

УДК 546.05:546.06

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ
МОНТМОРИЛЛОНИТОВЫХ МИНЕРАЛОВ БЕЛГОРОДСКОГО РЕГИОНА,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТИОНАМИ Li^+ , Na^+ , K^+**

Трубицын М. А., Королькова С. В., Воловичев Н. А., Фурда Л. В.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия
E-mail: troubitsin@bsu.edu.ru*

Исследованы кислотно-основные свойства нативной, обогащенной и модифицированной катионами Li^+ , Na^+ и K^+ монтмориллонитсодержащей глины Белгородской области месторождения Маслова Пристань. Построены кривые распределения активных центров на поверхности глинистых частиц. Показано, что для исследованных материалов характерен широкий диапазон распределения поверхностных кислотно-основных центров в интервале значений pK_a , от -4,4 до +13,13. Выявлен характер изменения концентрации и соотношения активных центров различной природы у монтмориллонитовых минералов в результате модифицирования катионами Li^+ , Na^+ и K^+ . Установлено, что максимальное количество основных центров 0,79 ммоль-экв/г наблюдается у образца, модифицированного катионами натрия.

Ключевые слова монтмориллонит, ионный обмен, модифицирование, активные центры.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из приоритетных направлений научных исследований является разработка фундаментальных основ получения функциональных материалов по природоподобным технологиям с важными для практического использования свойствами (сорбционными, механическими, каталитическими и другими). В качестве перспективных прототипов создания новых продуктов с высокими ионообменными и сорбционными свойствами могут выступать природные глинистые минералы, представленные слоистыми алюмосиликатами. Глины являются доступными материалами, используемые для решения целого ряда актуальных научно-практических задач, связанных с разработкой новых косметических и фармацевтических препаратов, систем адресной доставки лекарств, катализаторов и сорбентов [1, 2].

Отличительной особенностью монтмориллонитовых минералов является их развитая удельная поверхность, высокая ионообменная способность, а также наличие специфических поверхностных активных центров различной природы [3, 4]. Химический состав минералов группы монтмориллонита может быть описан общей формулой $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, где М – катион щелочного или щелочно-земельного металла, x - степень изоморфного замещения [5].

Как известно, для монтмориллонита характерно трехслойное пакетное строение, где каждый пакет структурно состоит из 2-х кремнекислородных тетраэдрических слоев и заключенного между ними октаэдрического слоя, включающего катионы алюминия [6]. В октаэдрическом слое возможно изоморфное замещение катионов Al^{3+} на катионы Fe^{2+} и Mg^{2+} и другие ионы соизмеримого радиуса, а в тетраэдрическом слое ион Si^{4+} может быть изоморфно замещен на ион Al^{3+} [7]. Замещение ионов Al^{3+} и Si^{4+} на ионы меньшего заряда обуславливает возникновение в элементарных слоях избыточного отрицательного заряда. Компенсация этого заряда происходит за счет внедрения в межпакетное пространство подвижных гидратированных катионов (Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} и другие). Такие подвижные катионы могут эквивалентно замещаться на другие катионы по механизму ионного обмена, что позволяет целенаправленно модифицировать глинистое вещество для получения требуемых функциональных свойств.

На территории Белгородской области имеется ряд промышленных месторождений бентонитовых глин, содержащих в качестве доминирующего компонента монтмориллонит, который по типу основного обменного катиона соответствует преимущественно кальциевой форме [8–10]. Ранее авторским коллективом было показано, что важным фактором, влияющим на ионообменные свойства монтмориллонитов, является состояние поверхностных кислотных центров. [8, 11, 12].

Целью настоящей работы являлось изучение кислотных свойств поверхности глинистых минералов, формирующихся в процессе модифицирования катионами Li^+ , Na^+ и K^+ .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для экспериментальных исследований использовали образцы монтмориллонитсодержащей глины Белгородской области месторождения Маслово Пристань, предварительно модифицированных катионами Li^+ , Na^+ и K^+ по авторской методике [12]. Модифицирование МПО проводили водными растворами хлоридов лития, натрия и калия. Массовое соотношение глина : модифицирующий агент (ионы металла Me^+) составляло 10 : 1; соотношение фаз твердая : жидкая – 1 : 10. Продукты солевой обработки отмывали дистиллированной водой, высушивали до постоянной массы и использовали для дальнейших исследований. Образцам присвоены следующие индексы: МПЛi, МПNa, МПК. В качестве образцов сравнения были выбраны нативная и обогащенная монтмориллонитовые глины – индексы МПН и МПО соответственно.

Минералогический состав установлен с применением рентгенофазового анализа по методу порошка в диапазоне двойных углов 2θ – 64° в автоматизированном режиме на рентгеновском дифрактометре Rigaku Ultima XRD-320.

Химический состав исследуемых образцов исследовали методами рентгенофлуоресцентного (ARL Optim'X) и микрорентгеноспектрального анализа (анализатор EDAX, совмещенный с растровым ионно-электронным микроскопом Quanta 200 3D). Определение массовой доли монтмориллонита проводили согласно ГОСТ 28177–89.

Кислотно-основные характеристики поверхности исследуемых материалов определяли методом адсорбции одноосновных индикаторов на поверхности твердофазных веществ из водной среды [13]. Были выбраны индикаторы, позволяющие контролировать концентрацию и силу кислотно-основных центров в диапазоне кислотности по Гаммету от -4,4 до +13,13 (таблица 1).

Количественное определение центров адсорбции (q_{pKa^x} , ммоль-экв/г) выполняли спектрофотометрическим методом. Растворы фотометрировали на спектрофотометре Spekord-50 при длине волны, соответствующей максимальному поглощению каждого индикатора (λ_{max}).

Алгоритм аналитических определений был следующий. Исходная концентрация индикатора в растворе составляла 0,0006 моль-экв/л (0,0006 ммоль-экв/мл), масса образца 0,02 г. Навеску каждого исследуемого образца помещали в калиброванные пробирки емкостью 5 мл, приливали требуемый объем стандартного раствора индикатора с определенным значением pK_a^x , разбавляли водой до метки, тщательно перемешивали и выдерживали в течение 1 ч. После установления адсорбционного равновесия отделяли жидкую фазу декантацией и измеряли при длине волны (λ_{max}), соответствующей каждому индикатору (табл.1), значение оптической плотности A_1 . Одновременно проводили холостой опыт, учитывающий влияние взаимодействия образца с растворителем на изменение оптической плотности в процессе адсорбции красителя. Для этого навески образца ($m_2 \sim m_1$) заливали 3 мл воды, через час декантировали раствор в другую пробирку, добавляли необходимый объем индикатора, разбавляли водой до 5 мл, перемешали и выдержали в течении 30 минут и измеряли значение оптической плотности (A_2), соответствующее изменению окраски индикатора за счет изменения pH среды при контакте образца с растворителем. Содержание активных центров данной кислотной силы, эквивалентное количеству адсорбированного индикатора, рассчитывали по формуле:

$$q_{pKa^x} = \frac{C_{ind} \cdot V_{ind}}{A_2} \cdot \left(\frac{(A_0 - A_1)}{m_1} \pm \frac{(A_0 - A_2)}{m_2} \right)$$

где C_{ind} – концентрация раствора индикатора, ммоль-экв/мл; V_{ind} – объем раствора индикатора, взятого для анализа, мл; A_1 – оптическая плотность раствора индикатора после сорбции; A_2 – оптическая плотность «холостого» раствора; A_0 – оптическая плотность раствора индикатора до сорбции; m_1 и m_2 – масса сорбента при измерении A_1 и A_2 , г; знак $\square - \square$ соответствует однонаправленному изменению A_1 и A_2 относительно A_0 , а знак $\square + \square$ – разнонаправленному.

На основании полученных данных строили кривые распределения кислотно-основных центров на поверхности исследуемых образцов в координатах $q_{pKa^x} = f(pK_a^x)$.

Данная методика позволяет проводить количественное определение суммарной кислотности по Льюису и Бренстеду с дифференциацией реакционных центров по типу и силе в зависимости от pK_a^x индикатора. Ассортимент используемых кислотно-основных индикаторов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Ассортимент и некоторые характеристики кислотно-основных индикаторов

Название индикатора	pK_a^x	λ_{\max} (нм)
Мета-нитроанилин	-4,4	340
Орто-нитроанилин	-0,29	410
Кристаллический фиолетовый	+0,80	580
Бриллиантовый зеленый	+1,30	610
Фуксин (основание)	+2,1	540
Метилловый оранжевый	+3,46	460
Бромфеноловый синий	+4,10	592
Метилловый красный	+5,0	430
Бромкрезоловый пурпур.	+6,4	540
Пара-нитрофенол	+7,15	360
Бромтимоловый синий	+7,3	430
Феноловый красный	+8,0	430
Мета-нитрофенол	+8,4	330
Тимоловый синий	+8,8	430
Тимолфталеин	+9,5	282
Фенол	+10,0	270
Нильский голубой А	+10,5	640
Тропеолин О	+12,0	440
Индигокармин	+12,8	610
Маннит	+13,13	200

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее в работах [14, 15] для нативной и обогащенной глины достаточно подробно был изучен минералогический состав, который представлен монтмориллонитом, (основной породообразующий минерал), а также иллитом, кварцем, гейландитом, кальцитом, клиноптиллолитом. Установлено, что содержание монтмориллонита в образце МПО достигает 57–60 масс. %.

Из результатов анализа рентгеновских порошковых дифрактограмм (рисунок 1) видно, что в процессе обработки солями Li^+ , Na^+ , K^+ сохраняется фазовый состав образцов и соответствует исходному МПО. Это согласуется с [9, 10], где было показано, что при солевом модифицировании монтмориллонитсодержащей глины протекают реакции ионного обмена между межпакетными катионами монтмориллонита и катионами водных растворов солей. При этом кристаллохимических изменений структуры минерала не выявлено. В образцах МПЛi, МПNa и МПК наблюдается снижение величины отражений, характерных для кварца. Данный факт объясняется тем, что в процессе обработки глинистого материала растворами соли щелочных металлов происходит дополнительное обогащение системы при последующей отмывке продукта.

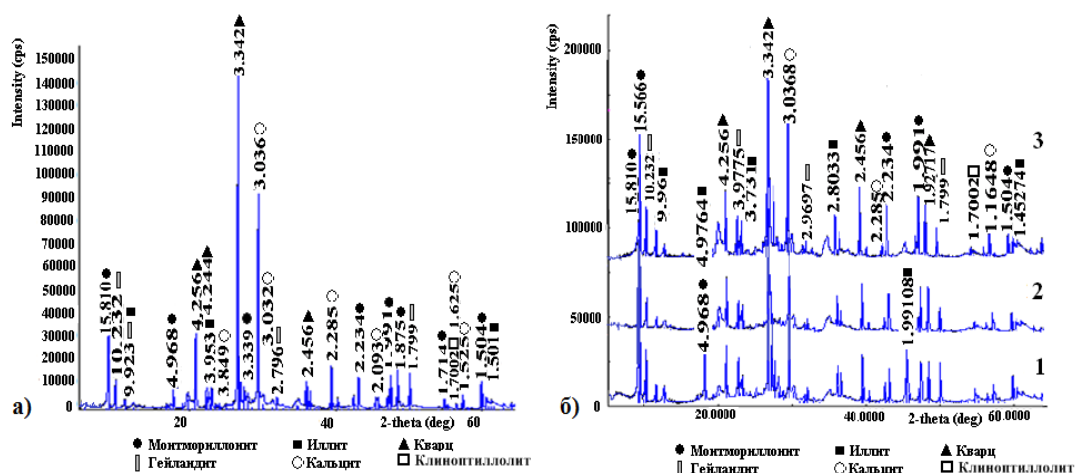


Рис. 1. Рентгеновские порошковые дифрактограммы, $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$: а) МПО; б) 1 – МПЛi, 2 – МПNa, 3 – МПК

Химический состав эталонных и модифицированных образцов представлен в таблице 2.

Таблица 2

Химический состав исследованных глинистых образцов

Образцы	Оксидный состав, масс. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Li_2O
МПН	53,2	14,2	6,5	0,9	2,4	19,1	2,5	0,4	-
МПО	50,0	21,6	7,8	1,1	2,9	15,0	3,5	-	-
МПЛi	46,0	22,6	7,2	0,8	2,7	14,8	3,3	-	1,8
МПNa	45,8	21,6	7,3	1,0	3,1	15,2	3,7	4,2	-
МПК	46,9	22,5	6,6	1,6	2,7	15,0	6,5	-	-

Как видно из данных таблицы, в результате обработки глинистой матрицы соответствующими растворами солей отмечается изменение оксидного состава. Содержание Li_2O и Na_2O соответствует 1,8 и 4,2 %, а количество K_2O увеличивается примерно на 3,0 % по сравнению с исходным обогащенным образцом глины. Таким образом, увеличение усредненной массы оксидов в соответствующих формах в пересчете на 100 г твердофазного материала составило: K_2O – 3,0 г, Na_2O – 4,2 г, Li_2O – 1,8 г. Следовательно, обменная способность катионов в модифицированных монтмориллонитсодержащих образцах в порядке убывания:



Согласно литературным данным [16, 17], особенностью глинистых минералов является химическая и энергетическая неоднородность поверхности, обусловленная наличием структурных дефектов и функциональных групп различного состава,

которые могут выполнять роль активных центров при адсорбции и каталитических реакциях. В качестве активных центров монтмориллонита могут выступать как поверхностные и объемные гидроксильные группы, так и кислород тетраэдрической сетки [17–19]. Ряд активных центров образующихся при расколе минералов в природных условиях, располагается на боковых гранях. Кислотные свойства могут проявлять поверхностные силанольные группы и координационно связанные молекулы воды на гранях частиц [16, 18–22]. Для исследуемых образцов распределение содержания поверхностных активных центров в зависимости от pK_a^x индикатора представлено на рисунке 2.

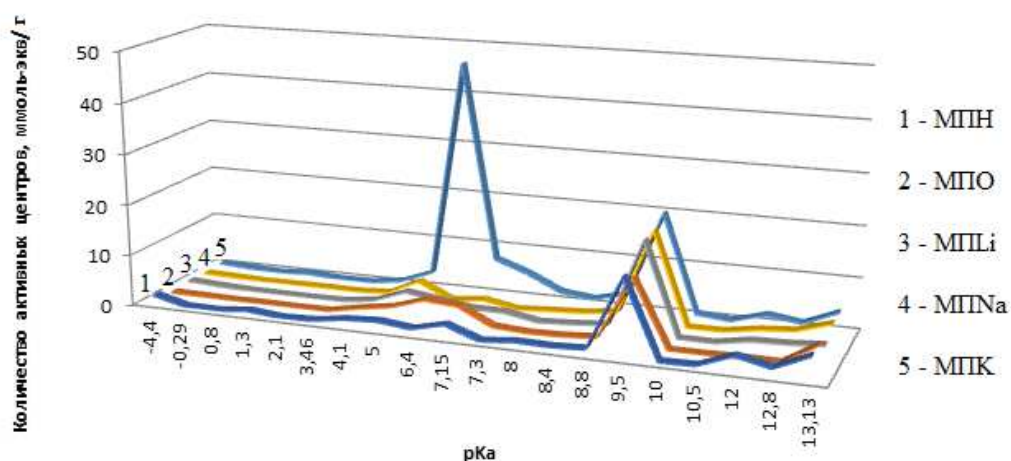


Рис. 2. Распределение активных центров на поверхности исследуемых образцов.

Как видно из рисунка 2, для исследованных материалов имеет место широкий диапазон распределения поверхностных кислотно-основных центров со значениями pK_a , от $-4,4$ до $+13,13$. Во всех образцах преобладают бренстендовские основные центры с $pK_a +8$; $+9,5$ и $+13,13$, а также наблюдаются льюисовские основные с $pK_a -4,4$ и бренстендовские кислоты с $pK_a +4,1$ и $+5$. Присутствие кислотных и основных центров можно объяснить наличием катионов-компенсаторов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , располагающимися между структурными слоями и составляющими вместе с молекулами воды межслоевой комплекс монтмориллонита. Значению $pK_a = +7$ отвечают центры нейтрального характера.

В процессе обогащения глины происходит возрастание доли кислотно-основных центров в областях $pKa +4,1$; $+5$; $+6,4$; $+7,15$, $+7,3$, $+13,13$, что связано с обогащением активных центров кристаллической поверхности.

При солевом модифицировании глин наблюдается сохранение активных центров в областях значений pK_a , присущих обогащенной глине, так как воздействие солевыми растворами на образец МПО не является агрессивной обработкой, а направлено лишь на насыщение определенными катионами структуры минерала. Стоит отметить, что количество активных центров у образца МПК, соответствующих

показателю кислотности $pK_a = +6,4$ значительно выше, по сравнению с остальными активированными образцами и составляет 46,19 ммоль-экв/г.

Сравнительная характеристика кислотно-основных свойств исходных и модифицированных образцов глины представлена в таблице 3.

Таблица 3

Соотношение активных центров кислотного и основного характера на поверхности исследованных материалов

Наименование	Суммарное количество активных центров, ммоль-экв/г	Суммарное количество кислотных центров, ммоль-экв/г	Суммарное количество основных центров, ммоль-экв/г	Соотношение основных и кислотных центров
МПН	0,8	0,16	0,64	4,0
МПО	0,7	0,19	0,51	2,7
МPLi	0,8	0,16	0,64	4,0
МPNa	0,9	0,11	0,79	7,2
МПК	2,0	1,33	0,67	0,5

Из представленных данных видно, что для всех исследованных образцов, за исключением МПК, отмечено преобладание активных центров основной природы, причем в большей степени у натриевой формы глины. В результате обогащения в образце МПО доля кислотных центров возросло в 1,2 раза. По нашему мнению это связано с увеличением массовой доли монтмориллонитовой фазы в процессе отмучивания.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Процесс солевой обработки обогащенной монтмориллонитовой глины месторождения Маслово Пристань приводит к увеличению содержания массовой доли оксидов щелочных металлов как результат ионного обмена межпакетных катионов монтмориллонита (преимущественно Ca^{2+}) на модифицирующие катионы водных растворов солей. При этом принципиальных изменений в фазовом составе активированных материалов не выявлено.
2. Химическое воздействие солевыми растворами, содержащими в качестве катионов-модификаторов ионы лития, натрия и калия, позволяет целенаправленно изменять концентрацию и соотношение кислотно-основных активных центров поверхности монтмориллонитовых материалов в определенных областях значений pK_a .

3. Показано, что наибольшее соотношение основных центров к кислотным наблюдается у образца МПNa, а максимальная концентрация активных центров – у образца МПК.

Список литературы

1. Везенцев А. И. Монтмориллонитовые глины как потенциальный сорбент патогенных веществ и микроорганизмов / А. И. Везенцев, М. А. Трубицын // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, Вып. 6. – С. 998–1004.
2. Ергожин Е. Е. Органоминеральные сорбенты и полуфункциональные системы на основе природного алюмосиликатного и угольно-минерального сырья / Е. Е. Ергожин, А. М. Акимбаева. – Алматы: ТОО Print-S, 2007. – 359 с.
3. Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов / Е. Г. Куковский. – Киев: Наукова Думка, 1996. – 130 с.
4. Арипов Э. А. Активные центры монтмориллонита и хемосорбция / Э. А. Арипов, А. А. Агзамходжаев. – Ташкент: ФАН, 1983. – 164 с.
5. Кляев В. И. Структура адсорбентов и методы ее изучения / В. И. Кляев, Ф. А. Слисаренко // Физико-химическое исследование природных сорбентов и ряда аналитических систем. – Саратов: Изд-во Саратовского ун-та. – 1967. – С. 5–11.
6. Дриц В. А. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования / В. А. Дриц, А. Г. Коссовская. – М.: Наука, 1990. – 214 с.
7. Амфлетт Ч. Неорганические иониты / Ч. Амфлетт. – М.: Мир, 1966. – 188 с.
8. Везенцев А. И. Физико-химические характеристики природной и модифицированной глины месторождения Поляна Белгородской области / А. И. Везенцев, С. В. Королькова, Н. А. Воловичева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 5, Вып. 1. – С. 790–795
9. Везенцев А. И. Сорбционные свойства нативной, обогащенной и активированной глины месторождения Маслова Пристань Белгородской области по отношению к ионам хрома (III) / А. И. Везенцев, С. В. Королькова, Н. А. Воловичева, С. В. Худякова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, Вып. 6. – С. 830–834
10. Везенцев А. И. Текстуальные характеристики и сорбционные свойства природной и магний-замещенной монтмориллонит содержащей глины / А. И. Везенцев, С. В. Королькова, В. Д. Буханов // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия Естественные науки. – 2010. – Вып. 11, №9 (80) – С.119–123.
11. Пат.РФ № 2404921 (2010)
12. Пат.РФ № 2471549 (2011)
13. Захарова Н. В. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании / Н. В. Захарова, М. М. Сычев, В. Г. Корсаков, С. В. Мякин // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2011. – Т.13, №1. – С. 56–62.
14. Королькова С. В. Возможность применения щелочных и щелочно-земельных форм монтмориллонит-иллитовых глин в сорбционной очистке водных сред от ионов тяжелых металлов / С. В. Королькова, А. И. Везенцев // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия Естественные науки. – 2013. – Вып. 24, №7 (160) – С.121–125.
15. Воловичева Н. А. Сорбция ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} монтмориллонит содержащей глиной Масловопристаньского месторождения при индивидуальном и совместном присутствии в водных растворах/ Н. А. Воловичева, А. И. Везенцев, С. В. Королькова // Научные ведомости. Серия Естественные науки. – 2016. – Вып.37, № 25 (246). – С. 63–69.
16. Golubeva O. Yu. Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite / O. Yu. Golubeva // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. – Vol. 224. – P. 271–276.
17. Моррисон С. Р. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Р. Моррисон – М.: Мир, 1980. – 488 с.
18. Sobgaida N. A. Fiber and carbon materials for removing oil products from effluent / N. A. Sobgaida, L. N. Ol'shanskaya, I. V. Nikitina // Chemical and Petroleum Engineering. – 2008. – Vol. 44. – P. 41–44.

19. Тарасевич Ю. И. Исследование природы активных центров на поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко // *Адсорбенты, их получение, свойства и применение.* – Л.: Наука. – 1978. – С. 138–141.
20. Танабе К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе. – М.: Мир, 1973. – 156 с.
21. Васильев Н. Г. Химия поверхности кислых форм природных слоистых силикатов / Н. Г. Васильев, Ф. Д. Овчаренко // *Успехи химии.* – 1977. – Т. 46, Вып. 8. – С. 1488–1511.
22. Васильев Н. Г. Активные центры поверхности слоистых силикатов / Н. Г. Васильев, В. В. Гончарук // *Синтез и физико-химические свойства неорганических и углеродных сорбентов.* – Киев: Наукова думка, 1986. – С. 58–72.

STUDY OF ACID-BASIC PROPERTIES OF MONTMORILLONITE MINERALS OF THE BELGOROD REGION, MODIFIED WITH CATIONS Li^+ , Na^+ , K^+

Trubitsin M. A., Korolkova S. V., Volovicheva N. A., Furda L. V.

Belgorod State National Research University, Belgorod, Russia
E-mail: trubitsin@bsu.edu.ru

By adsorption of monobasic indicators on surface of solid-phase substances from aqueous medium acid-basic properties of native, enriched and modified cations Li^+ , Na^+ and K^+ montmorillonite-containing clay of Belgorod region of Maslova Pristan deposit are investigated in the actual work. Curves of distribution of active centers on surface of clay particles are constructed. It is shown that the wide range of distribution of the superficial acid and main centers in the range of values the pK_a , from -4.4 to +13.13 is characteristic of the studied materials. All samples are dominated by Brenstendian main centers with pK_a +8; +9.5 and +13.13 and also the Lewis main are observed with the pK_a - 4.4 and Brenstendian acids with the pK_a +4.1 and +5. The nature of change of concentration and ratio of active centers of different nature in montmorillonite minerals is revealed as a result of modification with cations Li^+ , Na^+ and K^+ . It is shown that during the clay enrichment the proportion of acid-basic centers in pKa areas increases +4.1; +5; +6.4; +7.15, +7.3, +13.13. Chemical influence by the salt solutions containing ions of lithium, sodium and potassium in quality of cations modifiers the montmorillonit of materials in certain areas of values a pK_a allows to change purposefully concentration and a ratio of the acid and main active centers of a surface. It has been found that the maximum number of basic centers 0.79 mmol-eq/g is observed in a sample modified with sodium cations and the maximum concentration of active centers is observed in a sample modified with potassium cations.

Keywords: montmorillonite, ion exchange, modification, active centers.

References

1. Vesentsev A. I., Trubitsin M. A. Montmorillonite clays as a potential sorbent of pathogens and microorganisms, *Sorption and chromatographic processes*, **12** (6), 998, (2012). (in Russ.).
2. Ergozhin E. E., Akimbayeva A. M. *Organomineral sorbents and semi-functional systems based on a natural aluminosilicate and coal-mineral raw materials*, 359 p. (Print-S Ltd, Almaty, 2007). (in Russ.).

3. Kukovsky E. G., *Peculiarities of structure and physicochemical properties of clay minerals*, 130 p. (Naukova Dumka, Kiev, 1996). (in Russ.).
4. Aripov E. A., Agzamkhojajev A. A. *Active centers of montmorillonite and chemisorption*, 164 p. (FAN, Tashkent, 1983). (in Russ.).
5. Klyayev V. I., Slisarenko F. A. Structure of Adsorbents and Methods of its Study. *Physical and Chemical Study of Natural Sorbents and a Number of Analytical Systems*, (Saratov University Publishing House, Saratov, 1967), 5 p. (in Russ.).
6. Drits V. A., Kossovskaya A. G. *Clay minerals: smectites, mixed-layer formations*, 214 p. (Science, Moscow, 1990). (in Russ.).
7. Amphlett C. *Inorganic ionites*, 188p. (Russ ed., MIR, Moscow, 1966). (in Russ.)
8. Vesentsev A. I., Korolkova S. V., Volovicheva N. A. Physical and chemical characteristics of natural and modified clay of the field Polyana of the Belgorod region, *Sorption and chromatographic processes*, **5** (1), 790 (2008). (in Russ.).
9. Vesentsev A. I., Korolkova S. V., Volovicheva N. A., Khudyakova S. V. Sorption properties of the native, enriched and activated clay of the field of Maslova Pristan of the Belgorod region in relation to ions Chrome (III), *Sorption and chromatographic processes*, **9** (6), 830 (2009). (in Russ.)
10. Vesentsev A. I., Korolkova S. V., Bukhanov V. D. Textural characteristics and sorption properties of natural and magnesium-substituted montmorillonite containing clays, *Scientific statements of the Belgorod State University. Series: Natural Science*, **9** (80) (11), 119 (2010). (in Russ.)
11. Patent RF, no 2404921 (2010)
12. Patent RF, no 2471549 (2011)
13. Zakharova N. V., Sychev M. M., Korsakov V. G., Myakin S. V. Evolution of donor-acceptor centers of surface of ferroelectrics at dispersion, *Condensed media and interfacial boundaries*, **13** (1), 56 (2011). (in Russ.)
14. Korolkova S. V., Vesentsev A. I. Possibility of alkaline and alkaline-earth forms using of montmorillonite-illite clays in sorption purification of water media from ions of heavy metals, *Scientific statements of the Belgorod State University. Series: Natural Sciences*, **7** (160) (24), 121 (2013). (in Russ.)
15. Volovicheva N. A., Vesentsev A. I., Korolkova S. V. Sorption of Cu²⁺ ions and Fe³⁺ montmorillonite containing the clay of Maslova Pristan deposit at individual and joint presence in aqueous solutions, *Scientific records. Series: Natural sciences*, **25** (246) (37), 63 (2016). (in Russ.)
16. Golubeva O. Yu. Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite, *Microporous and Mesoporous Materials*, **224**, 271 (2016).
17. Morrison S. R. *Chemical physics of a surface of a solid body*, 488 p. (WORLD, Moscow, 1980). (in Russ.).
18. Sobgaida N. A., Ol'shanskaya L. N., Nikitina I. V. Fiber and carbon materials for removing oil products from effluent, *Chemical and Petroleum Engineering*, **44**, 41 (2008).
19. Tarasevich Y. I., Ovcharenko F. D. Research of the nature of active centers on the surface of layered silicates, *Adsorbents, their preparation, properties and application*, 138 p. (Science, Leningrad, 1978). (in Russ.).
20. Tanabe K. *Solid acids and bases*, 156 p. (Mir, Moscow, 1973). (in Russ.).
21. Vasilyev N. G., Ovcharenko F. D. Surface Chemistry of Acidic Forms of Natural Layered Silicates, *Success of Chemistry*, **46** (8), 1488 (1977). (in Russ.).
22. Vasilyev N. G., Goncharuk V. V. Active surface centers of layered silicates, *Synthesis and physicochemical properties of inorganic and carbon sorbents*, (Naukova Dumka, Kiev, 1986), 58 p. (in Russ.).