, and dynamics of hydrated Cs–montmorillonite revisited with new clay models. The Journal of Physical Chemistry. 2014. Vol. 118 (24). P. 12758 – 12773.

10. Vezencev A.I., Volovicheva N.A., Dudina S.N. Mineralogicheskij sostav glin mestorozhdenija «Poljana» kak potencial'nyh sorbcionno aktivnyh materialov neorganicheskogo proishozhdenija. Chemical Bulletin. 2021. T. 4. № 3. S. 67 – 76.

11. Dudina S.N., Volovicheva N.A., Korol'kova S.V. Osobennosti veshhestvennogo sostava i strukturno-morfologicheskih harakteristik aktivirovannogo gidroaljumosilikata Poljanskogo mestorozhdenija. Chemical Bulletin. 2022. T. 5. № 3. S. 5 – 15.

12. Mahmudova F.A., Maksumova A.S., Gazihodzhaeva N.M. Modificirovanie obrazcov montmorillonita s chetvertichnoj sol'ju. Universum: tehnicheskie nauki. 2022. № 4 (97). S. 4 – 7.

13. Chetverikova A.G., Kanygina O.N., Alpysbaeva G.Zh., Judin A.A., Sokabaeva S.S. Infrakrasnaja spektroskopija kak metod opredelenija strukturnyh otklikov prirodnyh glin na SVCh-vozdejstvie. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy. 2019. T. 21. № 3. S. 446 – 454.

14. Robin H.A. Ras, Jozsef N., Cliff T. J., Imre D., Robert A. Infrared reflection absorption spectroscopy study of smectite clay monolayers. Thin solid films. 2004. № 466. P. 291 – 294.

15. Danková Z., Mockovčiaková A., Dolinská S. Influence of ultrasound irradiation on cadmium cations adsorption by montmorillonite. Desalination and Water Treatment. 2014. Vol. 52. P. 5462 – 5469.

16. Zavorin A.S., Buvakov K.V., Gladkov V.E., Krasil'nikova L.G. Identifikacija mineral'nyh makrokomponentov neorganicheskoj chasti kansko-achinskih uglej. Izvestija TPU. 2006. № 4. S. 123 – 129.

17. Pljusnina I.I. Infrakrasnye spektry mineralov. M.: Mzd-vo Moskovskogo universiteta. 1977. 175 s.