

# НАНОПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ

---

УДК 544.723.13+544.77.022.537+666.46

**Д.П. Шолудько, И.Г. Ковзун, И.Т. Проценко, А.В. Панько, В.А. Зубкова**

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины  
г. Киев, бульвар Академика Вернадского, 42, Украина, 03142

## СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОУГЛЕРОДНЫМИ ПРОДУКТАМИ ТЕРМОРАСПАДА ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ

---

**Ключевые слова:** пироуглеродно-алюмосиликатные наносорбенты, монтмориллонит, палыгорскит, гидрослюда, каолинит, наноструктурные особенности, адсорбционные свойства

С использованием рентгенодифракционного, электронно-микроскопического, химического, хромато-масс-спектрометрического, сорбционного методов и лазерной корреляционной спектроскопии изучены структурные особенности алюмосиликатных матриц, используемых для получения сорбентов методом модифицирования матриц продуктами термораспада органических прекурсоров, содержащих лигнин и сахарозу. Показано, что матрицы, содержащие микрочастицы (глуховецкий каолин), не образуют пироуглеродно-силикатных композитов. Матрицы, содержащие наночастицы (черкасские монтмориллонит, палыгорскит и гидрослюда), образуют композиты, обладающие высокими адсорбционными свойствами по отношению к дибутилфталату. Установлена корреляционная связь между количеством наночастиц в минерале и его адсорбционными свойствами (монтмориллонит > гидрослюда > палыгорскит). Изучены особенности строения пироуглеродных сорбентов на основе нанодисперсных минералов и показано, что они представляют собой нановолокна из частиц пироуглерода и алюмосиликатов.

### Введение

Углеродные наноструктурные сорбенты на основе дисперсных алюмосиликатов и глин, модифицированных продуктами термического разложения различных органических прекурсоров, находят, наряду с активированными углями, все более широкое практическое применение [1–6]. Такие карбонизированные [1–7] или науглероженные [6] природные [4] либо искусственные [1–3, 5–7] материалы используются, например, при очистке жидких сред от органических веществ, катионов различных металлов, микроор-

© Д.П. ШОЛУДЬКО, И.Г. КОВЗУН,  
И.Т. ПРОЦЕНКО, А.В. ПАНЬКО,  
В.А. ЗУБКОВА, 2009

ганизмов, а также для других целей. Возможность использования углеродных наносорбентов на основе глин как высокоэффективных сорбентов и катализаторов обуславливает высокую научно-практическую заинтересованность в исследованиях таких материалов. Это относится и к изучению физико-химических свойств наноуглесицикатных сорбентов, в частности к исследованиям структурных особенностей и связанной с ними способности поглощать из жидких сред различные загрязняющие вещества. Поскольку углеродные наносорбенты на основе глин получают путем модифицирования поверхности высокодисперсных глинистых минералов продуктами разложения органических прекурсоров [1, 6], то возможно управление свойствами получаемых нанопористых материалов за счет как особенностей глинистой матрицы, так и процесса термического разложения органического прекурсора. При термическом разложении органического прекурсора образуются различные пористые и нанопористые углеродные материалы, такие как активированные угли, молекулярные сита, углеродные волокна и т. п. [1, 4, 6–9]. При этом можно регулировать физико-химические, в частности структурные, характеристики углеродных материалов, которые зависят от условий термического разложения прекурсора в реакционной смеси. Каталитические свойства поверхности алюмосиликатов также существенно влияют на структуру нанопористых углесицикатных сорбентов. В результате термической обработки в присутствии кислорода могут быть получены нанопористые материалы с высокими сорбционными свойствами [1, 10]. Алюмосиликаты эффективно сорбируют бензол и гексан [1], метиленовый голубой [11], практически полностью (на 98–100%) извлекают арсениды и арсенаты из разбавленных водных растворов [12]. При модифицировании алюмосиликатов продуктами термического разложения органических прекурсоров пористая структура неорганической матрицы транслируется на пористую структуру образующегося углерода с передачей ему наноразмерности [1, 7, 13, 14]. Однако полученные данные отличаются

противоречивостью [10] и требуют уточнения. С учетом возрастающего практического значения наносорбентов на основе термически обработанных и модифицированных углеродом алюмосиликатов актуальным является более детальное исследование строения и особенностей пористой структуры таких материалов.

Целью настоящей работы было исследование структурных особенностей сорбентов на основе алюмосиликатов, модифицированных наноуглеродными продуктами термораспада лигнина и полисахаридов.

### Экспериментальная часть

В качестве неорганических матриц использовали черкасские монтмориллонит, гидрослюда и палыгорскит, глуховецкий каолинит, а также полиминеральную глину марки “Накалит” (Германия). Дифрактограммы и электронные снимки матриц представлены на рис. 1–3. Органическим прекурсором (далее ОП) служила смесь лигнина и сахарозы (1:1), приготовленная в соответствии с рекомендациями работы [1]. ОП смешивали с матрицей в соотношении 4:1, диспергировали смесь в присутствии воды до получения гелеобразного продукта, который сушили и затем обжигали без доступа воздуха при 660 °С в течение 1 ч в печи СНОЛ 7,2/1300 фирмы «Termolab» в токе аргона. Выбор оптимальной температуры обжига определялся термическими свойствами алюмосиликатов, изложенными в работе [1].

Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 с двумя щелями Соллера с фильтрованным  $\text{CoK}_\alpha$ -излучением при скорости съемки 1°/мин.

Электронно-микроскопические снимки получали на электронном микроскопе ПЭМУ фирмы “Селми” в режиме светового поля. Морфологию и химический состав образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM 6490 LV (фирма “JEOL”, Япония) с максимальной разрешающей способностью 3 нм и на энергодисперсионном приборе “INCA Energy 450” (фирма “Oxford”, Великобритания).

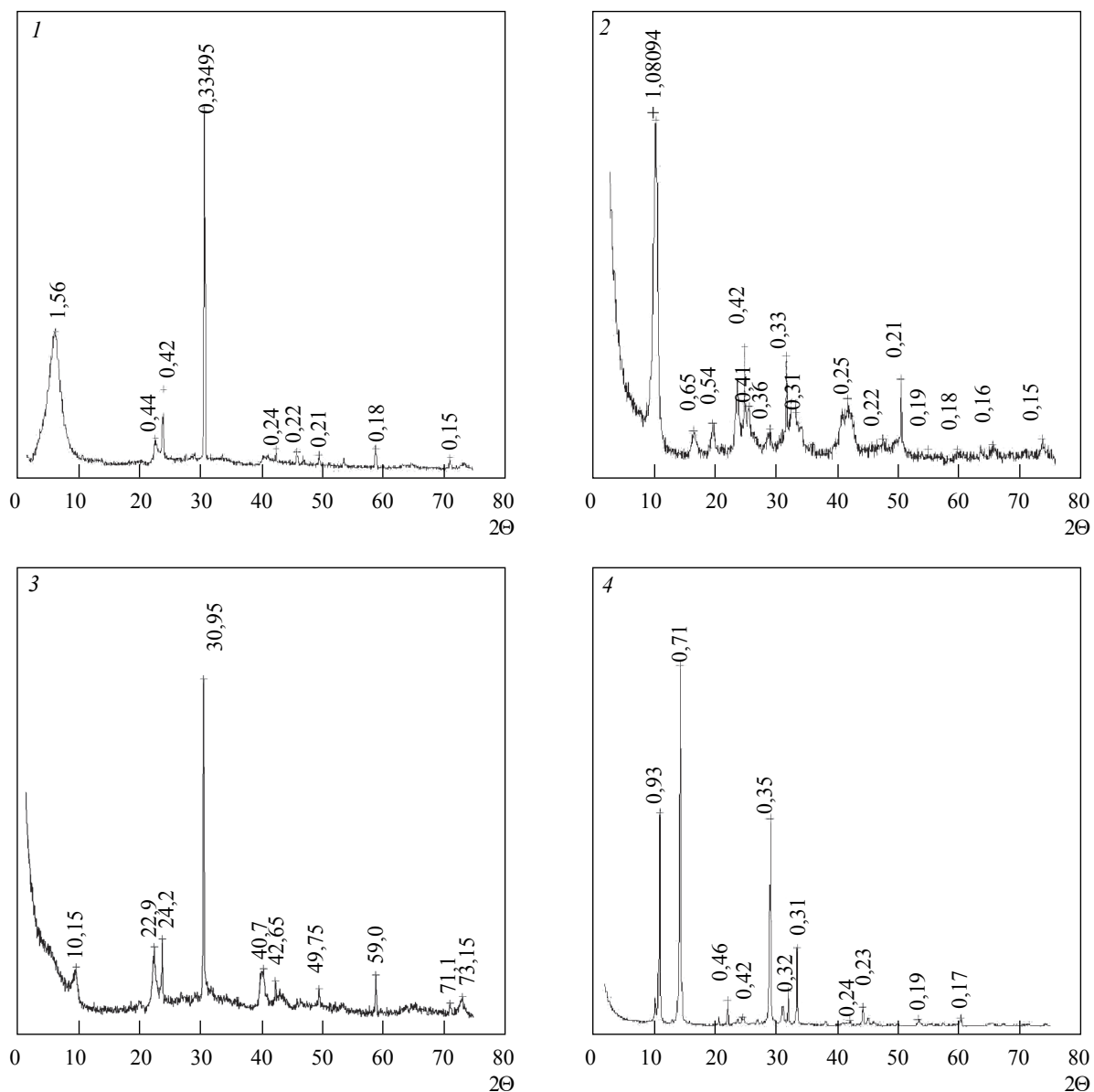


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы черкасских монтмориллонита (1), палыгорскита (2), гидрослюды (3) и глуховецкого каолинита (4)

Размеры частиц с адаптиванием к форме определяли на лазерном седиментографе “Mastersizer 2000” производства компании “Malvern” (Великобритания).

Сорбционные исследования выполняли на приборе “Quantachrome Nova Win 2” (США).

Химический анализ выполняли на спектрометре СРМ20 и хроматомасс-спектрометре 6890N с масс-селективным детектором 5975 Ф и газовом хроматографе “Agilent 6850” с пламенно-ионизационным детектором фирмы “Alfi Technologie” (США).

Для сорбционных исследований готовили водные растворы заданной концентрации дибутилфталата и арсената натрия марки “ч.д.а.”. К 250 дм<sup>3</sup> раствора в колбе с притертой пробкой добавляли заданное количество сорбента. Колбу встряхивали в течение 1 ч. Раствор отфильтровывали в боксе на фильтре, который предварительно проверяли на отсутствие следов дибутилфталата и арсенатов. В фильтрате определяли содержание растворенных веществ.

Исследование углеродной фазы науглероженного монтмориллонита показало, что она содержала до 98% С, до 1,5% Н и О – остальное. Согласно результатам, полученным для природных науглероженных силикатов (шунгитов), в работе [4], содержание в углеродной фазе С = 97–99%, Н = 1,5%, N, S, О – остальное. Поскольку шунгиты образуются при температурах 550–660 °С подобно науглероженным глинам и обладают сходными адсорбционными свойствами, полученные результаты свидетельствуют об образовании в обоих случаях активных углей. Согласно работе [5], последние образуются из органических веществ при 850–950 °С, содержат 97–99% С и примеси О, Н и других элементов и состоят из графеновых плоскостей с линейными размерами 0,8–5,0 нм. Бо-

лее низкая температура (550–660 °С) образования активных углей в случае науглероженных глин и шунгитов связана с каталитическим влиянием алюмосиликатной поверхности на разложение органических веществ, что подробно обсуждалось в работе [1].

## Результаты и их обсуждение

Из приведенных в табл. 1 данных о распределении частиц по размерам для исследованных глинистых минералов можно сделать вывод о том, что наночастицы с размерами менее 100 нм образуются в суспензиях только при условии интенсивного ультразвукового воздействия на исследуемые объекты. Так, в наиболее высокодисперсном монтмориллоните образуются частицы с размерами 60–105 нм после ультразвуковой обработки его 0,5-процентной суспензии в течение 6 мин. В этих условиях количество частиц, образующихся в гидрослюдином образце, в указанном диапазоне размеров на полпорядка меньше по сравнению с монтмориллонитом. Пальгорскит также содержит подобные частицы, однако, согласно работе [15], они представляют собой монтмориллонитовые структуры, образующиеся в ре-

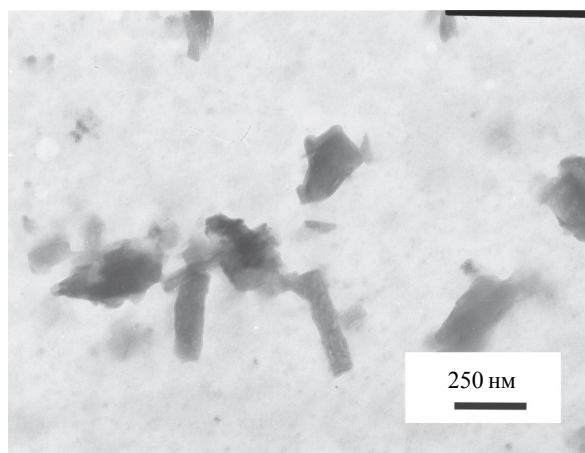
Таблица 1. Распределение частиц по размерам в измельченных глинистых минералах (1 – механическое измельчение в шаровой мельнице, 2 – ультразвуковая обработка водных суспензий)

| Фракция,<br>нм | Каолинит,<br>% |       | Монтмориллонит,<br>% |       | Пальгорскит,<br>% |       | Гидрослюда,<br>% |       |
|----------------|----------------|-------|----------------------|-------|-------------------|-------|------------------|-------|
|                | 1              | 2     | 1                    | 2     | 1                 | 2     | 1                | 2     |
| ≤60            | 0              | 0     | 0                    | 0,53  | 0                 | 0,17  | 0                | 0,26  |
| 61–105         | 0              | 0     | 0                    | 2,6   | 0                 | 0,34  | 0                | 0,35  |
| 106–158        | 0              | 0     | 0,31                 | 2,08  | 0,16              | 0,38  | 0                | 1,57  |
| 159–209        | 0              | 0,18  | 2,8                  | 2,68  | 1,93              | 1,96  | 2,56             | 1,95  |
| 210–417        | 0,55           | 0,43  | 4,85                 | 6,76  | 4,39              | 4,16  | 4,52             | 8,64  |
| 418–550        | 1,66           | 1,71  | 3,16                 | 6,79  | 2,69              | 3,24  | 3,06             | 5,37  |
| 551–724        | 2,59           | 2,8   | 3,36                 | 7,05  | 3,81              | 3,83  | 3,42             | 2,91  |
| 725–955        | 3,21           | 4,73  | 4,63                 | 7,22  | 1,28              | 2,73  | 3,36             | 4,68  |
| 955–1259       | 1,95           | 1,96  | 6,53                 | 7,18  | 3,85              | 3,32  | 4,49             | 2,68  |
| 1260–2188      | 15,45          | 14,32 | 17,2                 | 24,96 | 14,43             | 15,35 | 17,84            | 14,13 |
| 2189–5012      | 21,31          | 31,98 | 25,59                | 12,08 | 26,32             | 29,53 | 25,53            | 35,27 |
| 5013–10000     | 26,95          | 16,95 | 15,74                | 11,25 | 22,32             | 20,15 | 18,51            | 10,84 |
| 10001–22909    | 10,64          | 14,12 | 14,96                | 8,67  | 14,29             | 14,57 | 15,56            | 10,51 |
| 22910–104713   | 15,69          | 10,82 | 0,87                 | 0,15  | 4,53              | 0,27  | 1,15             | 0,84  |
| Сумма          | 100            | 100   | 100                  | 100   | 100               | 100   | 100              | 100   |

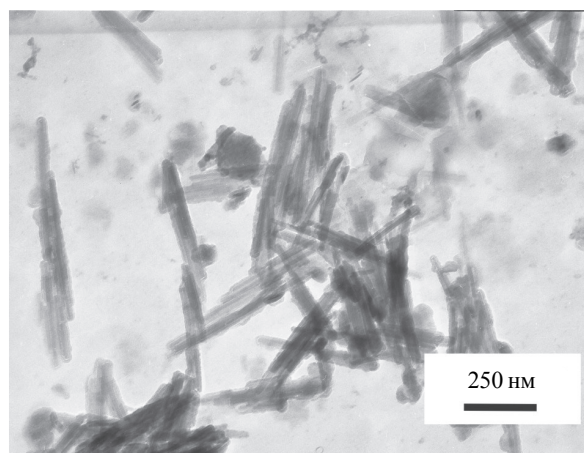
зультате воздействия на палыгорскит ультразвукового поля. В отличие от минералов с соотношением октаэдрических алюмоокислородных и тетраэдрических кремнекислородных структурных элементов 2:1, т. е. монтмориллонита, палыгорскита и гидрослюда, глуховецкий каолинит, имеющий совершенную кристаллохимическую структуру и соотношение структурных элементов 1:1, практически не подвергается разрушению даже при интенсивных механических воздействиях. Этот вывод подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 2) и хорошо согласуется с результатами, полученными Н.Н. Круглицким [15].

Из данных табл. 1 можно сделать вывод о том, что глуховецкий каолинит состоит из устойчивых к интенсивному диспергированию микрочастиц со средним размером 5–10 мкм и практически не содержит наночастиц. Монтмориллонит, палыгорскит и гидрослюда содержат до 15–35% наночастиц, которые, согласно работе [16], представляют собой агрегаты более мелких образований со средними размерами 20–50 нм.

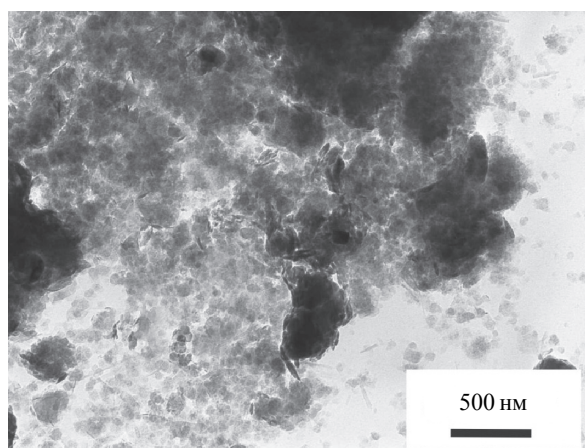
Термообработка глуховецкого каолинита ОП при 660 °С показала, что обожженный материал представлял собой порошок метакаолинита серого цвета, который легко отделялся от про-



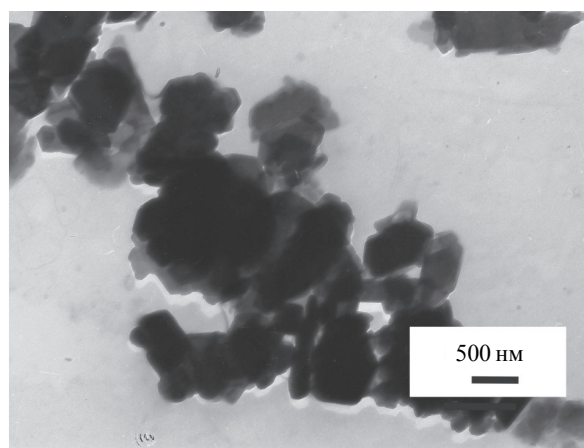
1



2



3



4

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки черкасских монтмориллонита (1), палыгорскита (2), гидрослюда (3) и глуховецкого каолинита (4)

дуктов термического разложения прекурсора. В то же время в результате науглероживания при 660 °С монтмориллонита, палыгорскита и гидрослюда продуктами термического разложения ОП получили однородные черные порошки науглероженных глин с металлическим блеском, которые уже не разделялись на неорганическую и углеродную фазу, как в случае каолинита.

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что в процессах науглероживания существенное значение, наряду с кристаллохимическими особенностями глинистых минералов, имеет наличие в их составе отдельных наночастиц или агрегатов. Согласно работам [1, 6], бентонитовые глины, содер-

жащие монтмориллонит, палыгорскит или гидрослюда, модифицируются продуктами термического разложения ОП с образованием науглероженных глин. По-видимому, последние представляют собой алюмосиликатную наноматрицу, импрегнированную наночастицами углерода, состоящими из фуллереноподобных и онионных (графитоподобных) структур в соотношении 75:25 [7].

Согласно работе [17], соотношение фуллерена  $C_{60}$  и графита в углероде на поверхности неорганической матрицы составляет 70:30, а при формировании объемной пористой структуры углерода возможно образование фуллеренов и фуллереноподобных кластеров, сходных по структуре с  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Это подтверждается и в

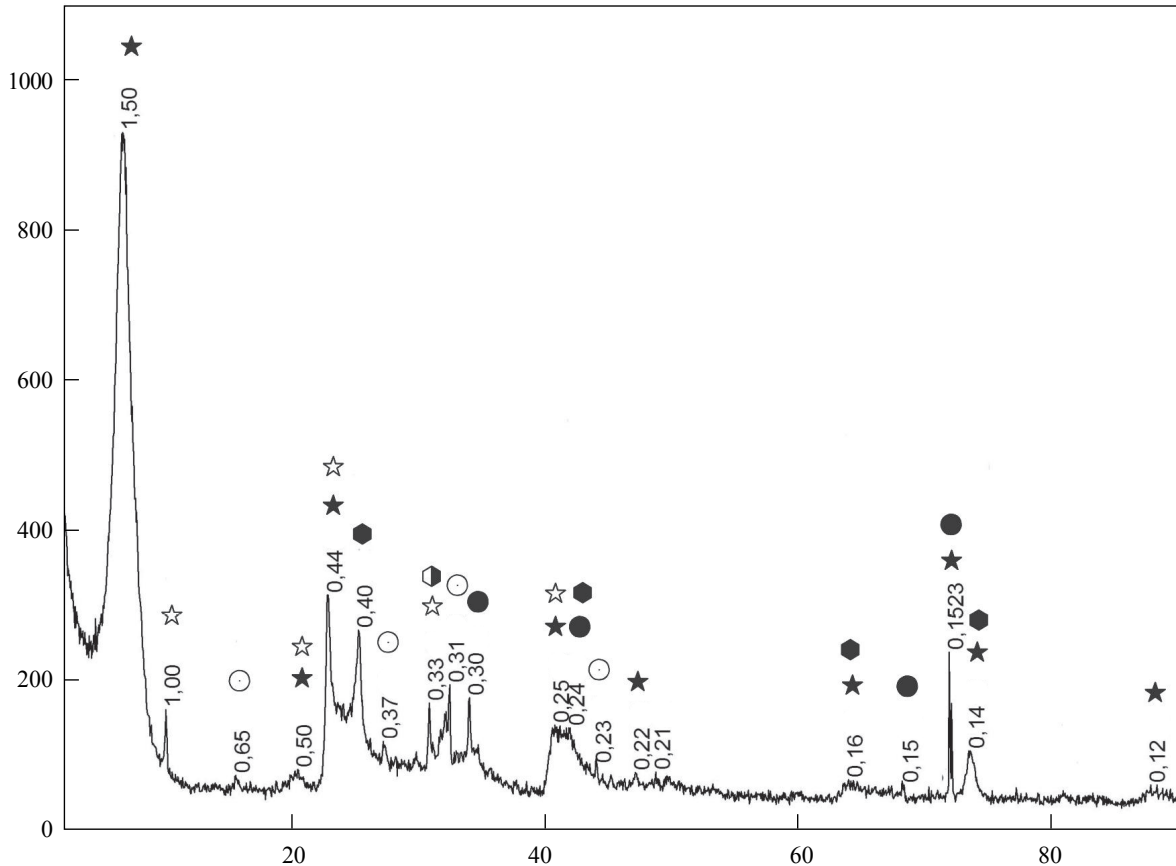
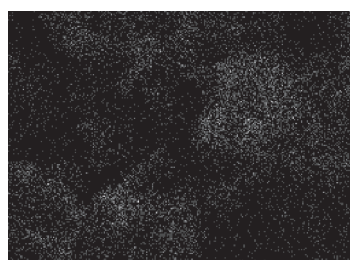


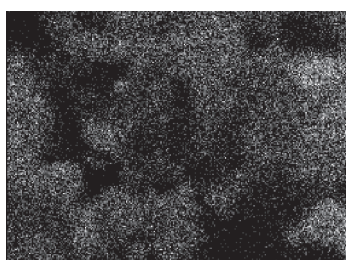
Рис. 3. Рентгенодифрактограмма полиминеральной монтмориллонито-гидрослюдисто-каолининовой глины марки "Накали" (Германия): ★ – монтмориллонит; ☆ – гидрослюда; ● – кальцит; ○ – анортит; ● – кристобалит; ● – кварц



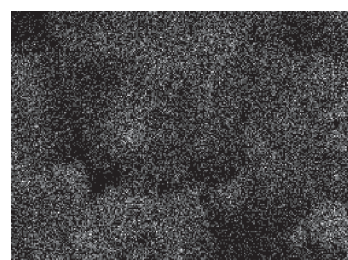
8 μm



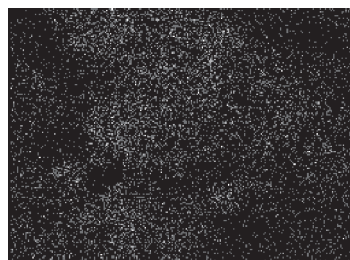
C



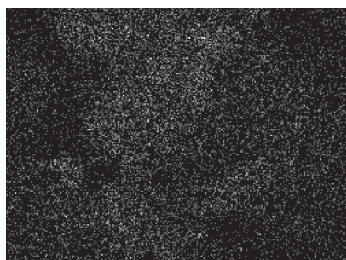
O



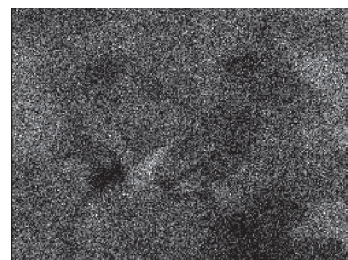
Na



Mg



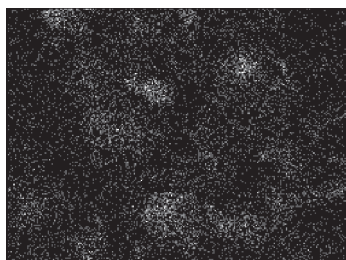
Al



Si



K



Ca



Fe

Рис. 4. Электронно-микроскопический снимок полиминеральной монтмориллонито-гидрослюдисто-каолинитовой глины, науглероженной при 660 °С, и распределение химических элементов в структуре образца

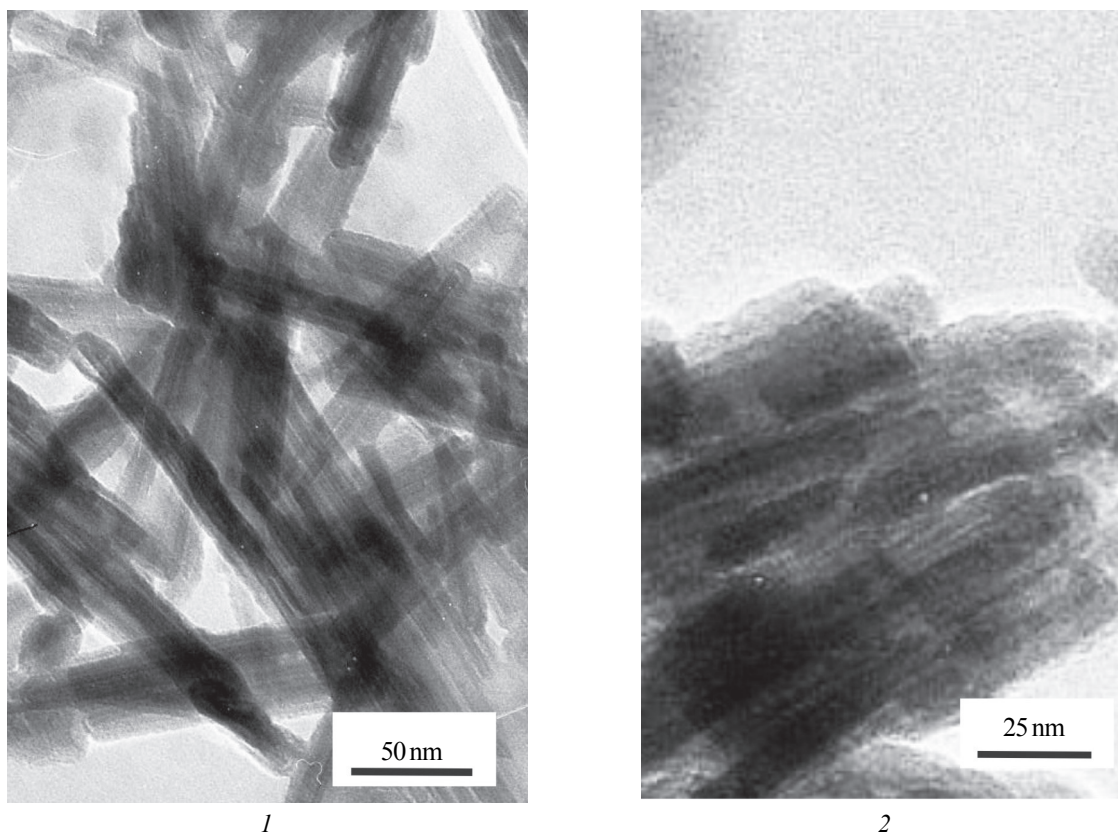


Рис. 5. Электронно-микроскопические снимки модифицированного (1) и термически обработанного ОП при 660 °С (2) глинистого минерала

работе [18], где показано, что неграфитизированные пористые углеродные материалы часто содержат непланарные фуллереноподобные фрагменты. Такой вывод подтверждается и на примере природных шунгитов, аналогичных углеродно-силикатным сорбентам, образовавшимся из смеси алюмосиликатов и органических веществ под действием высоких температур в глубине земной коры [4]. Необходимо также отметить, что науглероживание нанодисперсной матрицы из кремнезема [7] приводит к образованию углеродсодержащего покрытия, состоящего из графеновых листов с искривленными фрагментами, которые подобны фуллеренам. Эти данные также указывают на то, что на процесс науглероживания влияет в первую очередь наличие наночастиц в матрице, в то время как соотношение глинозема и кремнезе-

ма в ее структуре имеет второстепенное значение.

Такой вывод подтверждается и результатами науглероживания полиминеральной наноструктурированной монтмориллонито-гидрослюдисто-каолининовой глины марки “Накалит” (Германия). На рис. 3 приведена рентгенодифрактограмма этой глины, а на рис. 4 – результаты электронно-микроскопического исследования продукта ее науглероживания. Последний представлял собой, в отличие от чистого грубодисперсного каолинита, сорбент черного цвета с металлическим блеском. По внешним признакам он был подобен сорбентам, полученным в настоящей работе с использованием монтмориллонитовой, гидрослюдистой и палыгорскитовой матриц, а также сорбентам с  $\text{SiO}_2$ - и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -матрицами [7, 17].



Таблица 2. Результаты сорбции углеродно-алюмосиликатными наносорбентами дибутилфталата и  $As_2O_3$  из водных растворов (расход сорбента 100 мг/дм<sup>3</sup>, продолжительность экспозиции 1 ч)

| № п/п | Матрица               | Удельная поверхность сорбента, м <sup>2</sup> /г | Содержание наночастиц в матрице, % | Концентрация дибутилфталата в растворе, мкг/дм <sup>3</sup> |           | Концентрация $As_2O_3$ в растворе, мкг/дм <sup>3</sup> |           |
|-------|-----------------------|--|------------------------------------|---|-----------|--|-----------|
|       |                       |  |                                    | Исходный  | Очищенный | Исходный   | Очищенный |
| 1     | Каолинит              | 8  | 0                                  | 100   | 94        | 1000   | 910       |
| 2     | Пальгорскит           | 163  | 16,8                               | 100   | 38        | 1000   | 21        |
| 3     | Гидрослюда            | 194  | 25,7                               | 100   | 21        | 1000   | 11        |
| 4     | Монтмориллонит        | 256  | 35,7                               | 100   | 12        | 1000   | 0         |
| 5     | Глина марки "Накалит" | 227  | 33,4                               | 100   | 17        | 1000   | 4         |

Как следует из анализа данных, представленных на рис. 4, распределение углерода в полиминеральной матрице глины марки "Накалит" носит однородный характер, а его частицы имеют размеры на уровне 100 нм.

На рис. 5 представлены результаты, уточняющие сделанный вывод относительно роли наночастиц в процессе науглероживания. Они позволяют оценить морфологию углеродных структур в углеродно-алюмосиликатных наносорбентах. Как видно из рис. 5 (1), сорбент состоит из нановолокон или квазинанотрубок. Последние (рис. 5 (2)) состоят из отдельных наночастиц с размером 5–10 нм, хаотически расположенных в структуре агрегатов, образующих нановолокна, которые объединены в нанопачки.

В табл. 2 представлены данные по сорбции дибутилфталата и арсената различными углеродно-алюмосиликатными материалами. Из данных таблицы можно сделать вывод о том, что основное влияние на адсорбционные свойства нанокompозитов оказывает наличие наночастиц в исходной алюмосиликатной матрице. Данные по сорбции мышьяка хорошо согласуются с результатами, полученными другими исследователями при использовании в качестве сорбентов природных алюмосиликатов [12], что служит дополнительным доказательством надежности сделанных выводов.

## Выводы

Проведены исследования структурных особенностей различных природных алюмосиликатов, которые используются в качестве матриц,

подвергаемых науглероживанию при термическом разложении органических прекурсоров, а также исследования образовавшихся углеродно-алюмосиликатных наносорбентов. Полученные результаты показали, что обязательным условием эффективного науглероживания матрицы является наличие в ней наночастиц, притом чем больше наночастиц в матрице, тем эффективнее протекает процесс. При этом исследованные минералы можно расположить в ряд: монтмориллонит > гидрослюда > пальгорскит > каолинит. Продукты науглероживания представляют собой фуллереноподобные углеродные наноструктуры, связанные с наночастицами матрицы с размером 5–10 нм, которые объединяются в нановолокна и затем в нанопачки волокон. Такая структура обеспечивает получение науглеродно-минеральных сорбентов с высокими адсорбционными свойствами. Однако полученные результаты, по-видимому, требуют уточнения с учетом влияния температуры науглероживания, минералогического состава матрицы и соотношения реагирующих компонентов с целью оптимизации процесса получения углеродно-алюмосиликатных наносорбентов.

Из використанням рентгенодифракційного, електронно-мікроскопічного, хімічного, хроматомас-спектрометричного, сорбційного методів та лазерної кореляційної спектроскопії вивчено структурні особливості алюмосиликатних матриць, використовуваних для одержання сорбентів методом карбонізування матриць продуктами термодеструкції органічних прекурсорів, що містять лігнін і сахарозу. Показано, що матриці з мікрочастинками (глуховецький каолін) не утворюють нановуглецево-силікатних ком-

позитив. Матриці, що містять наночастинки (черкаські монтморилоніт, палигорскіт і гідрослюда), утворюють композити з високими адсорбційними властивостями щодо дібутилфталату. Установлено кореляційний зв'язок між кількістю наночастинок у мінералі та його адсорбційними властивостями (монтморилоніт > гідрослюда > палигорскіт). Вивчено особливості будови нановуглецевих композитів на основі нанодисперсних мінералів і показано, що в процесі карбонізування формуються фулереноподібні структури, що являють собою нановолокна з частинок піровуглецю та алюмосилікатів.

**Ключові слова:** піровуглецево-алюмосилікатні наносорбенти, монтморилоніт, палигорскіт, гідрослюда, каолінит, наноструктурні особливості, адсорбційні властивості

Structural features of aluminosilicate matrixes used for producing sorbents through matrixes carbonization methods by products of thermodestruction of organic precursors containing lignin and saccharose have been studied using X-ray diffraction, electron-microscopic, chemical, chromatomassspectrometric, sorption methods and laser correlation spectrometry. It has been shown that matrixes containing microparticles (gluchovetsky kaolin) does not form nanocarbonsilicate composites. Matrixes containing nanoparticles (Cherkassy montmorillonite, palygorskite and hydromica) form composites with high adsorption properties relative to dibutylphthalate. Correlation between quantity of nanoparticles in minerals and its adsorption properties (montmorillonite > hydromica > palygorskite) has been determined. Structure features of nanocarbonic composites on basis of nanodisperse minerals have been studied, and it was shown that fullerene-like structures representing nanofiber from pyrocarbonic and aluminosilicate particles are being formed during carbonization process.

**Key words:** pyrocarbonic aluminosilicate nanosorbents, montmorillonite, palygorskite, hydromica, kaolinite, nanostructural properties, adsorption properties

1. Ковзун И.Г. Межфазные взаимодействия в процессах образования щелочных силикатных и углесиловатных систем: Дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.11. – М., 1992. – 346 с.
2. Дорошенко В.Е., Тарасевич Ю.И., Козуб Г.А. Сорбция фенола полусинтетическими и природными сорбентами // Химия и технология воды. – 1995. – Т. 17, № 3. – С. 248–251.
3. Гончарук В.В., Соболева Н.М., Носонович А.Н. Физико-химические аспекты проблемы загрязнения почв и гидросферы тяжелыми металлами // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – № 11. – С. 795–809.
4. Углерод: неизвестное об известном / В.И. Саранчук, М.А. Ильяшов, В.В. Ошовский, Е.В. Саранчук. – Донецк: УК Центр, 2006. – 400 с.
5. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах / Стрелко В.В., Зажигалов В.А., Ставицкая С.С. и др. – К.: Наукова думка, 2008. – 304 с.
6. Использование нанопористых глин в качестве сорбентов для удаления фталатов из водных сред / Панько А.В., Ковзун И.Г., Ульберг З.Р. и др. // Нанопористые материалы. – 2009. – № 2. – С. 93–102.
7. Электронна структура вуглецевих нанокompозитів, отриманих карбонізацією толуїлендізоціанату в матриці із високодисперсних  $Al_2O_3$  та  $SiO_2$  / Димарчук В.О., Огенко В.М., Набока О.В. и др. // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 1. – С. 3–11.
8. О развитии пористой структуры при активировании углеродных волокнистых материалов / Сергеев В.П., Соколовский В.Н., Клевцов В.Н. и др. // Химия твердого топлива. – 1989. – № 1. – С. 116–120.
9. Гарбуз В.В., Захаров В.В. Особенности образования и окисления углеродных наноструктурных материалов // Наноструктурное материаловедение. – 2007. – № 1. – С. 74–82.
10. Бричка С.Я. Природные алюмосиликатные нанотрубки: структура и свойства // Наноструктурное материаловедение. – 2009. – № 2. – С. 40–53.
11. Zhao M., Liu P. Adsorption behavior of metulene blue on hallojsite nanoubes // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – V. 112 – P. 419–424.
12. Lin Z., Puls R.W. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process // Environmental Geology. – 2000. – V. 39, N 7. – P. 753–759.
13. Sunthesis of mesoporous nanosheets bsing tubular hallogsite and furfuryl alcohol carbon by a template-like method / Wang A., Kang F. Huang Z. et al. // Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – V. 108. – P. 318–324.
14. Zhang M., Liu P. Facile Fabrication of Uniform Polyaniline Nanotubes with Tubular Aluminosilicates as Templates // Nanoscale Rev. Lett. – 2008. – N 3. – P. 299–302.
15. Ультразвуковая обработка дисперсий глинистых минералов / Н.Н. Круглицкий, С.П. Ничипоренко, В.В. Симуров, В.В. Минченко. – К.: Наукова думка, 1971. – 198 с.
16. Гольдштейн М.Н. Механические свойства грунтов. – М.: Стройиздат, 1973. – 375 с.
17. Электронная структура продуктов карбонизации толуиленизоцианата в матрице  $Al_2O_3$  / Огенко В.М., Дубровина Л.В., Набока О.В. и др. // Наночастицы в конденсированных средах: Сб. научн. ст. / НАН Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена. – Минск: Изд. центр БГУ, 2008. – С. 175–179.
18. Smith M.A. Foley H.C., Lobo R.F. A simple model describes the PDF of a non-graphitizing carbon // Carbon. – 2004. – V. 42. – P. 2041–2048.