

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ВЕРМИКУЛИТА

Е.С. Севергина, Н.Е. Гордина

Лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, Российская Федерация, 153000  
E-mail: katya.severgina@mail.ru, rnr86@ya.ru, prozorovda@mail.ru, gordinane@mail.ru

*В работе изучено влияние механохимических воздействий на поверхностные характеристики вермикулита. Рассмотрены вопросы морфологии поверхности. На основе данных дифференциального термического анализа предложен механизм фазовых и структурных превращений, протекающих при механохимической активации вермикулита. Определено, что в результате механохимического воздействия на слоистые структуры вермикулита протекают процессы, связанные с диспергированием, расслоением слюдяного пакета и дегидратацией, приводящей к формированию однослойных или двухслойных гидратных состояний. Количество гидратной воды в вермикулите изменяется в зависимости от количества подведенной энергии. В свою очередь от количества гидратных слоев в межплоскостном пространстве напрямую зависят сорбционные характеристики вермикулита. Наиболее значимый эффект от механохимической активации достигается при обработке вермикулита в течении 10 минут в роliko-кольцевой вибрмельнице и характеризуется нулевым гидратным состоянием минерала.*

**Ключевые слова:** механохимическая активация, вермикулит, дифференциальный термический анализ, удельная площадь поверхности

## THE EFFECT OF MECHANOCHEMICAL ACTIVATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE VERMICULITE SURFACE

E.S. Severgina, N.E. Gordina

Laboratory of Synthesis, Research and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for Hydrocarbon Processing, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Sheremetevsky Ave., 7, Russian Federation, 153000  
E-mail: katya.severgina@mail.ru, rnr86@ya.ru, prozorovda@mail.ru, gordinane@mail.ru

*The effect of mechanochemical treatment on the surface characteristics of vermiculite has been studied. The issues of surface morphology are considered. Based on the data from differential thermal analysis, a mechanism of phase and structural transformations occurring during mechanochemical activation of vermiculite is proposed. It is determined that as a result of the mechanochemical treatment on the layered structures of vermiculite, processes associated with dispersion, stratification of the mica package and dehydration occur, leading to the formation of single-layer or double-layer hydration states. The amount of water of hydration in vermiculite varies depending on the amount of energy supplied. In turn, the sorption characteristics of vermiculite directly depend on the number of hydrate layers in the interplanar spacing. The most significant effect of mechanochemical activation is achieved when processing vermiculite for 10 minutes in a roller-ring vibrating mill and is characterized by a zero hydration state of the mineral.*

**Keywords:** mechanochemical activation, vermiculite, differential thermal analysis, specific surface area

### Для цитирования:

Севергина Е.С., Гордина Н.Е. Влияние механохимической активации на структуру и свойства поверхности вермикулита. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2024. Т. LXVIII. № 3. С. 47–53. DOI: 10.6060/rcj.2024683.8.

**For citation:**

Severgina E.S., Gordina N.E. The effect of mechanochemical activation on the structure and properties of the vermiculite surface. *Ros. Khim. Zh.* 2024. V. 68. N 3. P. 47–53. DOI: 10.6060/rcj.2024683.8.

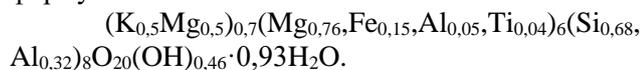
**ВВЕДЕНИЕ**

Метод механохимической активации (МХА) в последние годы получил довольно широкое развитие, основной объем исследований направлен на получение новых материалов [1–3]. С помощью современного инструментария можно контролировать свойства поверхности систем на стадии измельчения сыпучих порошков [4–6]. Перспективным материалом для использования в качестве сорбента является вермикулит, обладающий развитыми сорбционными свойствами, которые определяются его уникальной пакетной структурой [7]. Эффективное использование вермикулита возможно только при модифицировании его структуры, что приводит к расслоению слюдяного пакета. Для интенсификации твердофазных процессов успешно применяется механохимическая активация в мельницах с ударно-сдвиговым характером нагружения [6]. Подведенный к вермикулиту механическая энергия обеспечивает плотный контакт между частицами твердой фазы, приводя к взаимодействию между кристаллами, накоплению энергии, дефектов в кристаллической решетке материала и т. д. [3, 8]. С помощью такого воздействия можно добиться расслоения основной структуры, как на отдельные слои, так и на набор из пакетов нескольких слоев, свободно ориентированных и независимых в матрице растворителя [9, 10].

Исследования в области направленного синтеза новых адсорбционных систем для различных процессов, увеличение их реакционной способности посредством воздействий на реакционную массу, являются актуальными, т.к. способствуют не только варьированию состава получаемых образцов, приводя к изменениям гидратного состояния, но и управляют их структурой и текстурой, придавая требуемые функциональные свойства.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

В качестве сырьевого материала применялся вермикулит Ковдорского месторождения с размером зерен до 0,6 мм. Состав вермикулита можно изобразить следующей приблизительной формулой:



Исходный вермикулит подвергали механохимической активации в ролико-кольцевой вибромельнице VM–4 (Чехия) в течение 5 – 30 мин (частота колебаний – 930 мин<sup>-1</sup>, энергонапряженность – 0,878 кВт/кг) [11]. Из механохимически модифицированного вермикулита затворяли формовочную массу влажностью до 25 мас.%, затем полученную пасту экструдировали в экструдере поршневого типа в гранулы диаметром 3 мм, которые подвергались сушке в сушильном шкафу при температуре 110 – 120 °С до постоянной массы затем – термической обработке в интервале температур 400 – 900 °С в течение 2 – 4 ч.

Синхронно-термический анализ проводили на приборе STA 449 F Jupiter® фирмы Netzsch. Скорость нагрева образцов на воздухе составляла 5 °С/мин до 950 °С.

Удельную площадь поверхности измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на приборе Sorbi-MS.

Растровая электронная микроскопия проводилась на приборе VEGA 3 TESCAN. По микрофотографиям с помощью режима SE определена морфология частиц катализатора, с помощью режима BSE – дисперсия агломератов по размеру. Для определения среднего размера агломерата делалось 200 замеров диаметра частицы.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ**

Для изучения механизмов дегидратации протекающих на различных стадиях обработки вермикулита путем его активации в ролико-кольцевой вибромельнице при различном времени воздействия использовался комплекс методов исследования, взаимно дополняющих друг друга: энергодисперсионный анализ, синхронный термический анализ, а также метод низкотемпературной десорбции. Ранее в работах [7, 11] подробно описывались структурные характеристики систем вермикулита, подвергнутого механическому воздействию, полученные с использованием рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. В результате данных исследований было установлено, что воздействие МХА позволяет значительно упростить традиционные методы синтеза сорбентов на основе вермикулита.

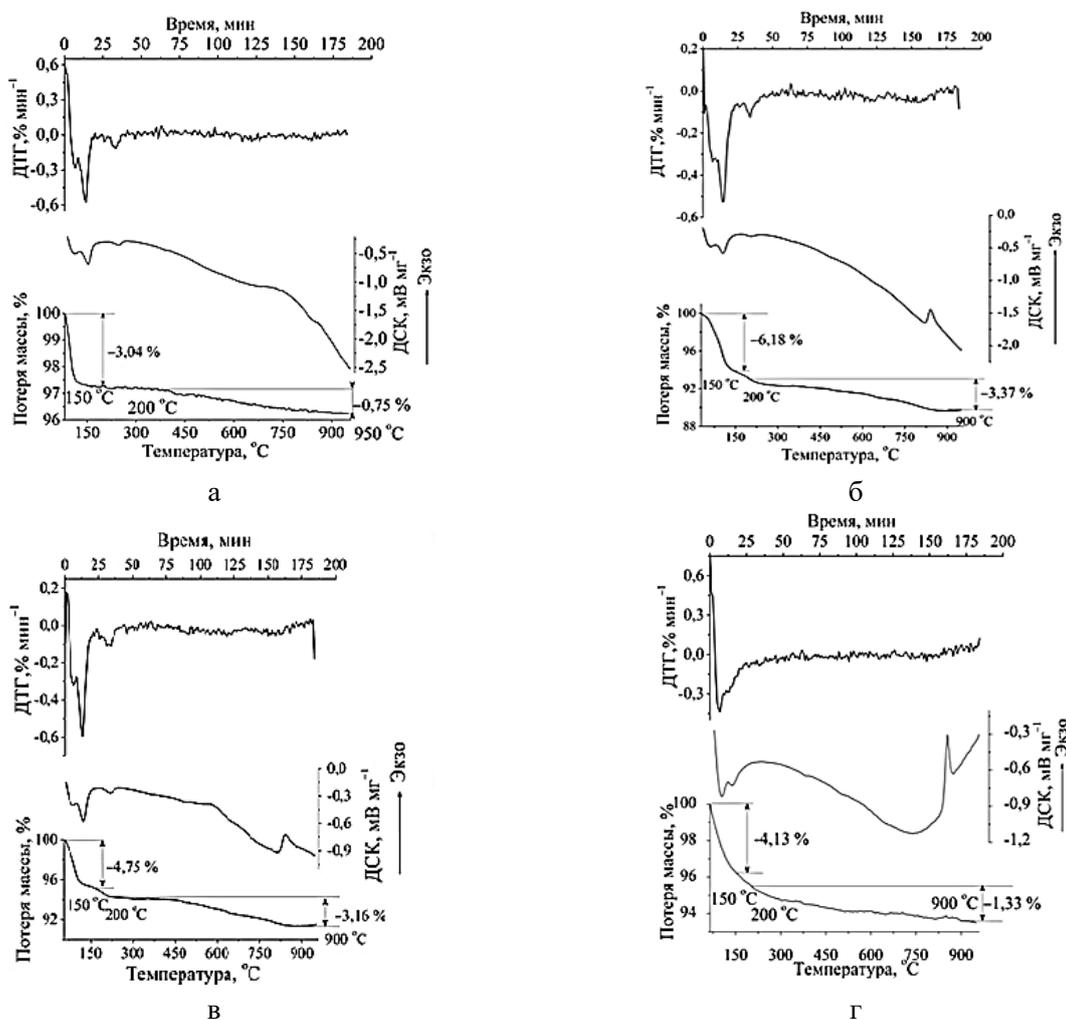


Рис. 1. Дифференциальный термический анализ вермикулита. Время МХА: а – исходный вермикулит, б – 5 мин, в – 10 мин, г – 30 мин

Таблица 1

Результаты энергодисперсионного анализа

Элемент	исходный вермикулит	5 мин МХА	10 мин МХА	30 мин МХА
O	56,76	57,97	55,40	55,50
Mg	9,99	13,53	9,21	9,25
Al	6,95	5,18	6,94	6,84
Si	13,46	14,89	13,75	13,33
K	5,14	2,75	5,68	5,66
Ca	0,40	0,30	0,41	0,47
Ti	0,82	0,59	1,12	1,04
Fe	6,46	4,80	7,48	7,92

С целью выявления механизмов дегидратации в вермикулите в зависимости от времени воздействия МХА был определен переменный состав исследуемых образцов, который представлен в табл. 1.

Приведенные термогравиметрические измерения, подтверждают образование разнообразных состояний вермикулита, и фиксируют термическое поведение всех испытуемых образцов (рис. 1). Во всех образцах присутствовала свободная влага, происходила диффузия испаряющихся молекул воды от поверхности образца, вследствие чего обнаружены два перехода которые были разделены на три дискретных состояния, эти переходы очевидны по эндотермическим отражениям на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Первый переход обуславливался дегидратацией, и происходил в виде двух состояний с непрерывной потерей массы от 50 до 350 °С, а второй переход относился к стадии полной дегидратации и завершался при 900 °С.

По полученным результатам термогравиметрических измерений представляется возможным произвести расчет преобразования физически связанной, и межплоскостной воды (табл. 2).

Таблица 2

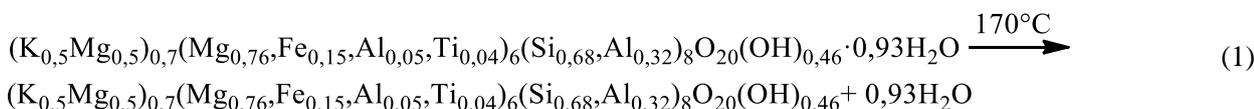
Расчетные величины преобразования физически связанной, и межплоскостной воды. Время МХА:  
 а – исходный вермикулит, б – 5 мин, в – 10 мин, г – 30 мин

МХА, мин	∑ потерей H <sub>2</sub> O, %	Масса навески, мг	∑ потерей H <sub>2</sub> O, ·10 <sup>6</sup> , моль	Физически связанная H <sub>2</sub> O, ·10 <sup>6</sup> , моль	Межплоскостная H <sub>2</sub> O, ·10 <sup>6</sup> , моль
0	3,7	8,7	18,32	14,78	3,54
5	9,4	13,7	71,1	47,22	23,88
10	7,9	15,5	67,22	41,11	26,11
30	5,4	7,9	23,88	18,33	5,55

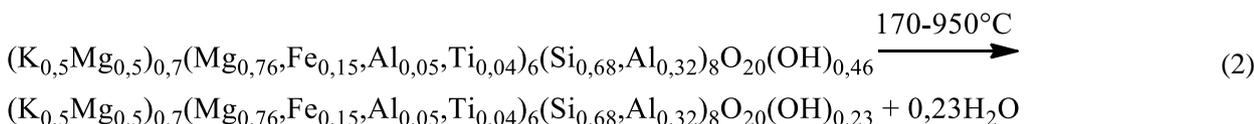
На основании расчетных данных установлен механизм дегидратации, описываемый следующими реакциями:

А) Исходный вермикулит:

Удаление физически связанной воды:

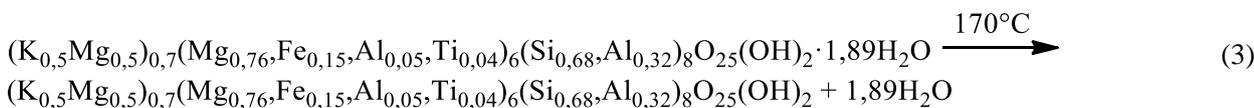


Удаление межплоскостной воды:

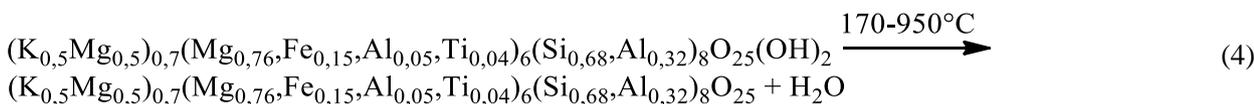


Б) Механохимическая обработка вермикулита на протяжении 5 мин:

Удаление физически связанной воды:

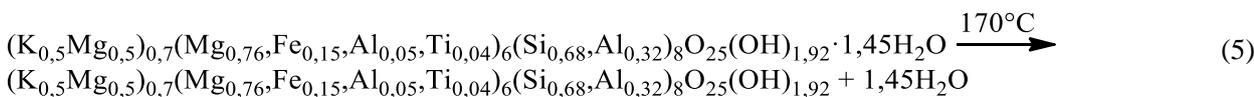


Удаление межплоскостной воды:

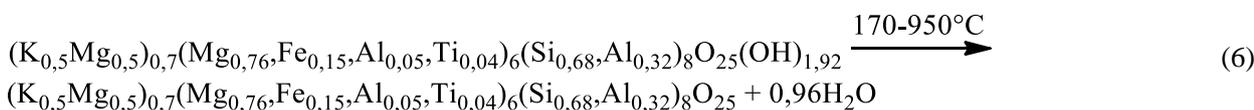


В) Механохимическая обработка вермикулита на протяжении 10 мин:

Удаление физически связанной воды:

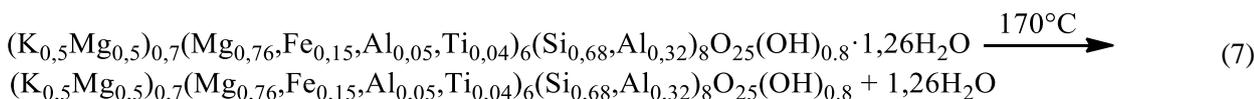


Удаление межплоскостной воды:

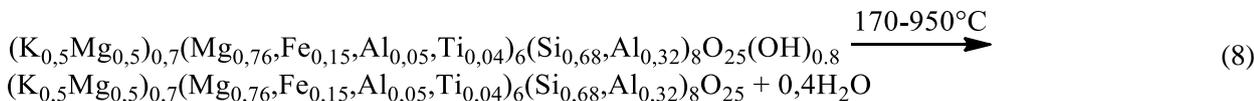


Г) Механохимическая обработка вермикулита на протяжении 30 мин:

Удаление физически связанной воды:



Удаление межплоскостной воды:



Установлено, что изменение базального состояния, классифицируемое различными фазами перехода гидратных состояний вермикулита (V2, V1, V0), основывается на подведении механического импульса ударно-сдвигового типа, в результате чего происходит накопление микродеформаций в кристаллической решетке вермикулита и изменение соотношения физически связанной и межплоскостной воды (табл. 2).

По термогравиметрическим данным и соотношению величин преобразования физически связанной к межплоскостной воде, наблюдается закономерность снижения содержания физически связанной воды в зависимости от подведенной энергии. Вермикулиту без МХА были присущи характерные низкотемпературные эффекты, которые обусловливались удалением гигроскопической влаги при 155 °С (первый глубокий эндотермический эффект). Второй эндоэффект на этой кривой был вызван удалением межпакетной связанной воды и зафиксирован при 221 °С.

В сравнении с МХА 5 мин, соотношение высвобожденной H<sub>2</sub>O исходного вермикулита (V2, двухслойное гидратное состояние) больше в 3,8 раза, и составляет  $71,1 \cdot 10^{-6}$  моль (V1, однослойное гидратное состояние). При МХА 10 мин соотношение высвобожденной H<sub>2</sub>O в сравнении с исходным вермикулитом больше в 3,6 раза, и составляет  $67,22 \cdot 10^{-6}$  моль (V0, нулевое гидратное состояние). При подведении еще большего количества энергии происходит аморфизация поверхности вермикулита и не обратимая деструкция слюдяного пакета, вследствие чего происходит высвобождение H<sub>2</sub>O, составляющее  $23,88 \cdot 10^{-6}$  моль. Отмечается, что у образца с МХА 30 мин эндотермические эффекты сместились в область низких температур (1–145 °С, 2–187 °С). Стадия полной дегидратации у всех испытуемых образцов почти не изменялась и подходила к завершению до 900 °С [14].

Кроме того, было установлено, что в результате перестройки структуры образцов при механохимическом воздействии, наблюдались и изменения физико-химических характеристик. Так, наблюдается прямая корреляция между величиной удельной поверхности и временем воздействия (табл. 3). При МХА в течение 10 минут  $S_{уд}$  возрастает практически в 10 раз ( $54,4 \text{ м}^2/\text{г}$ ) по сравнению с исходным вермикулитом ( $5,9 \text{ м}^2/\text{г}$ ), что объясняется различиями структуры вновь образующихся фаз.

Полученные изотермы адсорбция – десорбция жидкого азота (рис. 2) относятся к IV типу и имеют петлю гистерезиса, отражающую капилляр-

ную конденсацию в мезопорах. Исходный вермикулит (а) имеет большую часть пор, которые относятся к мезапорам. Однако более крупные слюдяные пакеты имеют макропоры. При механохимической активации в 5 и 10 мин и термической обработке при 400 °С (б, в) количество макропор существенно уменьшается, а возрастает в основном содержание микропор и мезапор. Именно мезопористые материалы представляют большой практический интерес как сорбенты и носители для катализаторов [15]. При механохимической активации в 30 мин происходит агломерация поверхности вермикулита, и, соответственно, уменьшение количества пор (б).

**Таблица 3**  
Значения удельной поверхности исследуемых образцов

№	Наименование образца	$S_{уд}$ , 20 °С, м <sup>2</sup> /г	$S_{уд}$ , 400 °С, м <sup>2</sup> /г	Механическая прочность при 400 °С, МПа
а	Без МХА	$5,9 \pm 5\%$	$9,5 \pm 5\%$	Менее 0,1
б	МХА 5 мин	$20,7 \pm 5\%$	$23,4 \pm 5\%$	6,3
в	МХА 10 мин	$54,4 \pm 5\%$	$52,2 \pm 5\%$	7,0
г	МХА 30 мин	$30,5 \pm 5\%$	$22,8 \pm 5\%$	8,2

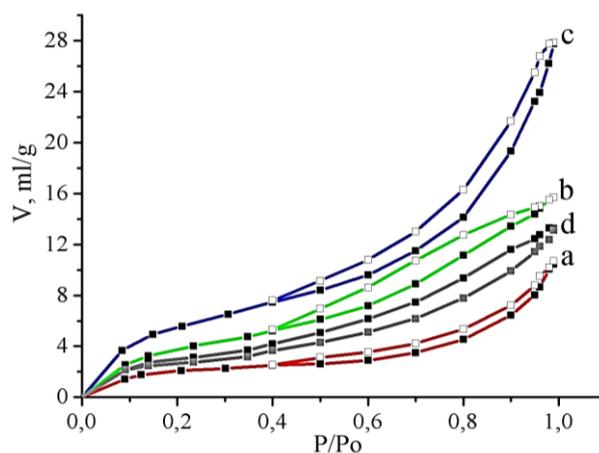


Рис. 2 Адсорбция – десорбция жидкого азота на образцах МХА вермикулита с термической обработкой в 400 °С. Время МХА: а – исходный вермикулит, б – 5 мин, в – 10 мин, г – 30 мин

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что в результате механохимической активации происходят изменения в пакетной структуре вермикулита, которые можно классифицировать переходами в различные гидратные состояния (V0, V1, V2) в зависимости от величины подведенной энергии. Полученные гидрат-

ные состояния вермикулита основывается на подведении механического импульса ударно – сдвигового типа, в результате которого происходит накопление микродеформаций в кристаллической решетке вермикулита, с дальнейшим изменением соотношения физически связанной и межплоскостной воды. На основании полученных данных впервые установлен механизм дегидратации в зависимости от времени МХА. Показано, что для синтеза адсорбционных систем в гранулированном виде необходимо наличие МХА, роль которой заключается в обеспечении необходимых функциональных свойств образцов. Максимальный эффект МХА достигается при 10 мин активации, и приводит к увеличению площади удельной поверхности по сравнению с исходным образцом до 10 раз ( $54,4 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ ), росту суммарного объема пор. При этом последующая термическая обработка практически не снижает показатели удельной поверхности, однако увеличивает механическую прочность. Для образца вермикулита с МХА 10 мин и термической обработкой в  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  она составляет 7 МПа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Avvakumov G. V., Matoru S., Kosova N. V. *Soft Mechanical Synthesis: A Basic for New Chemical Technologies*. N.Y.: Kluwer Academic Publishers. 2002. P. 220.
2. Ильин А. А., Ильин А. П., Смирнов Н. Н., Орлова М.В., Гордина Н.Е. Механохимический синтез и каталитические свойства феррита меди. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т.53. Вып. 5. С. 86-90.
3. Prokof'ev V. Y., Gordina N. E. Natural mechanisms of mechanochemical interactions in oxide powders. *Glass and Ceramics*. 2014. V. 71. P. 10-14. DOI: 10.1007/s10717-014-9605-2.
4. Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Борисова Т.Н., Елизарова А.М. Синтез гранулированных низко модульных цеолитов из метакеолина с использованием механохимической активации. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. Вып. 7. С. 99-106. DOI: 10.6060/ivkkt.201962fp.5725.
5. Gordina N.E., Prokof'ev V.Y., Hmylova O.E., Kul'pina Y. N. Effect of ultrasound on the thermal behavior of the mixtures for the LTA zeolite synthesis based on metakaolin. *J Therm Anal Calorim*. 2017. 129. N 3. P. 1415–1427 DOI:10.1007/s10973-017-6357-6.
6. Prokof'ev V.Y., Gordina N.E. Comminution and mechanochemical activation in oxide ceramics technology (review). *Glass Ceram*. 2012. V. 69. N 1–2. P. 65–70 DOI: 10.1007/s10717-012-9416-2.
7. Melnikov A.A., Gordina N.E., Sinitsyn A.P., Gusev G.I., Gushchin A.A., Rumyantsev R.N. Investigation of the influence of mechanochemical effects on the structure and properties of vermiculite sorbents. *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. V. 306. P. 122795. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122795.
8. Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е., Жидкова А.Б. Синтез гранулированных цеолитов со структурой Naa из каолина. Изв.

#### БЛАГОДАРНОСТЬ И ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010).

Авторы благодарят Центр коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ за доступ к оборудованию, закупленному при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors thank Center for Shared Use of Scientific Equipment of the ISUCT for access to the equipment purchased with the support of the Ministry of Science and Higher Education of Russia, grant No. 075-15-2021-671.

The work was carried out within the framework of the state task for research (Topic no. FZZW-2020-0010).

The authors declare no conflict of interest warranting disclosure in this article.

#### REFERENCES

1. Avvakumov G. V., Matoru S., Kosova N. V. *Soft Mechanical Synthesis: A Basic for New Chemical Technologies*. N.Y.: Kluwer Academic Publishers. 2002. P. 220.
2. Ilyin A. A., Ilyin A. P., Smirnov N. N., Orlova M.V., Gordina N.E. Mechanochemical synthesis and catalytic properties of copper ferrite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2010. V.53. N. 5. P. 86-90. (in Russian).
3. Prokof'ev V. Y., Gordina N. E. Natural mechanisms of mechanochemical interactions in oxide powders. *Glass and Ceramics*. 2014. V. 71. P. 10-14. DOI: 10.1007/s10717-014-9605-2.
4. Gordina N.E., Prokofiev V.Yu., Borisova T.N., Elizarova A.M. Synthesis of granular low-modulus zeolites from metakaolin using mechanochemical activation. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V.62 N. 7. P. 99–106. DOI: 10.6060/ivkkt201962fp.5725 (in Russian).
5. Gordina N.E., Prokof'ev V.Y., Hmylova O.E., Kul'pina Y. N. Effect of ultrasound on the thermal behavior of the mixtures for the LTA zeolite synthesis based on metakaolin. *J Therm Anal Calorim*. 2017. 129. N 3. P. 1415–1427 DOI: 10.1007/s10973-017-6357-6.
6. Prokof'ev V.Y., Gordina N.E. Comminution and mechanochemical activation in oxide ceramics technology (review). *Glass Ceram*. 2012. V. 69. N 1–2. P. 65–70 DOI: 10.1007/s10717-012-9416-2.
7. Melnikov A.A., Gordina N.E., Sinitsyn A.P., Gusev G.I., Gushchin A.A., Rumyantsev R.N. Investigation of the influence of mechanochemical effects on the structure and properties of vermiculite sorbents. *Journal of Solid State Chemistry*. 2022. V. 306. P. 122795. DOI: 10.1016/j.jssc.2021.122795.

- вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 77-80.
9. Sarangapani C., Misra N.N., Milosavljevic V., Bourke P., O'Regan F., Cullen P.J. Pesticide degradation in water using atmospheric air cold plasma. *Journal of Water Process Engineering*. 2016. V. 9. P. 225–232. DOI: 10.1016/j.jwpe.2016.01.003.
  10. Svyatenko N., Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. Use of mechanochemical activation to control rheological properties of moulding pastes for catalysts and sorbents extrusion. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 1. P. 102-107. DOI: 10.6060/tcct.2017601.5493.
  11. Мельников А.А., Гордина Н.Е., Тюканова К.А., Гусев Г.И., Гушчин А.А., Румянцев Р.Н. Синтез сорбционных систем на основе механохимически активированного вермикулита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 63-71. DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6422.
  12. Martin R.T., Bailey S.W., Eberl D.D., Fanning D.S., Guggenheim S., Kodama H., Pevear D.R., Šrodoň J., Wicks F.J. Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee: Revised Classification of Clay Materials. *Clays and Clay Minerals*. 1991. V. 39. P. 333–335.
  13. Gordina N. E., Melnikov A. A., Gusev G. I., Gushchin, A. A., Rumyantsev, R. N., Astrakhantseva, I. A. Mechanochemical and plasmachemical processing in the synthesis of catalytic systems based on vermiculite and zirconium oxychloride. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 5. P. 43–57. DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6612.
  14. Justo A., Maqueda C., Perez-Rodriguez J.L., Morillo E. Expandability of Some Vermiculites. *Applied Clay Science*. 1989. V. 4. P. 509–519.
  15. Прокофьев, В. Ю. Основы физико-химической механики экструдированных катализаторов и сорбентов. М: КРА-САНД. 2012. С. 314.
  8. Prokof'iev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B. Synthesis of granular zeolites with Naa structure from kaolin. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2011. V. 54. N 12. P. 77-80. (in Russian).
  9. Sarangapani C., Misra N.N., Milosavljevic V., Bourke P., O'Regan F., Cullen P.J. Pesticide degradation in water using atmospheric air cold plasma. *Journal of Water Process Engineering*. 2016. V. 9. P. 225–232. DOI: 10.1016/j.jwpe.2016.01.003.
  10. Svyatenko N., Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. Use of mechanochemical activation to control rheological properties of moulding pastes for catalysts and sorbents extrusion. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2017. V. 60. N 1. P. 102-107. DOI: 10.6060/tcct.2017601.5493.
  11. Melnikov A.A., Gordina N.E., Tyukanova K.A., Gusev G.I., Gushchin A.A., Rumyantsev R.N. Synthesis of sorption systems based on mechanochemically activated vermiculite. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V.65 N. 8. P. 63-71. DOI: 10.6060/ivkkt.20216408.6422. (in Russian).
  12. Martin R.T., Bailey S.W., Eberl D.D., Fanning D.S., Guggenheim S., Kodama H., Pevear D.R., Šrodoň J., Wicks F.J. Report of the Clay Minerals Society Nomenclature Committee: Revised Classification of Clay Materials. *Clays and Clay Minerals*. 1991. V. 39. P. 333–335.
  13. Gordina N. E., Melnikov A. A., Gusev G. I., Gushchin, A. A., Rumyantsev, R. N., Astrakhantseva, I. A. Mechanochemical and plasmachemical processing in the synthesis of catalytic systems based on vermiculite and zirconium oxychloride. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 5. P. 43–57. DOI: 10.6060/ivkkt.20226505.6612.
  14. Justo A., Maqueda C., Perez-Rodriguez J.L., Morillo E. Expandability of Some Vermiculites. *Applied Clay Science*. 1989. V. 4. P. 509–519.
  15. Prokof'iev, V. Y. Fundamentals of physico-chemical mechanics of extruded catalysts and sorbents. М: KRASAND. 2012. P. 314. (in Russian).

Поступила в редакцию 10.03.2024  
 Принята к опубликованию 18.04.2024

Received 10.03.2024  
 Accepted 18.04.2024