

УДК 552.08:544.723:628.316

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИСХОДНЫХ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ШУНГИТОВЫХ ПОРОД РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

© 2023 г. В. В. Ковалевский¹*, И. В. Кочнева¹, В. С. Рожкова¹

¹Институт геологии – обособленное подразделение ФИЦ “Карельский научный центр Российской академии наук”, ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия

*e-mail: kovalevs@krc.karelia.ru

Поступила в редакцию 09.02.2023 г.

После доработки 20.04.2023 г.

Принята к публикации 21.04.2023 г.

Изучены шунгитовые породы натриевого и калиевого типов, подвергнутые кислотной, щелочной и термической модификациям. Исследованы процессы выщелачивания химических элементов из шунгитовых пород, а также сорбция красителей (метиленового синего и метанилового желтого) и тяжелых металлов (Ni, Cu, Zn) из модельных растворов. Показано, что сорбционная активность шунгитовых пород может быть увеличена, а степень выщелачивания нежелательных химических элементов уменьшена разными способами для пород различного генезиса, в частности, для шунгитовой породы натриевого типа путем щелочной, а шунгитовой породы калиевого типа путем кислотной и термической обработок.

Ключевые слова: шунгитовая порода, модификация, адсорбция, тяжелые металлы

DOI: 10.31857/S0002337X23070096, **EDN:** PVPXDF

ВВЕДЕНИЕ

Шунгитовые породы (ШП) – древние углеродсодержащие породы палеопротерозойского возраста (около 2 млрд лет), содержащие углеродистое вещество – шунгит (от менее 1 до 99%) и разнообразные минералы (кремнистые, алюмосиликатные, карбонатные, сульфидные). Понятие “шунгитовая порода” или обобщенное “шунгит” охватывает широкий класс ШП с различным содержанием макроэлементов, определяющих состав породообразующих минералов (Si, Ti, Al, Fe, Mn, Ca, Mg, Na, K), и микроэлементов, связанных с сульфидами и акцессорными минералами (S, As, V, Co, Ni, Cr, Cu, Zn, Mo, Ge, B, Sr, Li, Pb и др.) [1], а также входящих в углеродистое вещество в виде наноразмерных кластеров [2]. В зависимости от содержания, свойств и распределения шунгита и минеральных компонентов изменяются свойства и направления их наиболее эффективного практического использования [3].

В последнее время все больше привлекает внимание возможность использования ШП в направлениях, связанных с их сорбционными свойствами: водоподготовкой [4], получением эффективных сорбентов микотоксинов [5], внесении в почву для повышения устойчивости растений к засухе [6] и др. Шунгит как сорбент обладает рядом положительных характеристик: высокой механической прочностью и низким истиранием;

высокой фильтрующей способностью; способностью сорбировать как органические (нефтепродукты, бензол, фенол, пестициды и др.), так и минеральные (железо, марганец, фосфор, мышьяк) компоненты [7]. Отмечается, что органические примеси, растворенные в воде, под действием ШП окисляются до более простых веществ, а не удаляются из воды только путем сорбции, т.е. шунгитовый сорбент обладает окислительно-каталитической активностью по отношению к органическим примесям [8]. В целом, ШП проявляют способность сорбировать как неорганические катионы, так и анионы. Органические кислоты сорбируются значительно лучше неорганических, а при прочих равных условиях избирательно сорбируются ароматические кислоты. При этом катионообменная функция доминирует в щелочных, а анионообменная – в подкисленных растворах [9]. Разнообразие состава и свойств ШП приводит не только к различному катионному составу водных вытяжек, но также и к изменению анионного состава, включающего сульфаты, хлориды и нитраты [10].

Многофункциональность и каталитические свойства ШП определяются тем, что они являются природными углерод-минеральными композициями, содержащими широкий спектр химических элементов, в т. ч. каталитически активных. При этом повышенные концентрации, напри-

мер, тяжелых металлов, могут быть как нежелательными в ряде процессов, в частности, в водоподготовке [4] и использовании в виде кормовых добавок [5], так и полезными в качестве микроэлементов при внесении в почву [6] или катализаторов при получении новых наноразмерных материалов из ШП [11]. Для конкретного направления практического использования требуется выбор ШП исходя из ее состава, строения и физико-химических свойств. Например, применение ШП с высокой степенью выщелачивания ряда элементов будет приводить к увеличению их концентрации в растворах до значений, превышающих ПДК, и ограничивать использование ШП в качестве кормовой добавки в сельском хозяйстве или водоочистке. Напротив, при надлежащем выборе отмечается соответствие ШП экологическим нормам России и Финляндии в водоочистке при высокой сорбционной активности по отношению к катионным и анионным комплексам [4].

Эффективное использование ШП предполагает удаление нежелательных примесей, в т.ч. тяжелых металлов, путем предварительной обработки, выбор которой зависит от особенностей минералов и углеродистого вещества, в которых они содержатся. В частности, результативными методами удаления железа и серы из ШП являются флотация, магнитная сепарация, термическая обработка и химическое выщелачивание [12]. Также показано, что выщелачивание химических элементов зависит от типа ШП и увеличивается при понижении величины рН, однако прямая связь между их массовым содержанием в исходной породе и концентрацией в контактирующем растворе, как правило, не прослеживается [10]. При этом в водных средах, содержащих тяжелые металлы, наблюдается и обратный процесс, который определяется сорбционной активностью ШП и используется, например, в водоподготовке. В частности, показано, что ШП имеют высокую адсорбционную способность по отношению к катионам железа(III) по сравнению с другими углеродными сорбентами [13], а также обладают сорбционными и восстановительными свойствами при очистке воды от хрома [14].

Цель работы – изучение влияния химической и термической обработки ШП различного типа на сорбционные свойства, в т.ч. на эффективность очистки растворов от тяжелых металлов (никеля, меди, цинка).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для сравнительного исследования выбраны два основных типа ШП с примерно одинаковым содержанием углерода, относящиеся ко второму (участок Лебещина – *ShR2L*) и шестому (участок Максово – *ShR6M*) шунгитоносным горизонтам, характеризующиеся различным временем обра-

зования и *P–T*-условиями [3], а также разными химическим и минералогическим составом (табл. 1). Важное различие для выбранных пород наблюдается в соотношении щелочных и щелочноземельных металлов с преобладающим содержанием Na, Mg и Ca для образца *ShR2L* и K для образца *ShR6M*, что позволяет условно определить их как натриевый и калиевый типы ШП. Существенно различается и минералогический состав образцов, в частности, по наличию кварца, алюмосиликатов и слюдистых минералов, а также пирита, который влияет на рН контактирующего раствора [10].

Для изучения сорбционной способности ШП и дальнейшего их модифицирования использовали порошок (фракция менее 0.1 мм) и крошку (1–2 мм), промытые дистиллированной водой и высушенные при температуре 60°C. Характеристики пористой структуры были определены на основании изотерм низкотемпературной (77 К) адсорбции азота порошков, снятых на приборе TriStar II 3020 V1.03 (V1.03), по которым рассчитывали удельную поверхность по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$), удельный объем пор (V_{tot}) и их средний диаметр (D_p) (табл. 2).

Термообработка (ТО) образцов проводилась в интервале температур 100–900°C в течение 30 мин: при 100 и 200°C в окислительной атмосфере, при 400, 500, 600, 800 и 900°C в восстановительной. Химическое модифицирование осуществлялось в 30%-ной соляной кислоте (здесь и далее реактивы Sigma Aldrich) и в 10%-ном растворе гидроксида натрия в течение 1 ч с дальнейшими отмыванием ШП дистиллированной водой до рН 5–6 и сушкой при температуре 60°C. Для оценки адсорбционной активности ШП по отношению к растворенным в воде красителям использовали адсорбцию метиленового синего (МС) и метанилового желтого (МЖ) из водных растворов по методике [15]. Водородный показатель (рН) определяли в водной вытяжке по ГОСТ 19728.18–2001.

Исследование сорбции тяжелых металлов ШП на примере ионов никеля, меди и цинка осуществлялось в модельном растворе солей соответствующих металлов: 6-водного нитрата никеля, 5-водного сульфата меди, 7-водного сульфата цинка. Расчетная исходная концентрация ионов никеля, меди и цинка составляла 0.06, 0.06 и 0.09 г/л соответственно. Исследование сорбции ионов из модельного раствора проводилось в статическом режиме. Для этого навеску ШП массой 3 г заливали модельным раствором солей объемом 30 мл и выдерживали в течение 96 ч, при этом раствор периодически (2–3 раза в день) перемешивали. Содержание элементов в растворе определяли на квадрупольном масс-спектрометре Thermo Scientific X-Series 2 ICP-MS (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) с ошибкой определения менее 13%. Степень извлечения меди, цинка и никеля вычисля-

лась в процентах от концентрации соответствующих ионов в исходном растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Модификация ШП вызывает изменение как интенсивности выщелачивания химических элементов водой, так и сорбции тяжелых металлов из водных растворов. Эти два процесса применительно к ШП имеют различную природу. Выщелачивание связано в основном с гидролизом минеральных компонентов, а удаление тяжелых металлов – с сорбционной активностью поверхности углеродной составляющей ШП, причем оба процесса зависят от пористости. Характеристики пористой структуры определяются, как правило, на порошковом материале, а в качестве фильтрующего агента используется материал более крупной фракции, для которого пропускная способность увеличивается при увеличении размера частиц. Несмотря на то что такой материал имеет меньшую удельную поверхность, он может более длительное время проявлять свои сорбционные свойства при удалении относительно невысоких концентраций загрязнителя. Например, для ШП показано, что кинетика сорбции зависит от размера частиц: на мелкодисперсном порошке (<0.045 мм) равновесие достигается за сутки контакта, а для крошки (1–3 мм) – от нескольких недель до нескольких месяцев [16]. Поэтому было проведено сравнительное исследование сорбции красителей на порошке и крошке шунгитовых пород. Показано, что адсорбция как катионных (МС), так и анионных (МЖ) комплексов существенно уменьшается при переходе от порошка к крошке (табл. 3): для ШП *ShR2L* в 10 раз для МС и в 40 раз для МЖ, а для ШП *ShR6M* в 12 и 38 раз соответственно. При этом соотношение величин адсорбции порошка и крошки для различных красителей примерно сохраняется независимо от типа ШП.

Для оценки влияния модификации на адсорбционные свойства ШП проведены эксперименты по адсорбции анионного и катионного красителей. Адсорбция красителей МС и МЖ существенно различается для исходных и модифицированных ШП обоих типов. В исходном состоянии крошка ШП *ShR2L* характеризуется намного большей адсорбцией МС по сравнению с МЖ (отношение адсорбции МС к МЖ ~15) в отличие от крошки ШП *ShR6M* (соответственно ~2). Химическая модификация с помощью кислоты фактически не влияет на адсорбцию красителей для ШП *ShR2L*, а для ШП *ShR6M* адсорбция МС уменьшается при полном исчезновении адсорбции МЖ. При химической модификации с помощью щелочи наблюдается обратная картина по отношению к адсорбции МЖ. Для ШП *ShR2L* адсорбция МЖ фактически не наблюдается при исходном уровне адсорбции МС, а для ШП *ShR6M* адсорбция обо-

Таблица 1. Химический и минералогический составы ШП различного генезиса по результатам рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов (ошибка не более 0.3 и 1.6% соответственно)

Компонент	Химический состав	
	<i>ShR2L</i>	<i>ShR6M</i>
SiO ₂	26.9	39.6
TiO ₂	0.48	0.3
Al ₂ O ₃	6.2	4.2
Fe ₂ O ₃	8.2	2.4
MnO	0.14	0.01
MgO	6.97	0.5
CaO	2.8	0.2
Na ₂ O	1.7	0.01
K ₂ O	0.25	1.1
ппп*	46	51.5
P ₂ O ₅	0.02	0.06
S	0.11	0.01
C**	44	48
Минерал	Минералогический состав	
Углерод – С	44	48
Кварц		36
Мусковит		12
Пирит		3
Актинолит	20	
Альбит	28	
Хлорит	6	
Акцессорные минералы***	2	1

* Потери при прокаливании (1000°C, 30 мин).

** Количество углерода определено по данным термического анализа.

*** Акцессорные минералы, присутствующие в ШП по результатам минералогического анализа: сфалерит, халькопирит, сидерит, кальцит, доломит, апатит, гранат, тальк, анатаз, пироксен, роговая обманка, эпидот, биотит, циркон, сфен, рутил, галенит, виоларит, миллерит, гетит, роскоэлит, парагонит, монацит и др.

их красителей не изменяется в существенной степени. Термическая модификация также оказывает влияние на адсорбцию МС и МЖ. Для ШП *ShR2L* адсорбция МС незначительно увеличивается до температуры 400°C, а затем при 500, 600, 800 и 900°C постепенно уменьшается. Для МЖ максимальная адсорбция выявлена для образца, термообработанного при температуре 500°C, при меньшей и большей температурах адсорбция МС меньше.

Таблица 2. Параметры пористой структуры ШП различного генезиса (погрешность не более 7%)

ШП	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{tot}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_p, \text{ нм}$
<i>ShR2L</i> (порошок)	15.8	0.027	5.4
<i>ShR6M</i> (порошок)	2.7	0.01	8.7

Таблица 3. Физико-химические характеристики образцов ШП различного генезиса в виде порошка и крошки

Образец		Адсорбция, мг/г		рН
		МС	МЖ	
<i>ShR2L</i>	Порошок	26.3	6.7	5.9
	Крошка	2.75	0.17	5.9
<i>ShR6M</i>	Порошок	6.4	9	3.4
	Крошка	0.53	0.24	4.7

Для ШП *ShR6M* адсорбция МС максимальна в случае ТО при 500°C, а адсорбция МЖ – при 800°C.

В общем случае сорбционные свойства углеродных сорбентов определяются пористостью и химическим состоянием поверхности, зависящим в значительной степени от концентрации кислородсодержащих функциональных групп основного и кислотного характера. ТО ШП в окислительной атмосфере приводит к изменению количества кислородсодержащих групп, а именно, к увеличению их содержания при обработке до 500°C и уменьшению при более высокой температуре [17].

При взаимодействии ШП с модельным раствором солей изменяются показатель рН, а также количество и соотношение центров различной природы с различной кислотной силой на поверхности ШП (табл. 4). Чем ниже показатель рН, тем больше кислотных групп на поверхности и, соответственно, выше сорбция основного красителя (МС). Такая зависимость хорошо прослеживается для термообработанной ШП *ShR2L* (табл. 3, рис. 1); например, при температурах 400 и 500°C сорбция основного красителя максимальна, а рН минимален. В случае ШП *ShR6M* на значения рН влияют в первую очередь процессы гидролиза сульфидов, в результате которых образуется серная кислота. И только при прокаливании шунгита в интервале 300–600°C, когда практически полностью удаляются тиосоединения и сопутствующая сера [18], наблюдается такая же зависимость, как и для ШП *ShR2L*. Для последующего исследования сорбции тяжелых металлов были выбраны образцы ШП, модифицированные кислотой и щелочью, а также термообработанные при 400, 500 и 800°C.

Разнообразие ШП вызывает различие в интенсивности выщелачивания химических элементов, что может приводить в конечном результате к повышенным концентрациям некоторых элементов, в т.ч. токсически опасных металлов (Ni, Cu, Fe, Cd, Pb) [10]. Следует отметить, что для ШП, содержащей значимые количества пирита (табл. 1), при переходе от порошка к крошке существенно повышается рН воды, что в свою очередь уменьшает выщелачивание химических элементов [10].

Таблица 4. Выщелачивание некоторых тяжелых и токсически опасных химических элементов из ШП при модификации кислотой, щелочью и термической обработке

Химический элемент и рН	ШП	Содержание химических элементов в растворах (мкг/л) и рН					
		исходное	кислота	щелочь	ТО 400°C	ТО 500°C	ТО 800°C
Cr	<i>ShR6M</i>	7.99	4.96	0.57	3.04	2.06	0.06
	<i>ShR2L</i>	1.53	17.36	1.18	5.42	4.03	0.18
Co	<i>ShR6M</i>	60.2	26.79	53.5	66.1	65.1	33.3
	<i>ShR2L</i>	31.46	18.39	0.73	20.07	18.02	13.16
As	<i>ShR6M</i>	22.84	22.88	0.56	16.54	7.73	0.34
	<i>ShR2L</i>	1.37	1.35	0.39	2.17	9.60	4.14
Cd	<i>ShR6M</i>	11.2	4.94	10.85	10.97	12.97	4.55
	<i>ShR2L</i>	6.01	9.06	0.25	6.86	6.14	2.13
Pb	<i>ShR6M</i>	34.43	28.6	32.63	7.6	34.91	0.42
	<i>ShR2L</i>	1.78	3.18	0.45	1.53	1.63	1.12
рН	<i>ShR6M</i>	3.36	3.24	3.88	3.8	3.82	4.83
	<i>ShR2L</i>	4.23	3.51	6.32	3.72	3.87	4.66

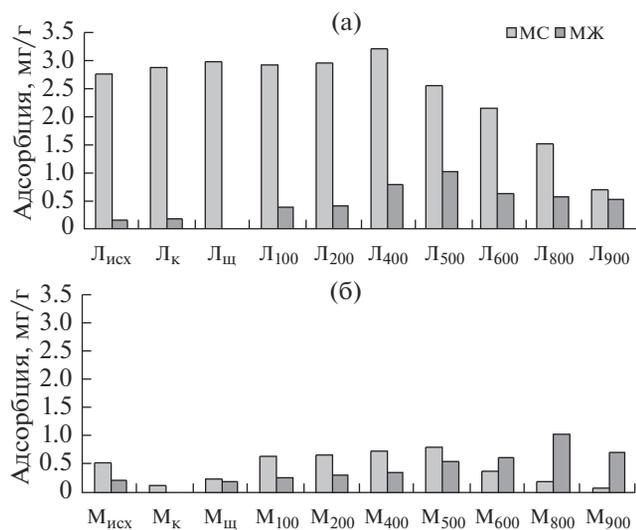


Рис. 1. Адсорбция красителей МС и МЖ шунгитовыми породами *ShR2L* – Л (а) и *ShR6M* – М (б) в исходном состоянии (исх) и после кислотной (к), щелочной (щ) и термической обработок.

Способ модификации по-разному влияет на процессы взаимодействия исследованных пород с водой. Выщелачивание большинства элементов уменьшается в случае ТО при 800°C в обеих породах, а также при кислотной обработке для породы *ShR6M* и щелочной для породы *ShR2L*.

Адсорбция ионов тяжелых металлов из модельных растворов существенно зависит от типа используемой ШП и вида модификации. Наибольшее возрастание адсорбционной активности по отношению ко всем анализируемым металлам наблюдается для ШП *ShR2L* при обработке щелочью, а для ШП *ShR6M* после обработки кислотой (рис. 2а). ТО в общем не вызывает увеличения сорбционной активности ШП по отношению к выбранным тяжелым металлам за исключением ТО ШП *ShR6M* при 800°C и только по отношению к меди (рис. 2б). Повышение сорбции красителей ШП при ТО может быть связано с увеличением количества карбоксильных, карбонильных и фенольных функциональных групп до 400–500°C и их уменьшением при более высоких температурах, как это наблюдается на поверхности активных углей [19]. Изменение сорбции тяжелых металлов ШП связано с ионным обменом: в области высоких рН преобладает катионный обмен, а в области кислых растворов – анионный [9]. Таким образом, для эффективного удаления тяжелых металлов и увеличения их сорбции необходимо изменять химическое состояние поверхности, используя для ШП типа *ShR6M* кислотную и термическую, а для пород типа *ShR2L* щелочную и термическую обработки.

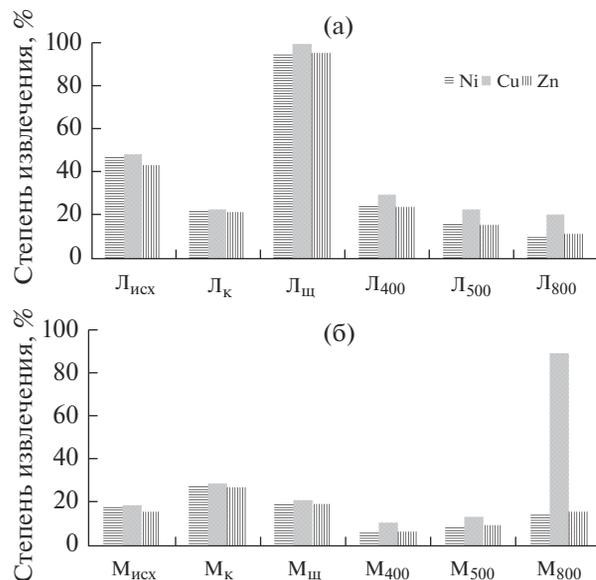


Рис. 2. Степень извлечения тяжелых металлов ШП *ShR2L* – Л (а) и *ShR6M* – М (б) в исходном состоянии (исх) и после кислотной (к), щелочной (щ) и термической обработок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что ШП различного типа отличаются элементным и минералогическим составами, а также параметрами пористой структуры, что влияет на выщелачивание и сорбционные свойства исходных и модифицированных ШП. Установлено, что уменьшение размера частиц материала от 1–2 до менее 0.1 мм приводит к увеличению сорбции катионов примерно в 10, а анионов в 40 раз (по красителям). По сорбции красителей определено, что обработка кислотой и щелочью по-разному влияет на сорбционную активность ШП, а ТО при 400, 500 и 800°C является наиболее эффективной. Адсорбция тяжелых металлов существенно зависит от типа используемой ШП и вида модификации. Щелочная обработка увеличивает сорбцию тяжелых металлов породой *ShR2L* более чем на 100%, а кислотная – породой *ShR6M* на 50%. ТО в целом не увеличивает сорбцию тяжелых металлов за исключением ТО при 800°C, которая вызывает рост сорбции меди ШП *ShR6M* более чем в 3 раза. Таким образом, сорбционная активность ШП может быть увеличена, а степень выщелачивания нежелательных химических элементов уменьшена разными способами для пород различного генезиса, в частности, для ШП типа *ShR2L* путем щелочной обработки, а ШП типа *ShR6M* путем кислотной и термообработки.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены в рамках государственного задания Института геологии Карельского научного центра РАН по НИР ГР № 1022040400163-5 с использованием оборудования ЦКП КарНЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кондрашова Н.И., Медведев П.В.* Влияние микроэлементного состава углеродсодержащих пород на возможность их использования в водоочистке (на примере шунгитов из Онежской палеопротерозойской структуры Карелии) // Изв. Томского политех. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 9. С. 43–53.
<https://doi.org/10.18799/24131830/2021/9/3352>
2. *Moshnikov I.A., Kovalevski V.V.* Electrophysical Properties of Shungites at Low Temperatures // *Nanosyst.: Phys. Chem. Math.* 2016. V. 7. P. 214–219.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2016-7-1-214-219>
3. *Дейнес Ю.Е., Ковалевский В.В., Кочнева И.В., Мошников И.А., Рожкова В.С.* Физико-химические свойства шунгитовых пород различных стратиграфических уровней заонежской свиты // Тр. КарНЦ РАН. 2020. № 2. Сер. Геология Докембрия. С. 84–89.
<https://doi.org/10.17076/geo1187>
4. *Kovalevski V.V., Reinikainen S., Reinikainen V., Rozhkova V., Sihvonen T.* Shungite Rocks of Varying Genesis in Innovative Water Treatment Technologies // Тр. КарНЦ РАН. 2020. № 6. С. 97–105.
<https://doi.org/10.17076/them1255>
5. *Вайсберг Л.А., Сафронов А.Н., Никонов И.Н., Зубков Д.Г.* Технологии вибрационной переработки отсевов шунгитовой породы для получения эффективного сорбента микотоксинов // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23. № 7. С. 10–14.
<https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-7-10-14>
6. *Kim T.Y., Lee S.-H., Ku H., Lee S.-Y.* Enhancement of Drought Tolerance in Cucumber Plants by Natural Carbon Materials // *Plants.* 2019. V. 8. № 11. P. 446–461.
<https://doi.org/10.3390/plants8110446>
7. *Калинин Ю.К., Калинин А.И., Скоробогатов Г.А.* Шунгиты Карелии – для новых стройматериалов, в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке и медицине. СПб.: УНЦХ СПбГУ, ВВМ, 2008. 219 с.
8. *Скоробогатов Г.А., Ашмарова Ю.А., Реброва А.Г.* Трансформация шунгитов в водной среде (pH от 1 до 12) // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 1. С. 121–127.
9. *Шалимов А.С., Ковалевский В.В., Обрезков О.Н., Ярославцев А.Б.* Сорбционные свойства шунгитов // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 4. С. 430–434.
10. *Рожкова В.С., Ковалевский В.В., Кочнева И.В., Лозовик П.А.* О возможности использования шунгитовых пород Карелии в водоподготовке // Горный журн. 2012. № 5. С. 64–67.
11. *Kovalevskii S.V., Moshnikov I.A., Kovalevski V.V.* Heat-treated Nano-structured Shungite Rocks and Electro-physical Properties Associated // *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* 2018. V. 9. № 4. P. 468–472.
<https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-4-468-472>
12. *Fujita T., Aoki T., Ponou J., Dodbiba G., He Ch., Wang K., Ning Sh., Chen H., Wei Y.* Removal of Impurities from Shungite via a Combination of Physical and Chemical Treatments // *Minerals.* 2021. V. 11. P. 245.
<https://doi.org/10.3390/min11030245>
13. *Алексеев А.И., Чуркина О.С., Голубев П.В.* Исследование химизма сорбции катионов железа(III) углеродсодержащими соединениями // Изв. Санкт-Петербургского гос. технол. Ин-та (Техн. ун-та). 2016. № 36 (62). С. 48–51.
14. *Щетинская О.С., Соболева О.А.* Очистка сточных вод от соединений хрома с помощью шунгита // Вестн. технол. ун-та. 2017. Т. 20. № 20. С. 128–132.
15. *Rozhkova V.S., Kovalevski V.V.* Determination of Adsorption of Cationic and Anionic Dyes onto Shungite by Raman Spectroscopy // *Spectroscopy.* 2019. V. 34 № 7. P. 45–54. URL: <http://www.spectroscopyonline.com/determination-adsorption-cationic-and-anionic-dyes-shungite-raman-spectroscopy>
16. *Андрющенко Н.Д., Сафонов А.В., Бабич Т.Л., Иванов П.В., Коневник Ю.В., Кондрашова А.А., Прошин И.М., Захарова Е.В.* Сорбционные характеристики материалов фильтрационного барьера в верхних водоносных горизонтах, загрязненных радионуклидами // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 4. С. 361–370.
17. *Рожкова Н.Н., Кочнева И.В., Рожкова В.С.* Модификация свойств дисперсного шунгитового углерода, используемого в перспективных углеродных материалах // Геолого-технологические исследования промышленных минералов Фенноскандии. Петрозаводск, 2003. С. 85–89.
18. *Ульянов А.В., Полунина И.А., Полунин К.Е., Буряк А.К.* Адсорбционные свойства тиосодержащего шунгита // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. № 5. С. 591–600.
<https://doi.org/10.1134/S0023291218050178>
19. *Максимов А.С., Юминова А.А., Фарберова Е.А., Тингаева Е.А.* Активные угли в процессе извлечения ионов лантана и тербия из водных растворов // Вестн. Пермского нац. исслед. политех. ун-та. Химическая технология и биотехнология. 2019. № 3. С. 5–17.
<https://doi.org/10.15593/2224-9400/2019.3.01>