

УДК 544.723

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ПРИРОДНОГО ШУНГИТА

© 2022 г. Н. С. Сухинина¹, И. И. Ходос², И. И. Зверькова¹,
А. Н. Туранов¹, В. К. Карандашев², Г. А. Емельченко^{1, *}

¹Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна, 2, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

²Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов Российской
академии наук, ул. Академика Осипьяна, 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: emelch@issp.ac.ru

Поступила в редакцию 08.04.2022 г.

После доработки 23.06.2022 г.

Принята к публикации 30.06.2022 г.

Получен новый углеродный сорбент из природного шунгита путем удаления из него неуглеродных компонентов. Исследованы сорбционные свойства этого материала по отношению к ионам тяжелых металлов и катионного красителя — метиленового синего. Показано, что сорбент обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов (247 мг/г) и катионным красителям (120 мг/г) и может использоваться для очистки от них водных растворов.

Ключевые слова: шунгит, углеродный материал, сорбция, тяжелые металлы, катионный краситель

DOI: 10.31857/S0002337X22100141

ВВЕДЕНИЕ

Сорбционные методы широко используются для очистки природных и промышленных сточных вод от примесей тяжелых металлов и токсичных красителей. В качестве адсорбентов исследованы полимерные смолы и мезопористые силикагели с функциональными группами различной природы, получаемые путем химической модификации поверхности сорбента [1–5]. В последнее время возрос интерес к использованию в качестве сорбентов углеродных материалов, таких как углеродные нанотрубки [6–9] и оксид графена [10, 11]. Однако широкое применение таких материалов ограничено их достаточно высокой стоимостью. Высокую сорбционную способность по отношению к ионам тяжелых металлов и токсичных красителей показали углеродные материалы, получаемые гидротермальной карбонизацией глюкозы, полисахаридов и недорогих растительных материалов, таких как побочные продукты сельского хозяйства и деревообрабатывающей промышленности [12–14]. Источником получения высокоэффективных углеродных сорбентов могут быть также природные минералы, содержащие углерод, в частности шунгит.

Шунгит – природный, добываемый в Карелии материал, образованный карбонизацией углеводородов. Помимо углерода шунгиты могут содержать силикаты и карбонаты [15], что обуславливает различные свойства и структуру образцов. Углерод в шунгитах имеет многообразные формы. Выделяют несколько типов структур: глобулярный, пачечный, чешуйчатый, пленочный [16]. А по молекулярной структуре шунгит представлен широким рядом твердого углерода: от графитоподобной структуры до близкой стеклографиту [17]. Наноразмерные структурные элементы шунгитов включают фуллереноподобные частицы, нанотрубки, луковичные структуры и ультрадисперсные алмазы, которые отличаются высокоразвитой поверхностью и реакционной способностью [18]. Авторы [19] представили шунгит как природный углеродный аллотроп многоуровневой фрактальной структуры, который формируется путем последовательной агрегации нанолитов восстановленного оксида графена размером ~1 нм. Турбостратные стопки листов толщиной ~1.5 нм и глобулярным составом стопки размером ~6 нм определяют вторичный и третичный уровни структуры. Завершают структуру агрегаты глобул размером в десятки нанометров. Для таких структур

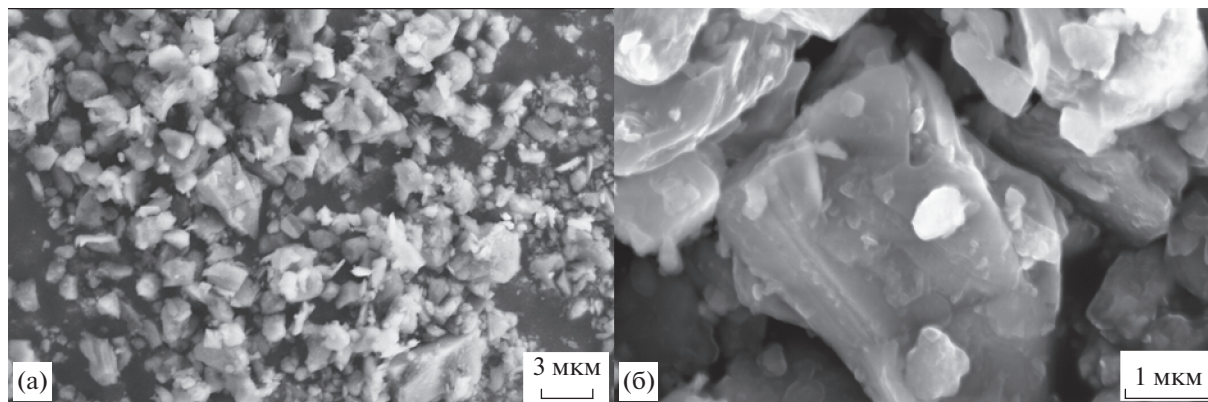


Рис. 1. СЭМ-изображения внешнего вида исходного порошка шунгита.

с повышенной неупорядоченностью характерна высокая адсорбционная способность [20–22].

Цель настоящей работы – получение нового углеродного сорбента из природного шунгита путем удаления из него неуглеродных компонентов и исследование сорбционных свойств этого материала по отношению к ионам тяжелых металлов и катионного красителя – метиленового синего (МС).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы шунгита из месторождения Нигозеро (Карелия). Используемые реактивы: HNO_3 , HF , NaOH , МС, нитраты Pb(II) , Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) , Sr(II) , Eu(III) и U(VI) – соответствовали квалификации “х. ч.” или “ч. д. а.”. Для приготовления растворов и для промывки сорбента использовали бидистиллированную воду.

Исходный шунгит размалывали в шаровой мельнице до размеров в несколько микрон и обрабатывали смесью азотной и фтористоводородной кислот (1 : 1) при 100°C в течение 2 ч. После охлаждения сорбент промывали водой до нейтральной реакции. После этого углеродный сорбент (УС-Ш) высушивали при 50°C до постоянного веса.

Морфологические характеристики исходного шунгита и полученного из него углеродного сорбента УС-Ш исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Zeiss Supra 50 VP), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ, JEM-2100) и рентгенографического анализа (Дифрактометр Rigaku SmartLab SE, CuK_α -излучение). Характеристики пористой системы шунгита определяли методом адсорбции–десорбции азота (Quantachrome QuadraWin). Для расчета параметров пористой системы были использованы стандартные методы: БЭТ, DFT.

Распределение ионов металлов и метиленового синего в сорбционных системах изучали в ста-

тических условиях при соотношении объема водного раствора и массы сорбента $V/m = 500$ мл/г. Требуемые значения pH водной фазы устанавливали добавлением растворов NaOH или HNO_3 . Контакт фаз осуществляли на роторном аппарате для перемешивания со скоростью вращения 60 об./мин в течение 2 ч. Предварительно установлено, что этого времени достаточно для достижения равновесия в системе. Концентрацию ионов металлов в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Концентрацию МС определяли спектрофотометрически при $\lambda = 655$ нм с использованием спектрофотометра UNICO 1201 (United Products & Instruments Inc, США). Концентрацию металлов и МС в фазе сорбента, q_e (мг/г), определяли по уравнению материального баланса

$$q_e = (C_0 - C_e)V/m, \quad (1)$$

где C_0 и C_e (мг/л) – исходная и равновесная концентрации в водной фазе, V (мл) – объем водной фазы, m (г) – масса сорбента. Коэффициент распределения (K_d , мл/г) рассчитывали как

$$K_d = [(C_0 - C_e)C_e^{-1}]V/m. \quad (2)$$

Погрешность определения K_d не превышала 5%. Степень извлечения ионов металлов (E , %) выражается как

$$E = [(C_0 - C_e)C_0^{-1}] \times 100. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Состав, структура и пористость образцов. Образцы исходного шунгита имели форму обломков в несколько сантиметров и демонстрировали высокую твердость и прочность. На рис. 1 приведе-

ны изображения образца шунгита, размолотого до размеров несколько микрон, при различном увеличении.

На сколах частиц при большем увеличении можно наблюдать следы слоевой структуры. Локальный рентгеноспектральный элементный анализ показал, что образец исходного шунгита неоднороден по составу (мас. %): С – 12–30, Si – 16–21, O – 44–50, Al – ~5, остальные элементы – менее 2 мас. %. В табл. 1 представлен один из результатов элементного анализа, где выявлены 11 различных элементов. Наибольшую массовую долю составляют три элемента: углерод, кислород и кремний.

Рентгенофазовый анализ обнаружил в шунгите следующие фазы: Chamosite ($Mg_{5.036}Fe_{4.964}Al_{2.724}(Si_{5.70}Al_{2.30}O_{20})(OH)_{16}$ (PDF 85-2163), Quartz SiO_2 (PDF 46-1045), Albite $NaAlSi_3O_8$ (PDF 19-1184) и, возможно, Nimite $(Ni,Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$ (PDF 22-0712) (рис. 2а). Кристаллографические данные последней фазы близки к фазе Chamosite, поэтому по спектру многофазного образца трудно сделать однозначный вывод о ее наличии. Дифракционные пики фазы кварца на рентгенограмме (рис. 2а) явно преобладают по интенсивности. Интенсивности пиков фаз Chamosite и Albite сопоставимы друг с другом.

Рентгенофазовый анализ образца УС-Ш (рис. 2б) выявил наноструктурную фазу графитоподобного углерода с межплоскостным расстоянием $d = 0.347$ нм и размером зерна ~2 нм. Увеличенное межплоскостное расстояние в углеродном шунгите в сравнении с расстоянием 0.337 нм в кристаллической решетке графита и размер зерна (~2 нм) согласуются с турбостратной моделью шунгита [19]. Кроме основного широкого пика наноугле-

Таблица 1. Элементный состав исходного образца шунгита

Элемент	Содержание	
	мас. %	ат. %
C	11.93	18.55
O	49.61	57.92
Na	1.95	1.58
Mg	1.65	1.27
Al	5.21	3.61
Si	21.12	14.04
K	0.42	0.20
Ca	0.65	0.30
Ti	0.74	0.29
Fe	6.33	2.12
Cu	0.39	0.11

рода на рентгенограмме (рис. 2б) присутствуют слабые рефлексы кварца SiO_2 и карбида кремния SiC . Проведенная оценка количественного содержания этих фаз с помощью программы PowderCell показала, что фаза кварца составляет ~0.2 мас. %, а карбида кремния – ~0.05 мас. %. Остальные безуглеродные фазы были удалены при обработке образца в смеси кислот.

Изображения УС-Ш в ПЭМ (рис. 3а) демонстрируют глобулярную структуру углеродной матрицы. При большем увеличении (рис. 3б) видно, что этот углеродный материал состоит в основном из изогнутых или ограниченных 3–10-слойных листов углерода, ограждающих пустоты, 5–

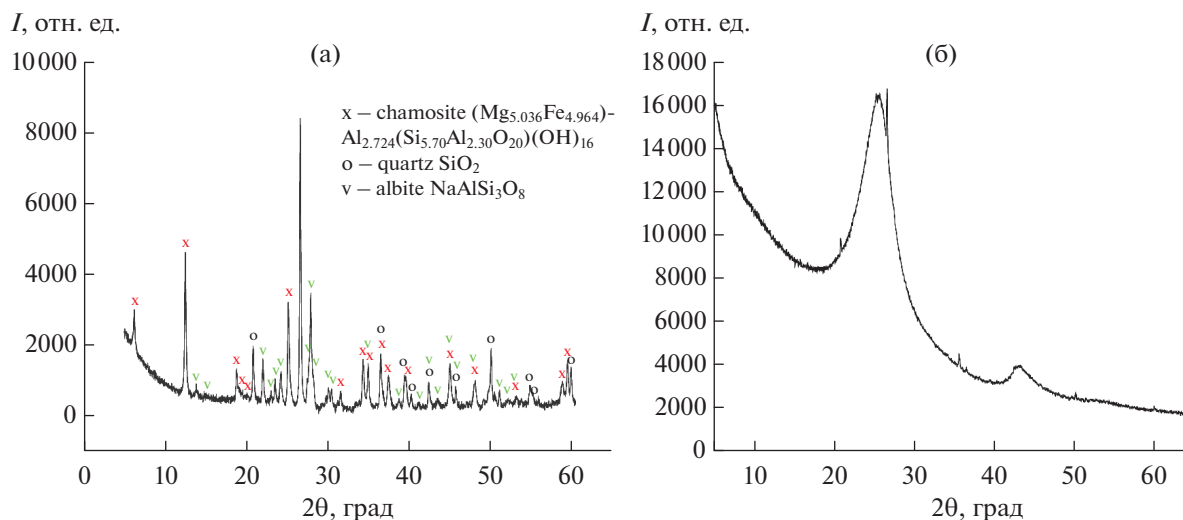


Рис. 2. Рентгенограммы исходного порошка шунгита (а) и УС-Ш (б).



Рис. 3. ПЭМ-изображения образца УС-Ш.

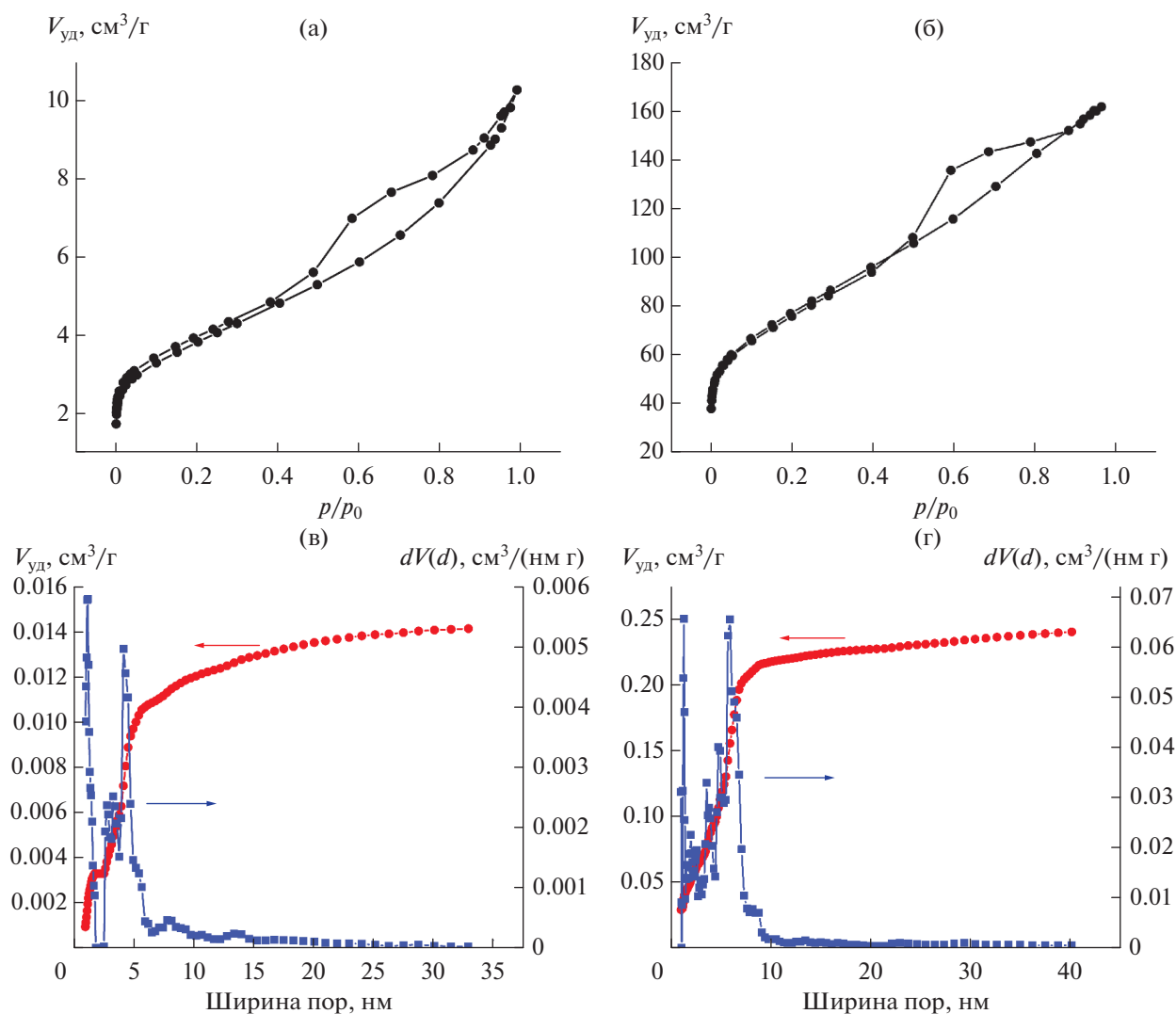


Рис. 4. Изотермы адсорбции–десорбции азота (77 К) для исходного порошка шунгита (а) и УС-Ш (б) и объемное распределение пор по диаметру для исходного порошка шунгита (в) и УС-Ш (г).

15 нм по размеру. Можно предположить, что огранка и кривизна обусловлены присутствием пяти- и других, не шестиугольных, колец углерода в структуре. Такая структура с фуллерено-подобными элементами характерна для неграфитизирующихся материалов, что согласуется с результата-

ми [16, 18, 23, 24]. Изредка встречаются нанокристаллы углерода размерами 50–70 нм, состоящие (агрегированные) из частиц размерами около 5–10 нм (рис. 3в).

На рис. 4 приведены изотермы адсорбции–десорбции азота для образцов исходного шунгита и

Таблица 2. Параметры пористой системы образцов шунгита и УС-Ш

Образец	Площадь удельной поверхности*, м ² /г	Общий объем пор**, см ³ /г	Объем микропор***, см ³ /г	Объем мезопор***, см ³ /г	Диаметр пор***, нм
Шунгит исходный	13	0.016	0.003	0.013	1.0, 2.7, 3.3, 4.1, 5.4, 8.0, 13.5
УС-Ш	276	0.25	0.06	0.19	1.1, 1.8, 2.4, 3.5, 4.7, 5.8, 6.3, 8.3, 13.2

* Рассчитана методом БЭТ в диапазоне давлений 0.05–0.20.

** Рассчитан по объему адсорбированного азота при $p/p_0 = 0.99$.

*** Объем микропор (<2 нм) и размеры наиболее заметных пор рассчитаны методом DFT в модели щелевых пор QSDFT (Quenched solid density functional theory), ошибка при подгонке составляет 0.3–0.7% для разных изотерм.

УС-Ш, а также распределение пор по размерам и объемам, аккумулированных в этих порах. Рассчитанные параметры пористой системы измеренных образцов приведены в табл. 2.

Изотермы адсорбции–десорбции образцов (рис. 4а, 4б) относятся к IV типу по классификации [25], который характерен для адсорбции в мезопорах и отвечает полимолекулярной адсорбции. Петля сорбционного гистерезиса приближается к точке относительного давления $p/p_0 = 0.4$, что указывает на заметную долю микропор (размер менее 2 нм). Расчет распределения пор по размерам был выполнен в модели QSDFT для морфологии щелевых/цилиндрических/сферических пор в соответствии с рекомендацией авторов [26]. Анализ результатов показал доминирующее положение мезопор (размер от 2 до 50 нм) в измеренных образцах. Основной вклад в объем пор внесли поры размером 4.1 нм (исходный шунгит) и 5.7 и 6.3 нм (УС-Ш) (рис. 4в, 4г). При вытравливании безуглеродных фаз доля микропор увеличилась от 18% для исходного образца до 24% для образца УС-Ш. Удельная площадь поверхности увеличилась при этом от 13 до 276 м²/г.

Адсорбция ионов тяжелых металлов на углеродном сорбенте УС-Ш. На примере сорбции U(VI) рассмотрено влияние времени контакта фаз на извлечение ионов металлов в фазу сорбента. Установлено, что извлечение U(VI) в фазу сорбента быстро возрастает в течение первых 10 мин, а затем постепенно приближается к равновесию в течение 2 ч (рис. 5). Время, в течение которого исходная концентрация U(VI) снижается в 2 раза ($\tau_{1/2}$), составляет менее 2 мин. Приблизительно 90% максимальной сорбционной емкости сорбента достигается в течение 15 мин.

Для описания кинетических зависимостей в процессе адсорбции U(VI) использовали уравнения

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t, \quad (4)$$

$$\tau/q_t = 1/k_2 q_e^2 + \tau/q_e \quad (5)$$

для псевдопервого и псевдвторого порядков реакции, где k_1 и k_2 – константы скорости, q_e и q_t (мг/г) – концентрация U(VI) в фазе сорбента при равновесии и в момент времени t (мин) соответственно. Линейный характер отмечен только для зависимости τ/q_t от τ , что соответствует псевдвторому порядку реакции и характерно для процессов хемосорбции [27]. Значения k_2 и q_e составляют 0.0552 ± 0.0004 г/(мг мин) и 11.7599 ± 0.0487 мг/г соответственно. Вычисленное значение q_e хорошо согласуется с экспериментальным (11.52 мг/г).

Рассмотрение влияния кислотности водной фазы на адсорбцию ионов тяжелых металлов (M^{n+}) сорбентом УС-Ш показало, что адсорбция возрастает с ростом pH (рис. 6). Такой же характер

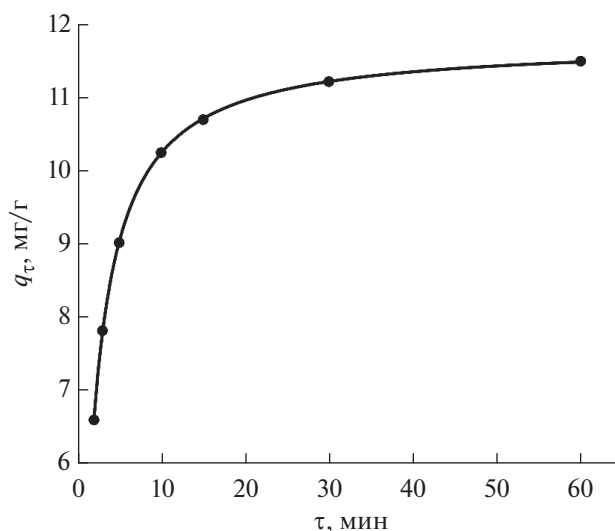


Рис. 5. Влияние времени контакта фаз на адсорбцию U(VI) сорбентом УС-Ш (pH 5.0, $V/m = 500$ мл/г, исходная концентрация U(VI) 23.8 мг/л, температура 22°C).

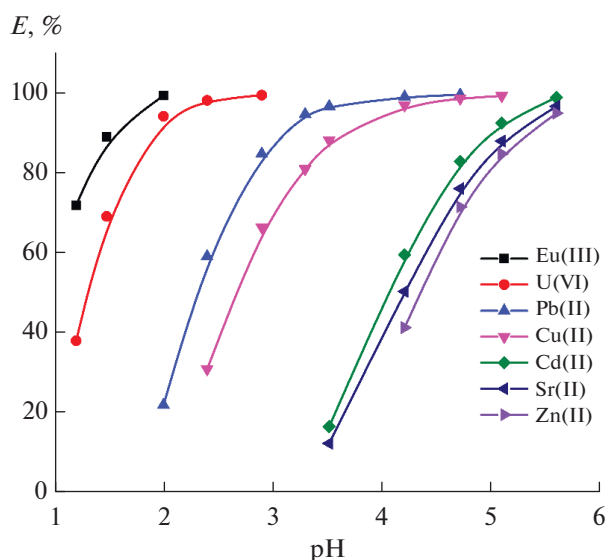


Рис. 6. Влияние pH на адсорбцию ионов металлов сорбентом УС-Ш ($V/m = 500$ мл/г, исходная концентрация ионов металлов 1×10^{-4} моль/л; время контакта фаз 2 ч, температура 22°C).

зависимости E -pH наблюдался при адсорбции ионов металлов другими сорбентами, содержащими функциональные группы кислотного характера [27–30]. Подавление кислотной диссоциации таких групп с увеличением кислотности водной фазы препятствует взаимодействию их с катионами M^{n+} . Из данных рис. 6 видно, что наиболее эффективно сорбируются трехзарядные ионы $Eu(III)$, а среди двухзарядных катионов эффективность сорбции возрастает в ряду $Zn(II) < Sr(II) < Cd(II) < Cu(II) < Pb(II) < U(VI)$.

Проведено сравнение эффективности сорбции ионов металлов сорбентом УС-Ш и исходным шунгитом в одинаковых условиях. Установ-

Таблица 3. Коэффициенты распределения ионов металлов при сорбции УС-Ш и исходным шунгитом (pH 5.1, $V/m = 500$ мл/г)

Ион металла	$\lg K_d$	
	УС-Ш	шунгит
Pb(II)	5.52	4.12
Cu(II)	4.92	3.92
Cd(II)	3.79	2.51
Sr(II)	3.57	2.46
Zn(II)	3.45	2.39

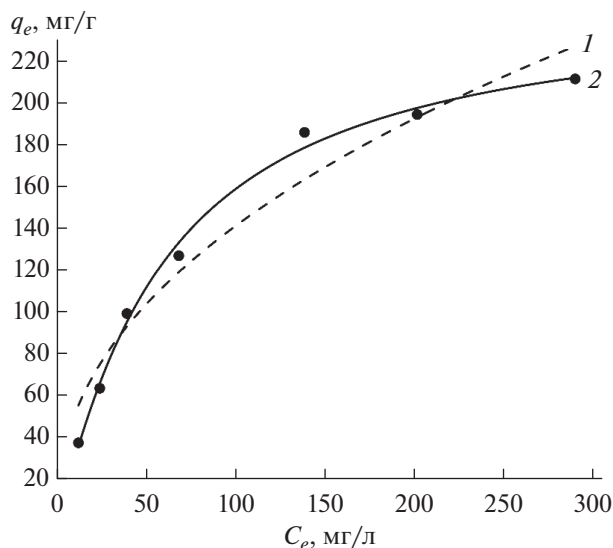


Рис. 7. Распределение $U(VI)$ между равновесной водной фазой и сорбентом УС-Ш ($V/m = 500$ мл/г, pH 5.0, температура 22°C): описание уравнениями Фрейндлиха (1) и Ленгмюра (2), точки – эксперимент.

лено, что сорбционная способность УС-Ш существенно выше (табл. 3).

Практически полная (>99%) десорбция ионов металлов достигается с использованием 1 М раствора HNO_3 в течение 30 мин. Для повторного использования сорбента его промывали водой до нейтральной реакции и высушивали на воздухе. При последующем использовании УС-Ш сохраняет свои сорбционные свойства.

Распределение ионов $U(VI)$ между водным раствором и сорбентом УС-Ш изучено при постоянной температуре в интервале исходной концентрации $U(VI)$ от 1 до 600 мг/л при постоянном pH (рис. 7). Для описания изотермы адсорбции $U(VI)$ использовали уравнение Фрейндлиха

$$\ln q_e = \ln K_F + \ln C_e/n, \quad (6)$$

где K_F и n – константы, и уравнение Ленгмюра

$$q_e = K_L q_{\max} C_e (1 + K_L C_e)^{-1}, \quad (7)$$

где q_{\max} (мг/г) – максимальная концентрация $U(VI)$ в фазе сорбента, K_L – константа равновесия. Из данных рис. 7 видно, что модель Ленгмюра описывает экспериментальные данные гораздо лучше ($R^2 = 0.9932$), чем модель Фрейндлиха ($R^2 = 0.9437$). Это соответствует сорбции ионов металла в виде монослоя на энергетически однородной поверхности сорбента. Значения K_L и q_{\max} , определенные графически после линеаризации уравнения (7) в координатах $C_e/q_e - C_e$, составляют 0.00996 ± 0.00368 л/мг и 247.72 ± 17.07 мг/г соответственно. Адсорбционная емкость гидротермально-

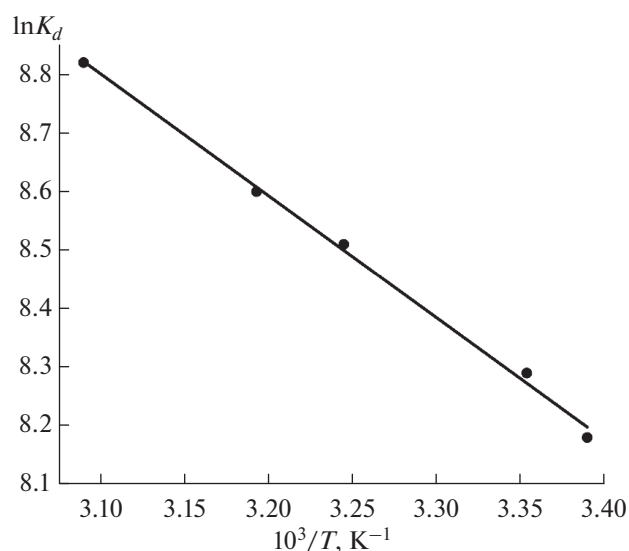


Рис. 8. Температурная зависимость коэффициента распределения U(VI) при его сорбции на УС-Ш (рН 5.0, $V/m = 500$ мл/г, исходная концентрация U(VI) 2.38 мг/л, время контакта фаз 2 ч).

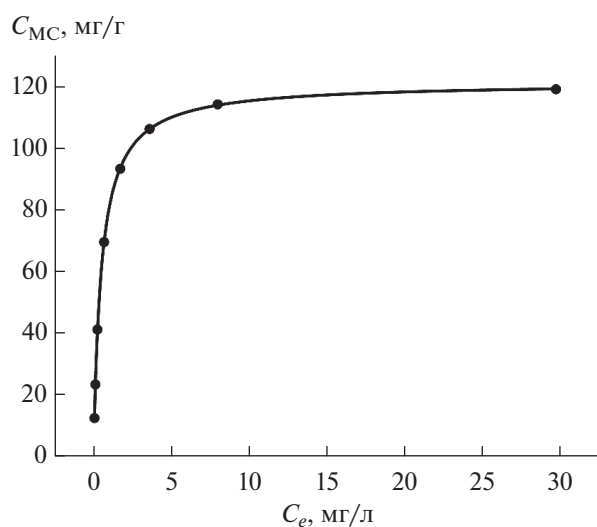


Рис. 9. Распределение MC между равновесной водной фазой и сорбентом УС-Ш ($V/m = 500$ мл/г, рН 5.0, температура 22°C).

Таблица 4. Термодинамические параметры адсорбции U(VI) из водных растворов на УС-Ш

Температура, К	ΔG^0 , кДж/моль	ΔH^0 , кДж/моль	ΔS^0 , Дж/(моль К)
295	-20.06		
298	-20.54		
308	-21.79	17.74	128.4
313	-22.38		
323	-23.68		

го углерода, определенная в таких же условиях, существенно ниже и составляет 92.08 мг/г [30].

Рассмотрение влияния температуры на адсорбцию U(VI) сорбентом УС-Ш показало, что эффективность адсорбции U(VI) возрастает с ростом температуры (рис. 8), т.е. процесс адсорбции является эндотермическим. Изменение стандартной дифференциальной молярной энергии сорбции Гиббса (ΔG^0 , кДж/моль), стандартные молярные изменения энтальпии (ΔH^0 , кДж/моль) и энтропии (ΔS^0 , Дж/(мольК)) при переходе U(VI) из водного раствора в фазу сорбента были вычислены с использованием уравнений

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_d, \quad (8)$$

$$\ln K_d = \Delta S^0/R - \Delta H^0/(RT) \quad (9)$$

и приведены в табл. 4. Положительное значение ΔH^0 отражает эндотермическую природу адсорбции U(VI) на УС-Ш, что характерно для процесса сорбции U(VI) на других сорбентах, содержащих карбоксильные функциональные группы [30]. Отрицательное значение ΔG^0 свидетельствует о смещении равновесия в сторону перехода ионов U(VI) из водного раствора в фазу сорбента. Положительное значение ΔS^0 означает нерегулярное увеличение хаотичности на границе раздела сорбент-водный раствор в процессе адсорбции U(VI).

Адсорбция MC на углеродном сорбенте. Исследование сорбции катионных красителей сорбентом УС-Ш проведено на примере MC. Сорбент показал высокую сорбционную способность по отношению к этому красителю. Максимальная концентрация MC в фазе сорбента составляет 120 мг/г (рис. 9). Адсорбционная емкость углеродных нанотрубок, определенная в таких же условиях, существенно ниже и составляет 46.2 мг/г [6].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в работе данные показали, что углеродный сорбент, полученный из природного шунгита путем удаления из него неуглеродных компонентов, обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к ионам тяжелых металлов и катионным красителям и может использоваться для очистки от них водных растворов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственных заданий 2021 г. ИФТТ РАН и ИПТМ РАН с использованием оборудования ЦКП ИФТТ РАН и ЦКП в г. Черноголовке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Johnson B.E., Santschi P.H., Chuang C.-Y., Otsuka S.* Collection of Lanthanides and Actinides from Natural Waters with Conventional and Nanoporous Sorbents // *Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 46. № 20. P. 11251–11258. <https://doi.org/10.1021/es204192r>
2. *Zhang W., Ye G., Chen J.* New Insights into the Uranium Adsorption Behavior of Mesoporous SBA-15 Silicas Decorated with Alkylphosphine Oxide Ligands // *RSC Adv.* 2016. V. 6. № 2. P. 1210–1217. <https://doi.org/10.1039/C5RA21636B>
3. *Johnson B.E., Santschi P.H., Shane Addleman R., Douglas M., Davidson J.D., Fryxell G.E., Schwantes J.M.* Collection of Fission and Activation Product Elements from Fresh and Ocean Waters: a Comparison of Traditional and Novel Sorbents // *Appl. Radiat. Isot.* 2011. V. 69. № 1. P. 205–216. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2010.07.025>
4. *Budnyak T.M., Strizhak A.V., Gladysz-Plaska A., Sternik D., Komarov I.V., Kolodynska D., Majdan M., Tertykh V.A.* Silica with Immobilized Phosphinic Acid-Derivative for Uranium Extraction // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 314. P. 326–340. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.04.056>
5. *Atanassova M.* Ordered Mesoporous Silicas Containing Imidazolium Substructures for Solid-Liquid Extraction of Metallic Anions ReO_4^- // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. № 1. P. 696–706. <https://doi.org/10.1134/S0036023621050028>
6. *Yao Y., Xu F., Chen M., Xu Z., Zhu Z.* Adsorption Behavior of Methylene Blue on Carbon Nanotubes // *Biores. Technol.* 2010. V. 101. № 9. P. 3040–3046. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.042>
7. *Desouky A.M.* Remove Heavy Metals from Groundwater Using Carbon Nanotubes Grafted with Amino Compounds // *Sep. Sci. Technol.* 2018. V. 53. № 11. P. 1698–1702. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1441304>
8. *Pyrzynska K., Stafiej A.* Sorption Behavior of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) onto Carbon Nanotubes // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2012. V. 30. № 1. P. 41–53. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.581056>
9. *Tian K., Wu J.L., Wang J.L.* Adsorptive Extraction of Uranium(VI) from Seawater Using Dihydroimidazole Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes // *Radiochim. Acta.* 2018. V. 106. № 9. P. 719–731. <https://doi.org/10.1515/ract-2017-2913>
10. *Peng W.J., Li H.Q., Liu Y.Y., Song S.X.* A Review on Heavy Metal Ions Adsorption from Water by Graphene Oxide and Its Composites // *J. Mol. Liq.* 2017. V. 230. P. 496–504. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.01.064>
11. *Zhao Y., Guo C., Fang H., Jiang J.* Competitive Adsorption of Sr(II) and U(VI) on Graphene Oxide Investigated by a Batch and Modeling Techniques // *J. Mol. Liq.* 2016. V. 222. P. 263–267. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.032>
12. *Gorka J., Mayer R.T., Baggetto L., Veith G.M., Dai S.* Sonochemical Functionalization of Mesoporous Carbon for Uranium Extraction from Seawater // *J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. № 9. P. 3016–3026. <https://doi.org/10.1039/C2TA01008A>
13. *Cai H., Lin X., Qin Y., Luo X.* Hydrothermal Synthesis of Carbon Microsphere from Glucose at Low Temperature and Its Adsorption Property of Uranium(VI) // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. V. 311. № 1. P. 695–705. <https://doi.org/10.1007/s10967-016-5106-9>
14. *Hadjitofi L., Pashalidis I.* Uranium Sorption from Aqueous Solutions by Activated Biochar Fibres Investigated by FTIR Spectroscopy and Batch Experiments // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. V. 304. № 2. P. 897–904. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3868-5>
15. *Калинин Ю.К., Ковалевский В.В.* Шунгитовые породы и базиты: особенности совместного генезиса // *Геология и полезные ископаемые Карелии.* 2014. Т. 17. С. 94–102.
16. *Ковалевский В.В.* Структурное состояние шунгитового углерода // *Журн. неорган. химии.* 1994. Т. 39. № 1. С. 31–35.
17. *Калинин Ю.К.* Углеродсодержащие шунгитовые породы и их практическое использование: дис. ... докт. техн. наук. 2002.
18. *Rozhkova N.N.* Role of Fullerene-like Structures in the Reactivity of Shungite Carbon as Used in New Materials with Advanced Properties // *Perspectives of Fullerene Nanotechnology* / Ed. Osawa E. Dordrecht, 2002. P. 237–251.
19. *Sheka E.F., Rozhkova N.N.* Shungite as the Natural Pantry of Nanoscale Reduced Graphene Oxide // *Int. J. Smart Nano Mater.* 2014. V. 5. № 1. P. 1–16. <https://doi.org/10.1080/19475411.2014.885913>
20. *Шалимов А.С., Ковалевский В.В., Обрезков О.Н., Ярославцев А.Б.* Сорбционные свойства шунгита // *Неорган. материалы.* 2004. Т. 40. № 4. С. 430–434.
21. *Rozhkova V.S., Kovalevskii V.V.* Determination of Adsorption of Cationic and Anionic Dyes onto Shungite by Raman Spectroscopy // *Spectroscopy.* 2019. V. 34. № 7. P. 45–54.
22. *Semenkova A., Belousov P., Rzhavskaia A., Izosimova Y., Maslakov K., Tolpeshta I., Romanchuk A., Krupskaya V.* U(VI) Sorption onto Natural Sorbents // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. V. 326. № 1. P. 293–301. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07318-y>
23. *Kovalevski V.V., Rozhkova N.N., Zaidenberg A.Z., Yermolin A.N.* Fullerene-Like Structures in Shungite and Their Physical Properties // *Mol. Mater.* 1994. V. 4. P. 77–80.
24. *Zaidenberg A.Z., Rozhkova N.N., Kovalevski V.V., Lorents D.S., Chevallier D.* Physical Chemical Model of Fullerene-Like Shungite Carbon // *Mol. Mater.* 1996. V. 8. P. 107–110.
25. *Brunauer S., Emmett P.H., Teller E.* Adsorption of Gases in Multimolecular Layers // *J. Am. Chem. Soc.* 1938. V. 60. P. 309–319.
26. *Gor G.Yu., Thommes M., Cychoz K.A., Neimark A.V.* Quenched Solid Density Functional Theory Method for Characterization Of Mesoporous Carbons by Nitrogen

- Adsorption // Carbon. 2012. V. 50. № 4. P. 1583–1590.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.037>
27. *Song Q., Ma L., Liu J., Bai C., Geng J., Wang H., Li B., Wang L., Li S.* Preparation and Adsorption Performance of 5-Azacytosine-Functionalized Hydrothermal Carbon for Selective Solid-Phase Extraction of Uranium // J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 386. № 1. P. 291–299.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.070>
28. *Zhang Y.-Z., Jin Y.-Q., Lu Q.-F., Cheng X.-S.* Removal of Copper Ions and Methylene Blue from Aqueous Solution Using Chemically Modified Mixed Hardwoods Powder as a Biosorbent // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 11. P. 4247–4253.
<https://doi.org/10.1021/ie402370d>
29. *Zhao Y., Li J., Zhang S., Wang X.* Amidoxime-Functionalized Magnetic Mesoporous Silica for Selective Sorption of U(VI) // RSC Adv. 2014. V. 4. № 62. P. 32710–32717.
<https://doi.org/10.1039/C4RA05128A>
30. *Zhang X., Wang J., Li R., Liu Q., Li L., Yu J., Zhang M., Liu L.* Efficient Removal of Uranium(VI) from Aqueous System by Heat-Treated Carbon Microspheres // Environ. Sci. Pollut. Res. 2013. V. 20. № 11. P. 8202–8209.
<https://doi.org/10.1007/s11356-013-1788-5>