

EDN: HLZVRI

УДК 549.02

Comparative Analysis of Bentonite Clay from Deposits of the Republic of Khakassia “10th Khutor” and “Kaibalskoe-2”

Viktor A. Golubkov^{*a}, Galina A. Gorenkova^b,
Evgeny P. Vorozhtsov^b, Mariya A. Bespalova^b,
Sergey V. Bortnikov^b and Oxana P. Taran^{a,c}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS
Federal Research Center
“Krasnoyarsk Scientific Center of the SB RAS”
Krasnoyarsk, Russian Federation*

^b*Katanov Khakass State University
Abakan, Russian Federation*

^c*Siberian Federal University
Krasnoyarsk, Russian Federation*

Received 13.07.2023, received in revised form 17.07.2023, accepted 28.07.2023

Abstract. The comparative analysis of bentonite clay from deposits of the Republic of Khakassia “10th Khutor” and “Kaibalskoe-2” was carried out. The composition of the rock-forming oxides of bentonite clay has been established by X-ray fluorescence spectral analysis. The mineralogical composition was studied by powder X-ray diffraction using full-profile analysis of diffraction patterns according to the Rietveld method for quantitative analysis of mineral content. Thermal stability was studied by the method of simultaneous thermal analysis. The cation exchange capacity and the composition of the exchange complex were determined. The main differences between the bentonites of the 10th Khutor and Kaibalskoye-2 deposits are the content of montmorillonite (68.9 and 52.3 %), the composition and content of impurity minerals, structural and chemical features of montmorillonite. Montmorillonite from the Kaibalskoe-2 deposit has a high degree of isomorphic substitution by iron in octahedral position.

Keywords: industrial minerals, bentonite clay, montmorillonite, «10th Khutor» deposit, «Kaibalskoye-2» deposit, X-ray powder diffraction.

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: golubkov.va@icct.krasn.ru

Acknowledgment. The study was supported by a grant from the Ministry of Education and Science of the Republic of Khakassia (Agreement No. 90 dated 12/12/2022). This work was written in part within the framework of plan № FWES-2021–0012 of the Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS.

Citation: Golubkov V.A., Gorenkova G.A., Vorozhtsov E.P., Bepalova M.A., Bortnikov S.V., Taran O.P. Comparative analysis of bentonite clay from deposits of the Republic of Khakassia “10th Khutor” and “Kaibalskoe-2” J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(3), 459–471. EDN: HLZVRI



Сравнительная характеристика бентонитовых глин месторождений Республики Хакасия «10-й Хутор» и «Кайбальское-2»

**В. А. Голубков^а, Г. А. Горенкова^б, Е. П. Ворожцов^б,
М. А. Беспалова^б, С. В. Бортников^б, О. П. Таран^{а,в}**

*^аИнститут химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»*

Российская Федерация, Красноярск

*^бХакасский государственный университет
имени Н.Ф. Катанова*

Российская Федерация, Абакан

*^вСибирский федеральный университет
Российская Федерация, Красноярск*

Аннотация. Проведено сравнительное исследование образцов бентонитовых глин месторождений Республики Хакасия «10-й Хутор» и «Кайбальское-2». Методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа установлен состав порообразующих оксидов бентонитовой глины. Исследован минералогический состав методом порошковой рентгеновской дифракции с применением полнопрофильного анализа дифрактограмм по методу Ритвельда для количественного анализа содержания минералов. Методом синхронного термического анализа исследована термическая стабильность. Определена ёмкость катионного обмена и состав обменного комплекса бентонитовых глин. Основными отличиями бентонитов месторождений «10-й Хутор» и «Кайбальское-2» являются содержание монтмориллонита (68,9 и 52,3 %), состав и содержание примесных минералов, структурные и химические особенности монтмориллонита. Монтмориллонит месторождения «Кайбальское-2» имеет большую степень изоморфного замещения железом в сетках октаэдров.

Ключевые слова: промышленные минералы, бентонитовая глина, монтмориллонит, месторождение «10-й Хутор», месторождение «Кайбальское-2», порошковая рентгеновская дифракция.

Благодарности. Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Министерства образования и науки Республики Хакасия (Соглашение № 90 от 12.12.2022). Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (проект FWES-2021–0012). Авторы благодарят ООО «Бентонит Хакасии» за предоставленные для изучения образцы и д.х.н. Кирика Сергея Дмитриевича за помощь в исследовании. Исследование выполнено с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Цитирование: Голубков В. А., Горенкова Г. А., Ворожцов Е. П., Беспалова М. А., Бортников С. В., Таран О. П. Сравнительная характеристика бентонитовых глин месторождений Республики Хакасия «10-й Хутор» и «Кайбальское-2». Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(3). С. 459–471. EDN: HLZVRI

Введение

Бентониты или бентонитовые глины – глинистые горные породы, в основном образующиеся при гидротермальных изменениях вулканических пород. Их основными компонентами являются минералы группы смектита, преимущественно монтмориллонит [1, 2].

Монтмориллонит представляет собой глинистый минерал, в основе структуры которого лежит слой, состоящий из двух сеток тетраэдров оксида кремния и заключенной между ними сетки октаэдров оксидов алюминия, магния и железа. В сетках обоих типов происходят изоморфные замещения ($\text{Si} \rightarrow \text{Al}$; $\text{Al} \rightarrow \text{Mg}$; $\text{Al} \rightarrow \text{Fe}$ и др.), создающие отрицательный заряд слоя. Между двумя слоями имеется промежуток, в котором расположены компенсирующие заряд слоя гидратированные катионы.

Эти особенности строения обеспечивают структурную подвижность, способность к внутрикристаллическому набуханию, высокую влагоёмкость, малые размеры кристаллитов, высокие значения удельной поверхности и показатели емкости катионного обмена, характерные для монтмориллонита [3, 4]. Указанные особенности структуры монтмориллонита определяют специфические свойства, такие как пластичность, водопоглощение, связующая и сорбционная способность, термостойкость, ёмкость катионного обмена. Именно содержание монтмориллонита, его состав и свойства зачастую являются определяющими факторами при выборе бентонитовых глин для промышленных нужд.

В литературе указывается, что число направлений практического применения бентонитовых глин близко к 200 [5]. Бентонитовые глины являются важным компонентом буровых растворов для смазки и охлаждения буровой головки и промывки скважины от шлама [6, 7]. Они используются как адсорбенты и материалы для их создания [8, 9], в том числе для ионообменных мембран [10], как энтеросорбент в ветеринарии [11]. Добавки на основе бентонита улучшают свойства цементов [12], в том числе теплопроводные характеристики геотермальных сооружений [13]. Монтмориллонит и глинистые смеси с высоким его содержанием являются перспективными и высокоэффективными основами барьеров для обеспечения безопасного хранения ядерных и радиоактивных объектов [14]. Металлургия и литейное производство являются крупными потребителями бентонитовых глин и модифицированных бентопорошков, при этом технические свойства глин значительно влияют на применимость и условия эксплуатации [15].

Кальциевые и магниевые формы монтмориллонита возможно активировать, замещая в межслоевом пространстве двухвалентные ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} на одновалентные ионы. Чаще используются ионы Na^+ . Это улучшает многие технологические свойства и расширяет перечень потенциальных сфер применения [16, 17]. Другие свойства, на которые влиять почти невозможно или их изменение посредством химической или механической обработки неэффективно, могут варьироваться у минералов разных месторождений в достаточно широких пределах. Особенно важно, в этом аспекте, учитывать степень изоморфных замещений, в монтмориллоните они преимущественно происходят в сетках октаэдров [18], поскольку это нативное свойство, зависящее от условий петрогенеза. Так глины и их основной минерал – монтмориллонит, разных условий генезиса могут значительно различаться по свойствам. Эти отличия необходимо учитывать при рассмотрении областей и технологий рационального применения глин.

Целью настоящей работы стало выявление особенностей бентонитовых глин месторождений Республики Хакасия в результате исследования их структурных, морфологических и адсорбционных свойств с применением порошковой дифракции, измерения ёмкости катионного обмена, термического анализа. В данной работе нами обнаружено, что основная причина различий – содержание железа в составе сеток октаэдров монтмориллонита.

Материалы и методы

Образцы бентонитовых глин

Материалом для исследования послужили образцы бентонитовой глины месторождений «10-й Хутор», «Кайбальское-2» (Республика Хакасия). Добычу осуществляет ООО «Бентонит Хакасии». «10-й Хутор» является крупнейшим по объёмам добычи и сбыта в Российской Федерации [5], оно подробно описано в работе Белоусова П. Е. и соавторов [19]. Исследуемые глины относятся к группе щелочноземельных бентонитов. Образцы предварительно сушили при температуре 110 °С в течение 6 часов. Высушенное сырьё измельчали в фарфоровой ступке и просеивали через сито, отбирая фракцию с размером частиц менее 0,5 мм.

Лазерная дифракция

Фракционный состав бентонитовых глин, диспергированных в воде, определяли методом лазерной дифракции с помощью лазерного анализатора частиц Ласка Т(Д) (ООО «Биомедсистемы», Россия). Калибровка проводилась по набору стандартных образцов гранулометрического состава (ВНИИМ, Россия).

Элементный анализ

Определение содержания элементов в образцах бентонитовой глины проводили методом рентгенофлуоресцентного спектрального анализа (РФЛА) на энергодисперсионном спектрометре S2 RANGER (Bruker). 4 г порошка тщательно перемешивали с борной кислотой и пресовали толстослойные излучатели диаметром 40 мм. Первичное излучение $\text{Pd}_{\text{K}\alpha}$. Детектор вторичного излучения – безазотный кремний дрейфовый (XFlash). Содержание элементов автоматически пересчитывалось в оксидную форму с учётом потерь при прокаливании (ППП). PPP определяли по потере массы образца при прокаливании в воздушной атмосфере при 1050 °С на протяжении 30 мин.

Порошковая рентгеновская дифракция

Данные рентгеновской дифракции получены с помощью дифрактометра X'PertPro (PANalytical) с $\text{CuK}\alpha_{1/2}$ излучением и детектором PIXcel с графитовым монохроматором. Измерения проводились в угловом диапазоне 2Θ 3–80° с шагом 0,026°. Количественный фазовый анализ выполнен с уточнением по методу Ритвельда с использованием программы (кода) BGMN и графического пользовательского интерфейса Profex v.5.1.0 [20]. Для моделирования применялись структуры базы BGMN, в том числе в качестве структурной модели монтмориллонита применялся турбостатически дезориентированный дигидратированный смектит [21].

Термогравиметрический анализ

Термогравиметрический анализ проводили с использованием прибора STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) в корундовом тигле. Диапазон температур от 30 до 1000 °C в потоке аргона. Скорости потока защитного и продувочного газов составляли 20 и 50 мл/мин соответственно. Скорость нагревания 10 °C/мин.

Определение ёмкости катионного обмена и состава обменного комплекса

Навеску глины массой 1 г помещали в мерную колбу на 100 мл, доливали до метки 1 н раствор хлористого натрия, выдерживали 24 часа и отфильтровывали. В полученном фильтрате определяли содержание ионов кальция и магния. Для этого к пробе объёмом 50 мл добавляли 5 мл аммонийного буферного раствора, индикатор (эриохром черный) и титровали 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски от красной к синей. Ко второй части фильтрата объёмом 50 мл добавляли 1 мл 2 н раствора NaOH и индикатор (мурексид) и титровали 0,05 н раствором трилона Б до перехода окраски от красной к фиолетовой.

Содержание определяемых ионов находили по формуле:

$$X = \frac{V \times n \times 100}{m},$$

где X – содержание катионов, мг*экв/100 г глины; V – объём раствора трилона Б, израсходованный на титрование, мл; n – нормальность раствора трилона Б; m – масса глины в аликвотной части раствора, г; 100 – коэффициент для пересчета на 100 г глины.

Концентрацию катионов магния в растворе вычисляли по разнице.

Результаты и обсуждение*Размер частиц глин в водной суспензии*

Исследуемые образцы после помола и сушки диспергировали в воде и исследовали методом лазерной дифракции. Распределения частиц по размеру представлены на рис. 1. Это тонкодисперсные порошки с мономодальным распределением частиц по размеру. В исследуемых образцах бентонитовых глин среди основных фракций представлены частицы размером от 2 до 5 мкм, от 5 до 20 мкм и от 20 до 50 мкм. Доля частиц размером 5–20 мкм в обеих системах значительно превышает доли частиц остальных фракций. Средний размер частиц в глиняной суспензии месторождения «10-й Хутор» немного меньше за счет большего количества частиц мелкой фракции.

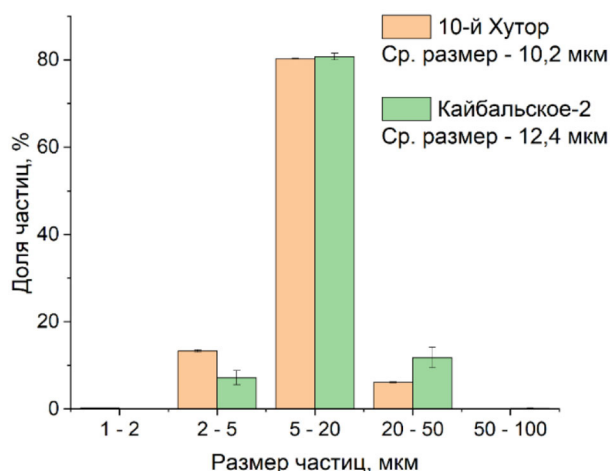


Рис. 1. Распределение частиц бентонитовых глин по размерам в водной суспензии

Fig. 1. Size distribution of bentonite clay particles in aqueous suspension

Элементный состав бентонитовых глин

Химический состав глин, полученный методом РФЛА, приведён в табл. 1. Отличительными особенностями являются отсутствие Na в образцах, высокое содержание Fe, особенно последнего в образце глины месторождения «Кайбальское-2». Катион Na чаще находится в составе натриевых полевых шпатов, и его низкое содержание, недостаточное для детектирования, указывает на их отсутствие. Также он может содержаться в качестве обменного катиона в межслоевом промежутке монтмориллонита природных щелочных или активированных бен-

Таблица 1. Химический состав породообразующих оксидов

Table 1. Chemical composition of rock-forming oxides

Компонент	Доля в образце, мас.%	
	«10-й Хутор»	«Кайбальское-2»
SiO ₂	58,0	53,1
Al ₂ O ₃	13,9	13,4
Fe ₂ O ₃	5,0	10,7
MgO	3,5	2,8
CaO	2,2	0,8
TiO ₂	1,3	1,5
K ₂ O	1,2	1,4
Cl	0,6	0,7
SO ₃	0,2	0,3
ZrO ₂	0,1	-
Cr ₂ O ₃	-	0,1
ППП*	13,5	14,3

*ППП – потери при прокаливании

тонитовых глин, тогда его содержание может достигать 2–3 мас.% [22]. Fe является породообразующим оксидом для многих минералов и его содержание в бентонитах варьируется значительно, от 0 до 15 мас.% в расчёте на Fe_2O_3 . Бентонит месторождения «Кайбальское-2» может считаться богатым железом [23].

Минералогический состав глин

Количественное определение минералогического состава выполнялось методом порошковой рентгеновской дифракции с полнопрофильным анализом по методу Ритвельда, который считается наиболее корректным методологическим подходом [24]. Для анализа использовано программное обеспечение «Profex» [20].

На дифрактограммах (рис. 2) присутствуют характерные анизотропно уширенные рефлексы монтмориллонита, интенсивные рефлексы кварца и отдельный рефлекс, характерный для каолина. Иллит, полевые шпаты и анатаз обнаружены в ходе выполнения полнопрофильного анализа. Наличие кальцита подтверждено реакцией с соляной кислотой. Минералогический состав бентонитовых глин приведён в табл. 2. Полученные результаты уточнения по методу Ритвельда имеют хорошее согласие с экспериментальными данными.

Базальный рефлекс монтмориллонита d_{001} имеет межплоскостное расстояние 14,44 и 14,12 Å для образцов месторождений «10-й Хутор» и «Кайбальское-2» соответственно. Это можно интерпретировать как почти полное обменное заселение двухвалентными катионами (Ca^{2+} , Mg^{2+}) и однородные состояния гидратации этих катионов [3]. При этом можно предположить преимущественное содержание Mg^{2+} , так как в обоих случаях наблюдается смещение межплоскостного расстояния ближе к 14 Å.

В целом данный состав хорошо описывает результаты элементного анализа (табл. 1), за исключением большого содержания Fe в образцах, особенно для месторождения «Кайбальское-2». Фаз, имеющих высокое содержание железа, не обнаружено. Однако железо (Fe) может быть связано с обнаруженными фазами в качестве изоморфного заместителя, в первую очередь

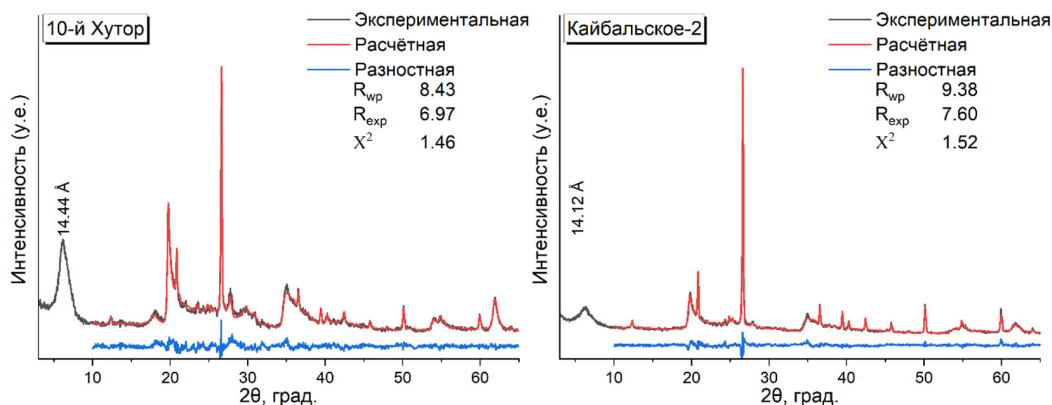


Рис. 2. Экспериментальные, расчётные и разностные дифрактограммы бентонитовых глин, коэффициенты качества подгонки по методу Ритвельда

Fig. 2. Experimental, calculated and difference diffraction patterns of bentonite clays and Rietveld fitting quality factors

Таблица 2. Минералогический состав бентонитовых глин

Table 2. Mineralogical composition of bentonite clays

Компонент	«10-й Хутор»		«Кайбальское-2»	
	Доля, мас.%	ОСО*	Доля, мас.%	ОСО*
Монтмориллонит	69,8	0,6	52,3	0,8
Кварц	10,9	0,3	26,4	0,4
Каолин	1,6	0,2	9,5	0,5
Иллит	7,1	0,4	7,4	0,4
Анортит	6,9	0,5	3,3	0,3
Ортоклаз	2,6	0,2	-	-
Анатаз	0,7	0,1	1,1	0,1
Кальцит	0,5	0,1	-	-

*ОСО – ожидаемое стандартное отклонение

Таблица 3. Уточнённый элементный состав структурной модели монтмориллонита

Table 3. Refined elemental composition of the structural model of montmorillonite

Элемент	Доля в структурной модели монтмориллонита, мас.%	
	«10-й Хутор»	«Кайбальское-2»
O	55,07	54,26
Si	26,17	26,44
Al	13,05	12,34
Mg	1,21	1,22
Ca	3,08	2,53
Fe	1,43	3,21

в монтмориллоните [25]. Для проверки этой гипотезы, а также для наилучшего результата полнопрофильного анализа дифракционных данных выполнялось уточнение элементного состава фаз. Составы монтмориллонита, позволяющие получить наилучшее согласие экспериментальных и расчётных дифрактограмм, приведены в табл. 3. Структурные модели более чем в 2 раза различаются содержанием железа, подтверждая различия минерала монтмориллонита разных месторождений.

Термогравиметрический анализ

ТГ-ДСК-ДТГ кривые образцов бентонитовой глины месторождений «10-й Хутор» и «Кайбальское-2» представлены на рис. 3.

Для образца бентонита месторождения «10-й Хутор» на кривых термогравиметрического анализа наблюдаются два слаборазрешённых эндотермических пика при 115 и 162 °С с потерями массы 2,62 и 1,52 %, которые соответствуют десорбции межслоевой воды. То есть в межслоевом пространстве глинистых минералов имеются два молекулярных слоя воды. Из-за большего ионного потенциала ионов Са и Mg, по сравнению с Na, координационная вода покидает

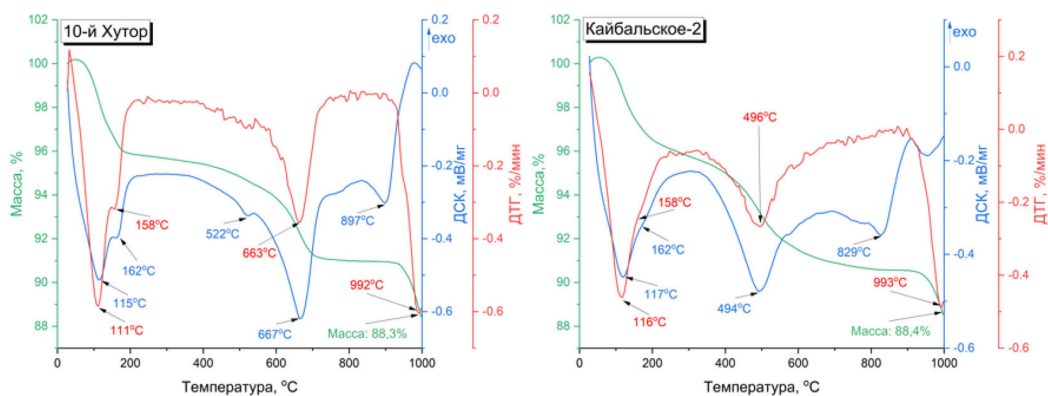


Рис. 3. Термогравиметрические кривые бентонитовой глины «10-й Хутор» и «Кайбальское-2»

Fig. 3. Thermogravimetric curves of bentonite clay “10th Khutor” and “Kaibalskoe-2”

межслоевое пространство монтмориллонита при более высоких температурах, когда обменные катионы в межслое являются двухвалентными [26, 27].

Небольшой эндотермический пик при 522 °С может свидетельствовать о присутствии слюд или гидрослюд (иллита, мусковита). Эндотермический пик при 667 °С с потерей массы 4,85 % связан с дегидроксилированием компонентов бентонита, в первую очередь монтмориллонита [28]. Эндотермический пик при 897 °С без изменения массы может быть отнесён к окончательному разрушению кристаллической структуры ангидрида монтмориллонита с образованием аморфного продукта. Потеря 2,66 % массы при температурах выше 950 °С связана с дальнейшим разрушением минералов [28]. Остаточная масса после нагрева до 1000 °С составила 88,30 %.

Образец бентонита с месторождения «Кайбальское-2» на кривых термогравиметрического анализа имеет эндотермичный пик при 117 °С с вероятным наличием неразрешённого спутанного пика при 162 °С, которые соответствуют потерям массы 2,65 и 1,46 % соответственно. С одной стороны, такая форма пика может свидетельствовать о наличии только 1 слоя адсорбированной воды, но асимметрия кривых ДСК и ДТГ позволяет предположить наличие 2 слоёв адсорбированной воды, т.е. преобладание двухвалентных катионов в межслоевом пространстве, а сильная сглаженность плеча указывает на меньшее содержание в образце смектита. Основной эндотермичный пик смещается к 494 °С, хотя в образце «10-й Хутор» его максимум приходится на 667 °С. Согласно данным рентгенофлуоресцентного спектрального анализа содержание железа в данном образце значительно больше. Известно, что изоморфное замещение Al и Mg на Fe в кристаллической решётке монтмориллонита приводит к снижению его термической стабильности и, следовательно, к смещению пиков на ДСК и ДТГ кривых [29]. Кроме того, эндотермическое событие при 829 °С, соответствующее аморфизации ангидрида монтмориллонита, смещено в сторону более низких температур. Остаточная масса после нагрева до 1000 °С – 88,43 %.

*Катионообменная ёмкость (КОЕ)**и состав обменного комплекса природных глин*

Величина емкости катионного обмена (суммарная концентрация обменных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+}) природных бентонитовых глин составляет 29,3 и 27,0 мг*экв/100 г глины для образцов с месторождений «10-й Хутор» и «Кайбальское-2» соответственно. На Mg^{2+} приходится 59 % катионов обменного комплекса в случае «10-й Хутор» и 65 % – «Кайбальское-2», что хорошо согласуется с дифракционными данными.

Некоторые из выявленных методом порошковой дифракции минералов способны к ионному обмену. Незначительная КОЕ и адсорбционная ёмкость характерны для полевых шпатов, каолинита и иллита. С учётом того что способность других минералов, в сравнении с монтмориллонитом, к ионному обмену незначительна, КОЕ бентонитовых глин преимущественно определяется КОЕ монтмориллонита. В образце бентонита «10-й Хутор» массовая доля монтмориллонита больше, чем в образце «Кайбальское-2» (69,8 % и 52,3 % соответственно). Так, величина КОЕ монтмориллонита образца «10-й Хутор» приблизительно 42 мг*экв на 100 грамм, а монтмориллонита «Кайбальское-2» заметно выше – 52 мг*экв на 100 грамм. Согласно вышележащим результатам изоморфное замещение железом приводит к увеличению заряда слоя монтмориллонита и повышению КОЕ.

Заключение

Таким образом, сравнительное исследование образцов бентонитовых глин с промышленно значимых месторождений Республики Хакасия «10-й Хутор» и «Кайбальское-2» набором физико-химических методов позволило сделать следующие заключения. Основными отличиями глин являются содержание монтмориллонита (68,9 и 52,3 %), состав и содержание примесных минералов, структурные и химические особенности монтмориллонита. Монтмориллонит месторождения «Кайбальское-2» имеет большую степень изоморфного замещения железом в сетках октаэдров, что приводит к большей ёмкости катионного обмена (до 52 мг*экв на 100 грамм минерала), низкой термической устойчивости. Данные отличия влияют на технологические свойства и должны учитываться при рассмотрении сфер применения бентонита.

Хотя глина месторождения «Кайбальское-2» имеет низкое содержание монтмориллонита, но применение известных методов очистки и обогащения [30] может позволить получить из неё высокоценное минеральное сырьё, особенно для металлургической и литейной промышленности.

Список литературы / References

- [1] Gilg H. A., Kaufhold S. and Ufer K. *Smectite and bentonite terminology, classification, and genesis*. Hannover, Germany: Geologisches Jahrbuch Reih., 2002. 400.
- [2] Christidis G. E. and Huff W. D. Geological aspects and genesis of bentonites. *Elements* 2009. 5(2), 93–98.
- [3] Bergaya F. and Lagaly G. *Handbook of clay science. Second edition*. Oxford: Elsevier, 2013.
- [4] Дриц В. А. и Коссовская А. Г. *Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования*. М.: Наука, 1990. 214. [Drits V. A. and Kossovskaya A. G., *Clay minerals: smectites, mixed-layer formations*. Moscow: Nauka, 1990. 214 (In Russ.)]

[5] Belousov P.E., Krupskaya V.V. Bentonite clays of Russia and neighboring countries. *Geosursy = Georesources* 2019. 21(3), 79–90.

[6] Minakov A.V., Mikhienkova E.I., Matveev A.V., Neverov A.L. Experimental study of antifriction properties of drilling fluids with nanoparticles. *Journal of Friction and Wear* 2019. 40(5), 545–552.

[7] Неверов А. Л., Гусев А. В., Минеев А. В., Рожков В. П. Буровые растворы с низким содержанием твердой фазы для бурения комплексами ССК на основе бентонитов Таганского месторождения. *Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии* 2013. 6(1), 95–106. [Neverov A. L., Gusev A. V., Mineev A. V., Rozhkov V. P. Drilling fluids with a low solid phase content for drilling with SSK complexes based on bentonites of the Taganskoe deposit. *Journal of the Siberian Federal University. Engineering and Technologies* 2013. 6(1), 95–106. (In Russ.)]

[8] Ecer Ü., Yılmaz S., Sahan T. Highly efficient Cd(II) adsorption using mercapto-modified bentonite as a novel adsorbent: an experimental design application based on response surface methodology for optimization. *Water Science and Technology* 2018. 78(6), 1348–1360.

[9] Рахмонов О. К. и Мамадалиева С. В. Результаты экспериментальных испытаний технологий производства механо-химических и кислотнo-активируемых адсорбентов для очистки парафинов и церезинов. *Universum: технические науки* 2021, 6–3(87), 102–104. [Rakhmonov O. K. and Mamadalieva S. V. Results of experimental testing of technologies for the production of mechanochemical and acid-activated adsorbents for the purification of paraffins and ceresins. *Universum: Engineering Sciences* 2021, 6–3(87), 102–104. (In Russ.)]

[10] Нифталиев С. И., Козадерова О. А., Ким К. Б., Белоусов П. Е., Тимкова А. В., Головков И. А. Получение бентонит-модифицированных биполярных ионообменных мембран и изучение их электрохимических характеристик. *Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий* 2021, 83(3), 216–225. [Niftaliev S. I., Kozaderova O. A., Kim K. B., Belousov P. E., Timkova A. V., Golovkov I. A. Obtaining bentonite-modified bipolar ion-exchange membranes and study of their electrochemical characteristics. *Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET]* 2021, 83(3). 216–225 (In Russ.)]

[11] Карлов А. Г., Дзагуров Б. А. Применение бентонитовой подкормки молодняку крупного рогатого скота на откорме в качестве энтеросорбента по отношению к тяжелым металлам. *Известия Горского государственного аграрного университета* 2021. 58, 110–116. [Karlov A. G., Dzagurov B. A. The use of bentonite top dressing for young fattening cattle as an enterosorbent in relation to heavy metals. *Proceedings of the Gorsky State Agrarian University* 2021. 58, 110–116. (In Russ.)]

[12] Memon, S. A. Utilization of Pakistani bentonite as partial replacement of cement in concrete. *Construction and building materials* 2012. 30, 237–242.

[13] Bergen S. L., Zembereki L., Nair S. D. A review of conventional and alternative cementitious materials for geothermal wells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2022. 161, 112347.

[14] Крупская В. В., Бирюков Д. В., Белоусов П. Е. Применение природных глинистых материалов в рамках работ по повышению уровня ядерной и радиационной безопасности объектов ядерного наследия. *Радиоактивные отходы* 2018. 2(3). 30–43. [Krupskaya V. V., Biryukov D. V., Belousov P. E. The use of natural clay materials in the framework of work to improve the level of nuclear and radiation safety of nuclear legacy facilities. *Radioactivewaste* 2018. 2(3), 30–43. (In Russ.)]

[15] Федоров Н. Методические аспекты определения свойств бентонитовых формовочных глин. *Литьё и металлургия* 2014, 77(4), 19–23. [Fedorov N. Methodological aspects of determining the properties of bentonite molding clays. *Casting and metallurgy* 2014, 77(4), 19–23. (In Russ.)]

[16] Гуска Р. В., Голубков В. А., Ворожцов Е. П. Обогащение природной бентонитовой глины однозарядными катионами. *Международный журнал гуманитарных и естественных наук* 2020, (1–1), 201–204. [Guska R. V., Golubkov V. A., Vorozhtsov E. P. Enrichment of natural bentonite clay with singly charged cations. *International Journal of Humanities and Natural Sciences* 2020, (1–1), 201–204. (In Russ.)]

[17] Беспалова М. А., Ворожцов Е. П., Бортников С. В. Изменение технологических характеристик бентонитовых глин месторождений Республики Хакасия при активации их карбонатом натрия. *Modern Science* 2022, 1(1), 26–30. [Bespalova M. A., Vorozhtsov E. P., Bortnikov S. V. Changes in the technological characteristics of bentonite clay deposits of the Republic of Khakassia when activated with sodium carbonate. *Modern Science* 2022, 1(1), 26–30. (In Russ.)]

[18] Güven N. *Molecular aspects of clay-water interactions*. Colorado: SEG. 1992. 180.

[19] Belousov P. E., Krupskaya V. V., Zakusin S. V., Zhigarev V. V. Bentonite clays from 10th Khutordeposit: features of genesis, composition and adsorption properties. *RUDN Journal of Engineering Researches* 2017, 18(1), 135–143.

[20] Doebelin N., Kleeberg R. Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *Journal of applied crystallography* 2015, 48(5), 1573–1580.

[21] Ufer K. Description of X-ray powder pattern of turbostratically disordered layer structures with a Rietveld compatible approach. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* 2004, 219(9), 519–527.

[22] Белоусов П., Бочарникова Ю. И., Боева Н. М. Аналитические методы диагностики минерального состава бентонитовых глин. *Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Инженерные исследования* 2015. (4), 94–101. [Belousov P., Bocharnikova Yu. I., Boeva N. M. Analytical methods for diagnosing the mineral composition of bentonite clays. *Bulletin of the RUDN. Series: Engineering Research* 2015. (4), 94–101. (In Russ.)]

[23] Fontaine F. Characterization and origin of two Fe-rich bentonites from Westerwald (Germany). *Applied Clay Science* 2020, 187, 105444.

[24] Belousov P. E., Pokidko B. V., Zakusin S. V., Krupskaya V. V. Quantitative methods for quantification of montmorillonite content in bentonite clays. *Georesources* 2022, 22(3), 38–47.

[25] Krupskaya V. The influence of acid modification on the structure of montmorillonites and surface properties of bentonites. *Applied Clay Science* 2019, 172, 1–10.

[26] Zhang Y., Liu Q., Zhang Y. Thermal behavior analysis of two bentonite samples selected from China. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2015, 121(3), 1287–1295.

[27] Földvári M. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*. Budapest: Geological Institute of Hungary, 2011. 180.

[28] Sakizci M. Spectroscopic and thermal studies of bentonites from Ünye, Turkey. *Journal of Molecular Structure* 2010, 969 (1–3), 187–191.

[29] Горюшкин В. Технологические свойства бентонитов палеоцена воронежской антеклизы и возможности их изменения. *Вестник Воронежского университета. Геология* 2005. (1),

166–177. [Goryushkin V. Technological properties of Paleocene bentonites of the Voronezh antecline and the possibility of their change. *Bulletin of the Voronezh University. Geology* 2005. (1), 166–177. (In Russ.)]

[30] Ciftci H. *An introduction to montmorillonite purification, in Montmorillonite Clay*. Intech Open. 2021. 40.