

## Исследование особенностей формирования пленок воды на поверхности монтмориллонита и каолинита методом инфракрасной спектроскопии

© Т.Ф. Наздрачева<sup>1</sup>, А.В. Кухарский<sup>2</sup>, А.С. Каспржицкий<sup>3</sup>, Г.И. Лазоренко<sup>3</sup>, В.А. Явна<sup>3</sup>, А.Г. Кочур<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Южный Федеральный Университет,  
344090 Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup> Сколковский институт науки и технологий,  
121205 Москва, Россия

<sup>3</sup> Ростовский государственный университет путей сообщения,  
344038 Ростов-на-Дону, Россия

e-mail: nazdracheva98@mail.ru

Поступило в редакцию 28.08.2020 г.

В окончательной редакции 06.10.2020 г.

Принято к публикации 14.10.2020 г.

Референтные образцы каолинита KGa-1b и монтмориллонита STx-1b изучены методом инфракрасной спектроскопии при разной влажности. Исследованы спектральные особенности, отражающие формирование слоев воды на базальных поверхностях отдельных минералов. Экспериментальные исследования выполнены методом инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Анализ состава влажных образцов выполнен методом разложения экспериментальных спектров на спектр H<sub>2</sub>O и использованных минералов в воздушно-сухом состоянии. Полученные зависимости коэффициентов участия базисных спектров от влажности сопоставлены с результатами измерений в сверхвысоком диапазоне и позволяют исследовать интегральные особенности формирования слоя воды на частицах минералов и оценивать пластические характеристики глин. Установлено аномальное положение максимума и значения полуширины полосы валентных колебаний воды при малых влажностях.

**Ключевые слова:** каолинит, монтмориллонит, глинистые минералы, гидратация, инфракрасная спектроскопия.

DOI: 10.21883/OS.2021.02.50563.220-20

### Введение

Механизм гидратации широкого спектра глинистых минералов в настоящее время изучается экспериментальными и теоретическими методами. Результаты некоторых исследований обобщены в работе [1], где отмечено, что многие глинистые минералы взаимодействуют с молекулами воды через ион-дипольные и водородные связи. Характер взаимодействия зависит от свойства поверхности. Базальные силоксановые поверхности глинистых минералов могут быть как гидрофобными, так и гидрофильными в зависимости от степени замещения и характера обменных катионов. В смектитах можно контролировать общий гидрофобный/гидрофильный характер глинистого минерала через ионный обмен катионов с большими или маленькими энтальпиями гидратации. В работе [2] для исследования адсорбции молекул воды на гладкие поверхности частиц каолинита было использовано молекулярное моделирование. Была подтверждена идея о том, что дефекты поверхности, такие как ступени, трещины, траншеи и т.д., должны играть главную роль в адсорбции воды минералами. Вместе с этим для выяснения механизма адсорбции базальными плоскостями при теоретическом рассмотрении в основ-

ном используются идеальные поверхности. В работе [3] рассмотрены механизмы гидратации каолинита методами ИК спектроскопии и теории функционала плотности (DFT). Моделирование показало, что молекулы H<sub>2</sub>O преимущественно адсорбируются на гидроксильной поверхности каолинита. Наиболее энергетически выгодная позиция молекулы воды является активным центром, образованным тремя атомами водорода. Энергия адсорбции составляет 0.37 eV. На силоксановой поверхности, которая имеет меньшую гидрофильность, химическая связь образуется между атомами водорода молекулы воды и двумя поверхностными атомами кислорода. Расчетная энергия адсорбции составила 0.07 eV. В работе [4] для исследования взаимодействия воды и поверхностей глинистых частиц каолинита также использован метод DFT. Моделирование при малых влажностях позволило получить для базисной плоскости (001) энергию адсорбции 0.57 eV. В работе [5] исследована гидратация каолинита методами функционала плотности (DFT) и молекулярной динамики (MD). Получено, что энергия адсорбции одной молекулы воды в разных начальных позициях у поверхности каолинита (001) составляет от 72.12 до 19.23 kJ/mol (0.74–0.20 eV) или в среднем 0.47 eV на одну молекулу, что энергетически выгод-

нее, чем у поверхности каолинита (001) с 19.23 до 5.77 kJ/mol (0.20–0.06 eV) или в среднем 0.13 eV на молекулу. На гидрофильных поверхностях каолинита могут постепенно образовываться 3 слоя молекул воды. Пленка гидратации имеет толщину 8–10 Å.

Адсорбция влияет на геометрию молекулы H<sub>2</sub>O. В работе [6] методом DFT получено, что при малых влажностях, когда все молекулы воды находятся вблизи базальных поверхностей каолинита, расстояние O–H в молекулах воды в среднем меняется незначительно, а валентный угол в зависимости от влажности может изменяться в пределах 102.1°–105.4°. Чтобы выяснить особенности процесса гидратации на базальных плоскостях натриевой формы монтмориллонита в работе [7] использован метод DFT. Рассмотрена адсорбция на базальную (001) и краевую (010) поверхности. Было обнаружено, что молекула воды адсорбируется на базальной поверхности (001) главным образом посредством электростатического взаимодействия с катионом Na<sup>+</sup>, а на краевой поверхности (010) она адсорбируется посредством водородных связей между водой и поверхностными группами OH или OH<sub>2</sub>. Значение адсорбционной энергии молекулы воды на краевой поверхности (010) было больше, чем на базальной поверхности (001). Адсорбция на базальной поверхности (001) была исследована в разных точках. При этом обнаружено, что рассчитанные энергии адсорбции находились в диапазоне от 0.26 до 0.65 eV. Точки адсорбции с большими значениями энергии были расположены вокруг Na<sup>+</sup>, в то время как точки с небольшими значениями размещались в кольцах из шести атомов кислорода в отсутствие Na<sup>+</sup>. Рассчитанные с оптимизацией геометрии свободные молекулы воды перед адсорбцией имели длину связи 0.98 Å и валентный угол 104.5°. После адсорбции молекулы воды на поверхности (001) длина O–H-связей молекул воды существенно не изменилась, но валентный угол H–O–H увеличился вблизи Na<sup>+</sup> до среднего значения 105.8°, что указывает на уменьшение межатомных сил взаимодействия в воде в результате взаимодействия с поверхностью глинистых частиц.

Сравнивая приведенные результаты для каолинита и монтмориллонита, можно отметить, что при отсутствии обменных ионов усредненные энергии адсорбции на базальных поверхностях (001) и (001̄) в каолините отличаются примерно в 5 раз и составляют 0.5 и 0.1 eV соответственно. В случае монтмориллонита усредненное значение энергии адсорбции на поверхность (001) несколько меньшая, чем у каолинита, и составляет величину порядка 0.3 eV.

Исследование, выполненное в настоящей работе, направлено на изучение ИК спектров референтных образцов монтмориллонита STx-1b и каолинита KGa-1b при разной влажности. Целью исследований было изучение спектральных изменений при формировании слоев воды на поверхности отдельных частиц глинистых минералов и поиск экспериментальных закономерностей, отражающих приведенные литературные данные.

Для анализа спектров минералов методом ИК спектроскопии использована область среднего ИК диапазона (400–4000 cm<sup>-1</sup>), потому что этот диапазон содержит полосы, достаточно контрастные для проведения анализа. Экспериментальные исследования выполнены методом ИК спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), хорошо зарекомендовавшим себя при решении задач качественного и количественного анализа [8]. Анализ результатов экспериментальных измерений выполнен многомерным методом разложения экспериментальных результатов по базисным спектрам H<sub>2</sub>O и использованных минералов [9].

## Материалы и методы

### Измерение ИК спектров молекул воды и минералов

Исследование ИК спектров выполнено методом НПВО с применением ИК фурье-спектрометра Alpha (Bruker Optik GmbH, Германия). ИК сняты в среднем ИК диапазоне от 500 до 4000 cm<sup>-1</sup> с использованием программного обеспечения OPUS. Съемка ИК спектров выполнена с использованием модуля Alpha-E. Режим съемки: разрешение 2 cm<sup>-1</sup> и усреднение по 25 сканам. Исследована естественная поверхность образца, размещенного на кристалле ZnSe, имевшем площадь 19.6 mm<sup>2</sup>.

Образцы минералов получены от The Clay Minerals Society ([http://www.clays.org/sourceclays\\_data.html](http://www.clays.org/sourceclays_data.html)). По данным поставщика материалов каолинит KGa-1b имеет удельную площадь поверхности 10.05 m<sup>2</sup>/g, а монтмориллонит STx-1b — 83.79 m<sup>2</sup>/g.

При подготовке образцов для измерений минералы предварительно размельчались в фарфоровой ступке в течение 10 min. Поскольку для проведения эксперимента требуется небольшое количество исходного материала, есть основания полагать, что размер частиц, неравномерность кристаллической структуры в отдельных зернах всех проб отличались мало. Кроме этого, используемая крупность зерен позволяет пренебрегать такими эффектами, как механохимическая активация образцов.

При формировании образцов заданной влажности все образцы предварительно высушивались в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 105°C ± 2°C по технологии [10]. Увлажнение до значения W% осуществлялось добавлением воды двойной дистилляции в количестве, определяемом соотношением [10]

$$W(\%) = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  — вычисленная масса воды, обеспечивающая сухому образцу массой  $m$  влажность  $W$ . Измерение  $m_{\text{H}_2\text{O}}$  и  $m$  проводилось с использованием аналитических весов АВ 1200-1 с классом точности „Специальный“ (ОКБ ВЕСТА, Россия).

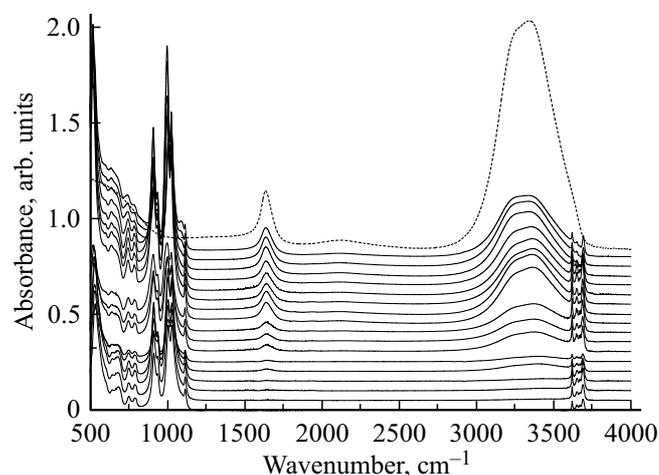
## Обзорные ИК спектры воды, каолинита и монтмориллонита

На рис. 1, 2 приведены полученные спектры воды и использованных минералов при разных значениях влажности.

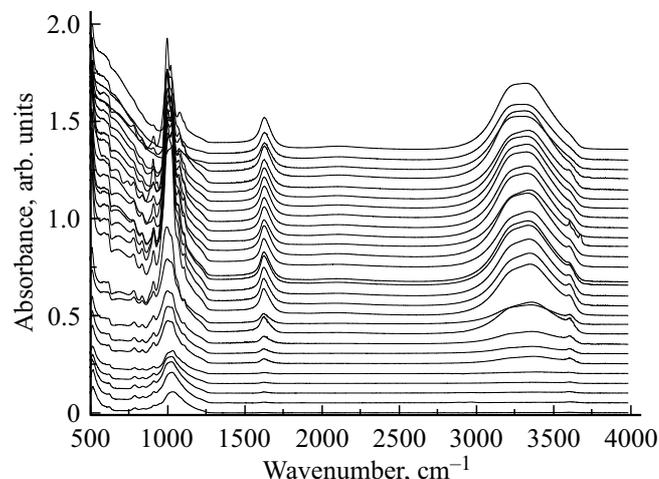
## Теория и методы

### Процедура разложения спектров образцов по базисному набору

Предположим, что ИК спектр анализируемого образца ( $\psi$ ) может быть представлен в виде линейной комбинации базисных спектров грунтообразующих минералов,



**Рис. 1.** ИК спектры каолинита KGa-1b при влажности ( $W$ , %): 0, 3, 6, 9, 15, 18, 20, 25, 30, 32, 35, 40, 50, 60, 65, 70, 80 (снизу-вверх) и  $H_2O$  (штриховая линия).



**Рис. 2.** ИК спектры монтмориллонита STx-1b при влажности ( $W$ , %): 0, 3, 6, 9, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200 (снизу-вверх).

воды и органических соединений ( $\{\phi_i\}$ ):

$$\psi = \sum_i \alpha_i \phi_i, \quad (2)$$

где индекс  $i$  нумерует базисные спектры.

Линейное приближение часто используется при анализе спектров. В [11] была разработана модель для представления рентгеновского дифракционного спектра (XRD) в виде линейной комбинации основных компонентных спектров. Количественный ИК метод, рассмотренный в [12], основан на суммировании базисных спектров. В [13] была разработана модель линейной регрессии для анализа спектров сланцевых пород.

Вклады  $\alpha_i$  отдельных спектров используемого базисного набора  $\phi_i$  определяются системой алгебраических неоднородных уравнений [9]:

$$\sum_i \alpha_i S_{ij} = S_j, \quad (3)$$

где  $S_{ij} = \int \phi_i \phi_j dk$ ,  $S_j = \int \psi \phi_j dk$ , а интегрирование проводится по волновому числу в области анализируемого спектрального интервала.

Для решения системы (3) в данном исследовании использована процедура LSADS из Международной математической библиотеки подпрограмм IMSL.

Входящая в систему линейных неоднородных уравнений (3) симметричная матрица  $S_{ij}$  вычислена на нормированном базисе:

$$\phi_i(k) \rightarrow \phi_i(k) / \int \phi_i(k) dk$$

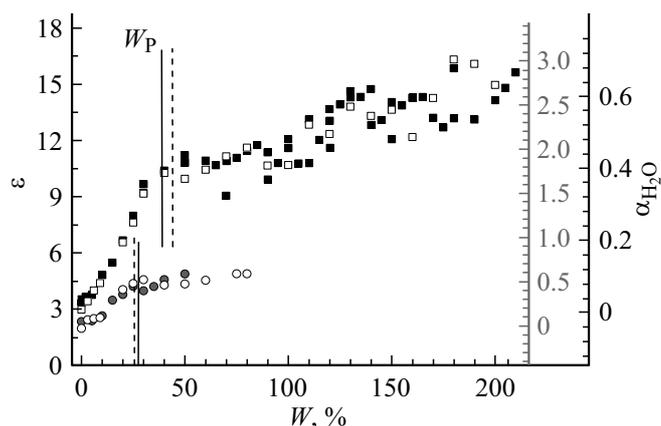
и является положительно определенной.

### Анализ экспериментальных спектров

Рассмотрим результаты решения задачи (2), (3) с использованием базиса спектров сухих минералов и воды. Результаты расчета коэффициента ( $\alpha_{H_2O}$ ) приведены на рис. 3 для образцов разной влажности. Шкала справа относится к результатам расчета в каолините, а черная — в монтмориллоните.

Особенности в поведении диэлектрических свойств при формировании водяного слоя на поверхности глинистых частиц ранее регистрировались резонансными методами измерений в СВЧ диапазоне (1.7 GHz) [14]. В частности, в этой работе определена диэлектрическая проницаемость бентонитовой глины из Даш-Салахнинского месторождения [15] и каолина [16], близких по минеральному составу минералам, использованным в настоящей работе. Диэлектрические свойства увлажненных глин зависят от свойств поверхностно связанной и свободной воды, поэтому интерес представляет сравнение результатов работы [14] с результатами данного исследования.

Для этого в рассмотренном диапазоне влажностей диэлектрические проницаемости монтмориллонита и каолинита выражены через коэффициенты вкладов воды



**Рис. 3.** Диэлектрическая проницаемость бентонита (■) и каолина (●) из [14] и рассчитанные значения для монтмориллонита (□, формула (4)) и каолинита (○, формула (5)).  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость,  $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  — коэффициент вклада воды,  $W$  — влажность.

$\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$  в образцах различной влажности с помощью эмпирических линейных соотношений:

$$\text{монтмориллонит: } \epsilon(W) = 3 + 19\alpha_{\text{H}_2\text{O}}(W), \quad (4)$$

$$\text{каолинит: } \epsilon(W) = 2 + 5\alpha_{\text{H}_2\text{O}}(W). \quad (5)$$

Численные значения коэффициентов в этих соотношениях подобраны из условия согласования (4) и (5) с экспериментальными значениями диэлектрической проницаемости бентонита и каолина [14] (рис. 3).

На рис. 3 вертикальными линиями отмечены значения влажности на границе раскатывания ( $W_p$ ), при которой заканчивается формирование пленок сорбированной воды. Они определены для каолинита и монтмориллонита равными соответственно 25.9% [17] и 44% [18] и приведены сплошными линиями. Несколько большее значение  $W_p = 55\%$  для монтмориллонита STx-1b получено в работе [19], что может быть связано с низкой точностью традиционных методов определения пластических характеристик глин, отмеченных в [20]. Значения влажности на границе раскатывания бентонита (39.4) и каолина (27.4) взяты из [14] и приведены штриховыми линиями. Видно, что результаты СВЧ резонансных измерений и предложенной технологии обработки результатов ИК спектров хорошо коррелируют между собой.

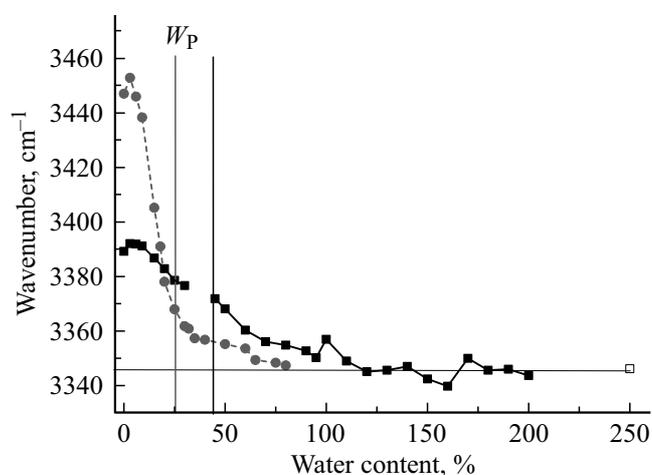
Результаты обработки обзорных спектров, приведенных на рис. 1 и 2, представлены на рис. 4 и 5, на которых отмечены влажности на границе раскатывания исследованных в настоящей работе образцов. На рис. 4 представлены волновые числа при максимальной интенсивности полосы валентных колебаний воды в монтмориллоните, каолините и воде в жидком состоянии в зависимости от влажности образцов.

На рис. 5 представлены ширины полос валентных колебаний на половине ее высоты в монтмориллоните, каолините в зависимости от влажности образцов и воде в жидком состоянии.

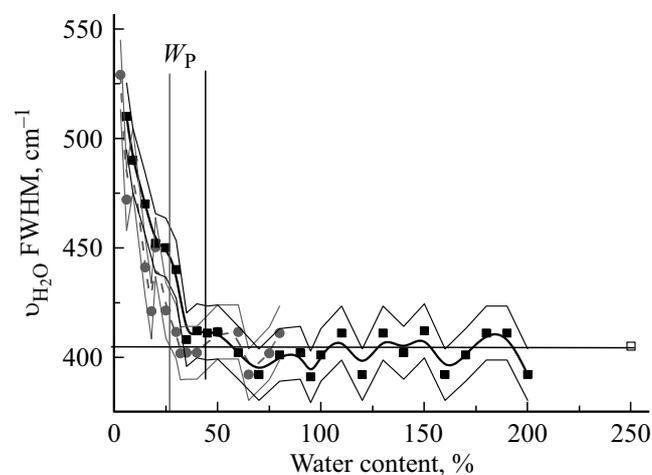
## Обсуждение полученных результатов

Результаты расчета вклада ( $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ ) ИК спектра воды в ИК спектр влажных образцов каолинита KGa-1b и монтмориллонита STx-1b сопоставлены на рис. 3 с реальной частью диэлектрической проницаемости близких по строению глин бентонита и каолина из работы [14].

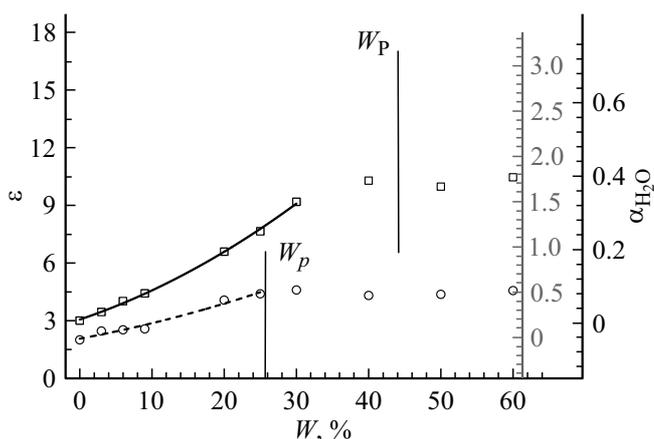
Видно, что рассмотренный диапазон влажностей можно разделить на две части влажностью на границе раскатывания. В поддиапазоне  $W < W_p$  формируется адсорбированный на границе зерен водяной слой. Взаимодействие молекул воды и минералов в этом случае, как отмечено во введении, приводит к изменению геомет-



**Рис. 4.** Волновое число при максимальной интенсивности полосы валентных колебаний воды в монтмориллоните (■), каолините (●) в зависимости от влажности мономинеральных образцов. Вертикальной линией указано значение влажности на границе раскатывания каолинита. Горизонтальной линией приведено асимптотическое значение волнового числа в воде в жидком состоянии (□).



**Рис. 5.** Полуширина валентной полосы воды в монтмориллоните (■), каолините (●) в зависимости от влажности мономинеральных образцов и воде в жидком состоянии (□). Вертикальными отрезками отмечены погрешности 3%.



**Рис. 6.** Квадратичная аппроксимация рассчитанных значений диэлектрической проницаемости в области  $W < W_p$  для монтмориллонита ( $-\square-$ , формула (4)) и каолинита ( $-o-$ , формула (5)). Вертикальными линиями отмечены влажности на границе раскатывания.

рических параметров молекул  $H_2O$ . С ростом влажности в формирующихся вблизи базальных поверхностей новых молекулярных слоях геометрические параметры молекул воды меняются меньше, в результате чего вклад базисного ИК спектра воды нарастает нелинейно. Это показано на рис. 6, на котором в более крупном масштабе представлена область  $W < W_p$  рис. 3. В данном случае для аппроксимации зависимости диэлектрической проницаемости от влажности использованы квадратичные зависимости, которые для монтмориллонита и каолинита имеют вид

$$\varepsilon = 3.05778 + 0.127W + 0.003W^2, \quad (6)$$

$$\varepsilon = 2.0615 + 0.070W + 0.001W^2. \quad (7)$$

Они приведены на рис. 6 соответственно сплошной и штриховой линиями.

В поддиапазоне  $W > W_p$  молекулы воды начинают заполнять объем между глинистыми частицами. В терминологии модели Рудса [21] с этого момента в исследуемом образце к механизмам формирования диэлектрической проницаемости, определяемым глинистыми частицами и водой, адсорбированной на их поверхности, добавляется механизм, определяемый водой в объеме между зёрнами. Молекулы этой воды по своей структуре близки к молекулам в жидкости, поэтому вклад третьего механизма пропорционален влажности, что и наблюдается на рис. 3. На этом рисунке видно, что влажность образца, при которой подключается третий механизм, близка влажности на границе раскатывания минералов, определенных традиционными методами.

Сравнение базисных спектров каолинита (рис. 1) и монтмориллонита (рис. 2) позволяет отметить смещение максимума полосы воды в диапазоне  $3000-3700 \text{ cm}^{-1}$  при изменении влажности образцов. Возникновение этой полосы связано с валентными колебаниями, которые

принято называть  $\nu_1$  и  $\nu_3$ . Результаты соответствующих измерений представлены на рис. 4 для каолинита и монтмориллонита при разных влажностях, а также для воды в жидком состоянии.

На спектральное положение полос валентных колебаний воды влияют температура и наличие межслойных катионов [22]. В работе [23] показано, что вода, адсорбированная на плоскости (001) мусковитовой слюды, имеет ИК спектр, соответствующий пространственному распределению молекул, более структурированному, чем в объеме воды. Это может быть связано с особенностями образования ассоциаций молекул и адсорбции на поверхности глинистых частиц. Очевидно, что спектральные особенности полос воды должны отражать особенности строения сорбирующих поверхностей минералов.

Из сравнения данных, приведенных на рис. 4, можно сделать вывод о том, что при влажности, близкой к нулю, максимум в спектре каолинита смещается заметно существеннее, чем в спектре монтмориллонита. Это объясняется тем, что молекулы воды испытывают большие энергетические изменения при взаимодействии с базальной поверхностью (001) каолинита ( $0.5 \text{ eV}$ ), чем монтмориллонита ( $0.3$ ), что и приводит к соответствующему изменению положения максимума. С ростом влажности в диапазоне  $W < W_p$  максимум в спектре каолинита стремится к значению в спектре свободной воды быстрее, чем в монтмориллоните, что может объясняться более тонкими слоями сорбированной на базальных поверхностях воды. В диапазоне влажности между границами раскатывания каолинита и монтмориллонита в каолините начинает формироваться свободная вода, и частота максимума полосы валентных колебаний стремится к значению, характерному для воды в жидком состоянии, быстрее, чем в монтмориллоните, где формирование связанной воды еще продолжается.

На рис. 5 представлены ширины полос валентных колебаний в монтмориллоните, каолините при разных влажностях, а также воде в жидком состоянии. Известно, что даже в спектре жидкой воды полосы поглощения значительно уширены и смещены относительно соответствующих полос в спектре водяного пара [24] или кластеров [1], что можно объяснить образованием химической связи, меняющей пространственное строение молекул в широком диапазоне валентных углов и длин связи. В образцах глинистых минералов возникают дополнительные отличия в значениях этих параметров. В работе [25] указано на существенное влияние растяжения связи  $O-H$  и изменение угла связи  $H-O-H$  на спектры валентных колебаний воды в слоях, сорбированных поверхностью глинистых частиц.

Из сравнения данных, приведенных на рис. 5, можно сделать вывод о том, что в области малых влажностей, когда на глинистых частицах формируется сорбированный слой, ширины полос имеют экстремально большие значения. По мере роста влажности и формирования слоев сорбированной на базальных границах воды в интервале  $W < W_p$  значение полуширины заметно умень-

шается и при влажности 50% становится равной ширине полосы свободной воды.

К сожалению, достигнутая точность эксперимента и алгоритмов обработки спектральной информации не позволяет однозначно установить различия этой спектральной величины в монтмориллоните и каолините.

## Выводы

В настоящей работе методом НПВО экспериментально измерены ИК спектры каолинита KGa-1b и монтмориллонита STx-1b при разной влажности образцов. Целью исследований было изучение спектральных особенностей, отражающих формирование слоев воды на поверхности отдельных минералов.

Анализ спектров выполнен методом разложения экспериментальных ИК спектров образцов с разной влажностью по спектрам H<sub>2</sub>O и использованных минералов в воздушно-сухом состоянии. Полученные зависимости коэффициентов участия спектров воды в спектрах образцов разной влажности сопоставлены с результатами СВЧ измерений (1.7 GHz) электрофизических свойств образцов со структурой, близкой к структуре исследованных в настоящей работе минералов. Это позволило независимыми методами оценить значение влажности на границе раскатывания образцов, а также получить эмпирические корреляционные соотношения для вычисления диэлектрической проницаемости по результатам обработки ИК спектров.

Вместе с этим выполненные исследования позволили численно оценить спектральные особенности, характеризующие формирования слоев молекул воды на частицах минералов в мономинеральных образцах. В частности, установлено аномальное положение максимума и значение ширины полосы валентных колебаний воды при малых влажностях, связанное с изменением пространственной структуры из-за образования химической связи с атомами базальных поверхностей.

## Финансирование работы

Работа выполнена по госзаданию Федерального агентства железнодорожного транспорта (протокол РО-СЖЕЛДОР от 15.04.2020 № ВЧ-23).

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Schoonheydt R., Johnston C.T., Bergaya F. Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals. Elsevier B.V., 2018. 410 p.
- [2] Croteau T., Bertram A.K., Patey G.N. // J. Phys. Chem. 2010. V. 114. P. 2171. doi 10.1021/jp910045u
- [3] Kasprzhitskii A., Lazorenko G., Yavna V., Daniel Ph. // J. Mol. Struct. 2016. V. 1109. P. 97. doi 10.1016/j.molstruc.2015.12.064
- [4] Hu X.L., Michaelides A. // Surf. Sci. 2008. V. 602. P. 960. doi 10.1016/J.SUSC.2007.12.032
- [5] Chen J., Min F.-F., Liu L.-Y., Liu C.-F. // Appl. Surf. Sci. 2019. V. 476. P. 6. doi 10.1016/j.apsusc.2019.01.081
- [6] Каспржицкий А.С., Лазоренко Г.И., Явна В.А., Ко-чур А.Г. // Опт. и спектр. 2016. Т. 121. № 3. С. 357; Yavna V.A., Kasprzhitskii A.S., Lazorenko G.I., Kochur A.G. // Opt. Spectrosc. 2016. V. 121. N 3. P. 357. doi 10.1134/S0030400X16090113
- [7] Peng Ch., Min F., Liu L., Chen J. // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 387. P. 308. doi 10.1016/j.apsusc.2016.06.079
- [8] Ritz M., Vaculikova L., Plevova E. // Acta Geodyn. Geomater. 2011. V. 8. N 1(161). P. 47.
- [9] Явна В.А., Каспржицкий А.С., Лазоренко Г.И., Ко-чур А.Г. // Опт. и спектр. 2015. Т. 118. № 4. С. 529; Yavna V.A., Kasprzhitskii A.S., Lazorenko G.I., Kochur A.G. // Opt. Spectrosc. 2015. V. 118. N 4. P. 529. doi 10.1134/S0030400X15040220
- [10] ГОСТ 5180-84. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик.
- [11] Blanc P., Legendre O., Gaucher E.C. // Phys. Chem. Earth. 2007. V. 32. P. 135. doi 10.1180/000985500546666
- [12] Kaufhold S., Heina M., Dohrmanna R., Ufer K. // Vib. Spectrosc. 2012. V. 59. P. 29. doi 10.1016/j.vibspec.2011.12.012
- [13] Muller C.M., Pejcic B., Esteban L., Piane C.D., Raven M., Mizaiokoff B. // Sci. Rep. 2015. V. 4. P. 6764. doi 10.1038/srep06764.
- [14] Shirinzade N.A., Akhmedov A.M., Ganbarov D.M., Shirinzade I.N. // IJEAS. 2020. V. 15. N 4. P. 1007.
- [15] Shirinzade N.A., Akhmedov A.M., Ganbarov D.M., Shirinzade I.N. // Technique and Technology of Silicates. 2010. V. 17. N 4. P. 23.
- [16] Specifications TU 5729-089-00284530-00. Kaolin Dry Enrichment Deposit „Zhuraviny log“ 2000-07-01.
- [17] Dolinar B. // Appl. Clay Sci. 2009. V. 45. P. 90. doi 10.1016/j.clay.2009.04.001
- [18] Kozłowski T., Nartowska E. // Vadose Zone J. 2012. V. 12. N 1. P. 1. doi 10.2136/vzj2012.0057
- [19] Nartowska E., Kozłowski T., Kolankowska M. // E3S Web of Conferences. 2017. V. 17. P. 00063. doi 10.1051/e3sconf/20171700063
- [20] Kasprzhitskii A., Lazorenko G., Khater A., Yavna V. // Minerals. 2018. V. 8. N 5. P. 184. doi 10.3390/min8050184
- [21] Rhoades J.D., Manteghi N.A., Shouse P.J., Alves W.J. // Soil Sci. Soc. Am. J. 1976. V. 40. P. 651. doi 10.2136/sssaj1976.03615995004000050017x
- [22] Madejová J., Kečkéš J., Pálková H., Komadel P. // Clay Miner. 2002. V. 37. N 2. P. 377. doi 10.1180/0009855023720042
- [23] Cantrell W., Ewing G.E. // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. N 23. P. 5434. doi 10.1021/jp004305b
- [24] Du Q., Superfine R., Freysz E., Shen Y.R. // Phys. Rev. Lett. B. 1993. V. 70. P. 2313. doi 10.1103/PhysRevLett.70.2313
- [25] Lerot L., Low P.F. // Clays Clay Miner. 1976. V. 24. P. 191. doi 10.1346/CCMN.1976.0240407