УДК 661.183.4 doi: 10.25750/1995-4301-2025-4-130-139

Сорбция ионов меди из воды бентонитовыми глинами

© 2025. В. А. Сомин, д. т. н., зав. кафедрой,
Л. В. Куртукова, к. т. н., доцент,
Л. Ф. Комарова, д. т. н., профессор,
Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова,
656038, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина, д. 46,
e-mail: vladimir_somin@mail.ru

Традиционным способом удаления соединений металлов из воды является сорбционный, основанный на использовании различных материалов как природного, так и искусственного происхождения. Важную роль при выборе сорбента играет селективность и величина предельной сорбции, определение которых проводится экспериментально. К сорбентам естественного происхождения относятся бентонитовые глины, которые были изучены авторами в настоящих исследованиях. Изучена сорбция ионов меди на бентонитовых глинах месторождения Десятый Хутор (Хакассия) марки 5.1 и 6.9. Выявлено, что слои бентонитов проявляют различную способность к сорбции меди и характеризуются разным характером протекающих на них процессов. Исследования проводились на модельных растворах сульфата меди. Выявлено, что содовая активация увеличивает сорбционную ёмкость нативного бентонита марки 5.1 в 1,6 раза (с 50 до 80 мг/г) для верхнего слоя и в 1,1 раза – для нижнего слоя. Сорбционный процесс удовлетворительно описывается моделями Ленгмюра и Фрейндлиха как для нативных бентонитов, так и для модифицированных, модель Дубинина-Радушкевича адекватно описывает сорбцию только на модифицированных материалах. Сорбция ионов меди на нативном сорбенте и активированном нижнем слое характеризуется как физическая, в то время как на активированном верхнем слое протекает хемосорбционный процесс. Сорбционная ёмкость активированного гидроксидом натрия бентонита (верхний слой) составляет 81–84 мг/г, что позволяет использовать его при очистке медьсодержащих сточных вод и тем самым снизить негативное воздействие на поверхностные водные объекты.

Ключевые слова: сорбция, ионы меди, бентонитовые глины, очистка воды, загрязнение, тяжёлые металлы.

Sorption of copper ions from water by bentonite clays

© 2025. V. A. Somin ORCID: 0000-0003-3276-5174,
L. V. Kurtukova ORCID: 0009-0004-5498-7012,
L. F. Komarova ORCID: 0000-0001-9321-5729,
Altai State Technical University named after I. I. Polzunov,
46, Lenin Ave., Barnaul, Russia, 656038,
e-mail: vladimir_somin@mail.ru

The traditional method of removing metal compounds from water is sorption, based on the use of various materials of both natural and artificial origin, which must be available, have high mechanical strength, the ability to regenerate multiple times, and resistance to aggressive environments. An important role in choosing a sorbent is played by selectivity and the value of the maximum sorption, the determination of which is carried out experimentally. Sorbents of natural origin include bentonite clays, which were studied by the authors in these studies. The results of studies on the sorption of copper ions on bentonite clays of the Desyaty Khutor deposit (Khakassia) grades 5.1 and 6.9 are presented. Native bentonite of both grades was washed with distilled water to remove large impurities, after which the suspension was settled and separated by density into a lower and upper layer. The layers were separated, then they were activated with a 5% solution of sodium bicarbonate. After that, the obtained activated bentonites of each grade were dried to a constant weight at a temperature of 105 °C. It was revealed that the bentonite layers exhibit different copper sorption abilities and are characterized by different nature of the processes occurring on them. The studies were carried out on model copper sulfate solutions. It was revealed that soda activation increases the sorption capacity of native bentonite grade 5.1 by 1.6 times (from 50 to 80 mg/g) for the upper layer and by 1.1 times for the lower layer. The sorption process is satisfactorily described by the Langmuir and Freundlich models for both native and modified bentonites, the Dubinin-Radushkevich model adequately describes sorption only on modified materials. Sorption of copper ions on the native sorbent and the activated lower layer is characterized as physical, while the chemisorption process occurs on the activated upper layer. The sorption capacity of bentonite activated by sodium hydroxide (upper layer) is 81–84 mg/g, which allows it to be used in the purification of copper-containing wastewater and thereby reduce the negative impact on surface water bodies.

Keywords: sorption, copper ions, bentonite clays, water treatment, pollution, heavy metals.

Загрязнение водных ресурсов соединениями тяжёлых металлов относится к одной из наиболее острых проблем современности. В Алтайском крае осуществляется мониторинг ионов меди на шести водных объектах в 13 створах. Превышение норматива в разовых пробах отмечалось для рек Обь (выше и ниже г. Барнаула), Алей (выше и ниже г. Рубцовска), Чумыш (г. Заринск). Согласно государственным докладам «О состоянии и об охране окружающей среды в Алтайском крае» за 2022 и 2023 гг., в воде всех вышеупомянутых рек средние концентрации превышают величину допустимого уровня. В частности, в р. Бия ниже г. Бийска фиксируется ежегодное превышение ПДК по ионам меди от 4,3 до 27,7 раз при единичном зафиксированном превышении ПДК в апреле 2022 г. в 163 раза. Повторяемость превышений ПДК в разовых пробах для этой реки составляет 87,5%. Такое экстремально высокое загрязнение воды медью обусловлено, во-первых, использованием соединений меди в различных отраслях промышленности (при нанесении медных покрытий, в холодильной технике); во-вторых, присутствием медьсодержащих препаратов в составе пестицидов, а также наличием медьсодержащих пород, которые широко представлены в предгорных и горных районах Алтая, откуда соединения меди могут выщелачиваться. Вместе с тем, антропогенное поступление меди значительно превышает природное.

В этой связи очистка сточных вод от ионов меди является актуальной задачей, решение которой позволит снизить воздействие на водные объекты. Для этого используются методы физико-химической, электрохимической и биохимической очистки. Традиционными способами удаления соединений металлов из воды являются ионообменные, мембранные и сорбционные. Последние основаны на использовании различных материалов как природного, так и искусственного происхождения, которые должны быть доступными, иметь высокую механическую прочность, способность к многократной регенерации, устойчивость к агрессивным средам. Важную роль при выборе сорбента играет селективность и величина предельной сорбции, определение которых проводится экспериментально. К сорбентам естественного происхождения относятся цеолиты, диатомиты, глинистые породы, в том числе бентонитовые глины и ряд других. Их отличает достаточно высокая сорбционная ёмкость, избирательность к извлекаемым компонентам, невысокая стоимость и доступность. Глинистые породы из-за наличия в кристаллической решётке минералов катионов некоторых металлов способны к протеканию реакций обмена с ионами, присутствующими в воде, что делает их перспективным сырьём для получения сорбционно-ионообменных материалов, которые могут быть использованы для очистки воды от соединений металлов и, в частности, от ионов меди [1].

В настоящее время широко известны материалы на основе бентонитовых глин, которые используются для извлечения металлов из воды. В частности, в институте катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева Национальной Академии наук Азербайджана исследована сорбция ионов свинца и марганца на модифицированном бентоните [2]. Выявлено, что равновесие достигается в течение 15–45 мин, при этом с увеличением концентрации указанных ионов в растворах в пределах от 0,1 до 0,5 ммоль/дм^3 ёмкость сорбентов увеличивается, а извлечение происходит преимущественно по ионообменному механизму.

Авторами работы [3] проведено сравнение структуры и химического состава двух модификаций бентонита (обработанного углеродными нанотрубками и гидрофобизированного) и установлено, что наиболее высокие значения сорбции ионов железа и меди получены на гидрофобизированном бентоните, обожжённом при температуре 550 °C.

Высокотемпературный обжиг бентонита при аналогичной температуре использован в работе [4]. На полученном материале оценивалась эффективность очистки от ионов свинца, железа и мышьяка, которая составила от 37 до 87%. При этом отмечено, что сорбционная ёмкость по отношению к железу была выше, чем к свинцу или мышьяку.

В Курганском государственном университете проведено исследование по изучению механизма сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине Зырянского месторождения. Определено, что при сорбции из индивидуальных растворов ионов металлов в области малых концентраций эффективность сорбции свинца выше, чем меди, а при переходе к большим концентрациям – наоборот [5].

Изучена модификация бентонитов Зырянского месторождения методом пилларирования полигидроксокатионами железа и алюминия [6]. В результате проведённых работ удалось увеличить сорбционную ёмкость бентонитов до 670 мг/г при равновесной концентрации в водной фазе 15,4 г/дм^3. Сделано

предположение, что увеличение сорбции может быть связано с гидролизом ионов меди на поверхности оксидов железа и алюминия и последующим образованием полиядерных кластеров меди.

Авторами работы [7] получены сорбционные материалы на основе ферритизированного гальваношлама, терморасширенного оксида графена и хитозана для удаления из сточных вод ионов меди и цинка. Максимальная сорбционная ёмкость по отношению к ионам меди составила 6,9 ммоль/г, к ионам цинка – 2,6 ммоль/г. Отмечено, что извлечение металлов идёт по хемосорбционному механизму, что подтверждается наличием на поверхности материала функциональных амино- и гидроксильных групп. Изотермы сорбции данных металлов относятся к I типу по классификации Гильса, что характерно для протекания адсорбции с образованием монослоя на пористом твёрдом теле.

Некоторые разновидности бентонитовых глин достаточно активны в естественном природном состоянии, но большинство из них целесообразно активировать (модифицировать) химическим или термическим способами для увеличения их пористости, термической стабильности, изменения химической природы поверхности и, как следствие, повышения сорбционной ёмкости. Наиболее распространёнными способами активации являются обработка растворами кислот и щелочей, а также термический метод. Кроме этого, бентониты могут быть активированы другими агентами, например, магнитными частицами [8], поверхностно-активными веществами [9, 10], хитозаном [11].

Введение минеральных добавок в состав органических сорбентов приводит к увеличению плотности и зольности материалов, но вместе с тем снижает сорбционную ёмкость, для восстановления которой необходимо применять дополнительные меры, в частности введение дополнительных функциональных групп (активирование) [12].

Активированные бентонитовые глины могут быть использованы не только для удаления из вод металлов, но и органических компонентов, в частности поверхностно-активных веществ [13], нефтепродуктов [14, 15], фенолов [16, 17], красителей [18, 19].

Целью настоящей работы является изучение сорбционных свойств бентонитовых глин по отношению к ионам меди для применения в очистке антропогенно загрязнённых вод.

Объекты и методы исследования

Авторами в настоящей работе изучался процесс сорбции ионов меди на активированном бентоните месторождения Десятый Хутор (Хакассия) марки 5.1 и 6.9. Бентониты данного месторождения имеют повышенное содержание монтмориллонита (77,1%), наряду с которым из глинистых минералов присутствуют каолинит, кварц, микроклин, альбит, кальцит и, в незначительном количестве, гипс и пирит [20]. Исследования проводили на модельных растворах сульфата меди. Массовую концентрацию ионов меди в водных растворах определяли колориметрически по методике измерений ПНД Ф 14.1:2:4.48-96.

Нативный бентонит обеих марок по отдельности отмывали дистиллированной водой от крупных примесей, после чего суспензию отстаивали с разделением по плотности на нижний и верхний слои. Затем слои отделяли, проводили их активацию 5% раствором гидрокарбоната натрия. После этого полученные активированные бентониты каждой марки высушивали до постоянной массы при температуре 105 °С и использовали для исследований.

Процесс сорбции изучали в статических условиях на растворах сульфата меди с начальной концентрацией ионов меди 100, 300, 400, 500, 600, 800, 1000, 1200 и 1500 мг/дм^3. В параллельных экспериментах относительная погрешность между полученными данными составляла не более 30%.

Величину сорбции (сорбционную ёмкость, А, мг/г) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_s - C_e) \cdot V}{m}, \qquad (1)$$

где C_s – начальная концентрация ионов меди, мг/дм^3; C_e – равновесная концентрация сорбата, мг/дм^3; m – масса сухой глины, г; V – объём раствора (0,1 дм^3).

Для полученных в результате исследований данных рассчитывали величину стандартного среднеквадратического отклонения.

Результаты и обсуждение

Полученные экспериментальные данные по сорбции ионов меди использовали для построения изотерм сорбции (рис. 1). Отмечено, что наибольшей сорбционной способностью обладает активированный верхний слой бентонита (А=80 мг/г). Выявлено, что содовая активация увеличивает сорбционную ёмкость нативного образца марки 5.1 в 1,6 раза (с 50 до

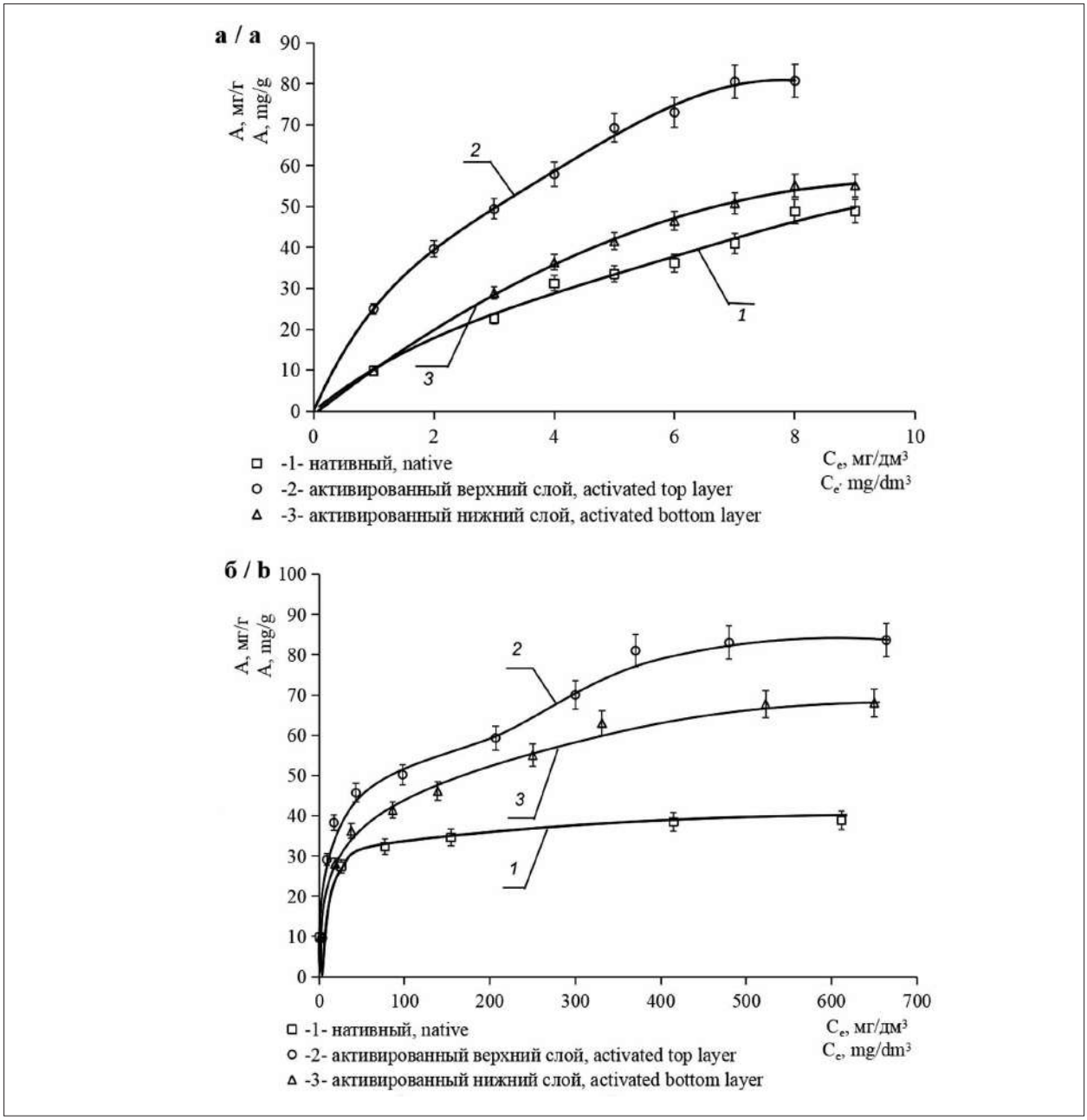

Рис. 1. Зависимость сорбционной ёмкости (А) от равновесной концентрации (C_e) ионов меди на бентоните: а) марки 5.1, б) марки 6.9
Fig. 1. The sorption capacity (A) dependence on the equilibrium concentration (C_e) of copper ions on bentonite: a) grade 5.1, b) grade 6.9

80 мг/г) для верхнего слоя и в 1,1 раза – для нижнего слоя (рис. 1а).

Для равновесной концентрации ионов меди рассчитывали стандартное (среднеквадратическое) отклонение, абсолютная величина которого показана на рисунке 1.

Результаты экспериментов по определению статической ёмкости бентонита марки 6.9 по отношению к ионам меди приведены на рисунке 1б. Отмечено, что наибольшей сорбционной способностью также обладает верхний слой, ёмкость которого примерно одинакова с бентонитом марки 5.1 и составила 84 мг/г. В этом случае содовая активация увеличивает сорбционную ёмкость образца марки 6.9 в 2 раза для верхнего слоя бентонита.

В целом отмечено, что наибольшей сорбционной ёмкостью по отношению к ионам меди обладает активированный гидрокарбонатом натрия верхний слой бентонита обеих марок.

Описание сорбционного равновесия может осуществляться с применением различных моделей, в частности Ленгмюра, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича.

Описание процесса сорбции с использованием изотермы Ленгмюра основано на предположении, что элементарные участки, имеющиеся на поверхности адсорбента, могут сорбировать только одну молекулу сорбата, а количество сорбционных центров эквивалентно количеству сорбируемого вещества. Процесс при этом является обратимым и равновесным. Уравнение Ленгмюра обычно используют в следующем виде:

$$A = \frac{A_\infty \cdot K \cdot C_e}{\left(1 + K_L \cdot C_e\right)}, \quad (2)$$

где A – сорбционная ёмкость, мг/г, C_e – равновесная концентрация сорбата, мг/дм^3; K_L – константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность сорбции, дм^3/мг, A_∞ – предельное количество сорбированного вещества, мг/г.

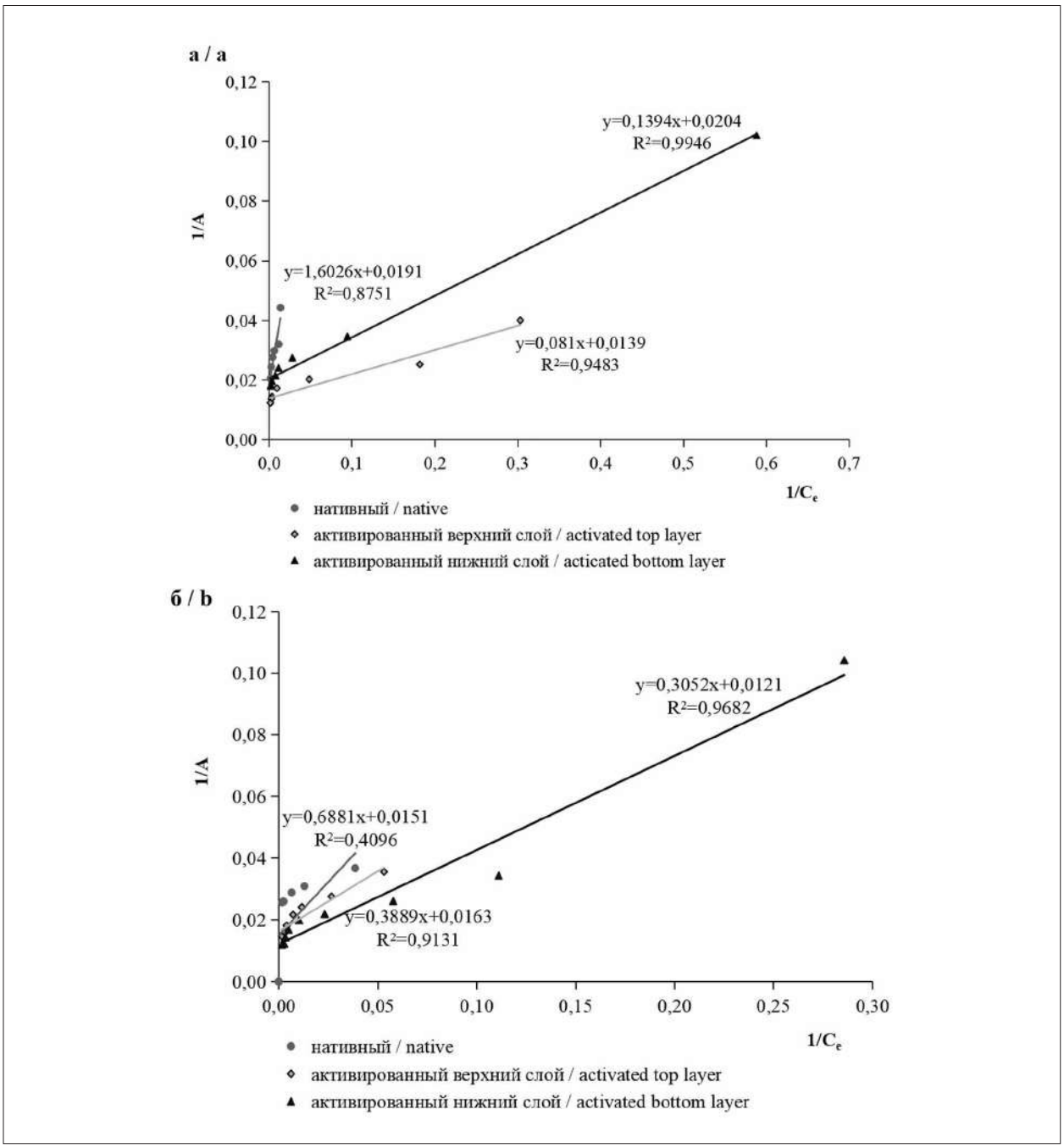

Рис. 2. Линеаризованные изотермы сорбции ионов меди бентонитом по модели Ленгмюра: а) бентонит марки 5.1, б) бентонит марки 6.9
Fig. 2. Linearized isotherms of copper ion sorption by bentonite according to the Langmuir model: a) bentonite grade 5.1, b) bentonite grade 6.9

Таблица 1 / Table 1

Рассчитанные значения максимальной сорбционной ёмкости (A_∞) и константы сорбционного равновесия (K_L) по модели Ленгмюра / Calculated values of the maximum sorption capacity (A_∞) and the sorption equilibrium constant (K_L) according to the Langmuir model

Вид материала Type of material	Марка бентонита / Bentonite grade			
	5.1		6.9	
	A_∞	K_L	A_∞	K_L
Нативный бентонит / Native bentonite	52,35	0,0317	66,22	0,0219
Активированный верхний слой бентонита Activated top layer of bentonite	71,94	0,1716	61,35	0,0419
Активированный нижний слой бентонита Activated bottom layer of bentonite	49,01	0,1463	82,64	0,0396

Уравнение (2) линеаризуется в координатах $1/A=f(1/C_e)$ и может быть представлено следующим образом:

$$\frac{1}{A}=\frac{1}{A_\infty}+\frac{1}{K_L\cdot A\cdot C_e}. \quad (3)$$

В результате обработки экспериментальных данных по модели Ленгмюра были получены зависимости, представленные на рисунке 2.

Как видно на рисунке 2, значения коэффициентов корреляции линейных зависимостей достаточно высоки, что позволяет предполагать мономолекулярный характер сорбции. Рассчитанные значения максимальной адсорбции и константы сорбционного равновесия приведены в таблице 1.

Модель Фрейндлиха используется для описания сорбции на гетерогенной поверхности и исходит из предположения, что сорбционные центры обладают различными величинами энергии и, в первую очередь, происходит заполнение тех из них, которые обладают максимальной энергией. Данная модель математически выражается следующим образом:

$$A=K_F\cdot C_e^n \quad (4)$$

где K_F – константа равновесия уравнения Фрейндлиха, отражающая относительную сорбционную способность, n – параметр, указывающий на интенсивность взаимодействия адсорбент-адсорбат.

Уравнение 4 линеаризуется в координатах $\log A=f(\log C_e)$ и может быть представлено в виде:

$$LogA=logK_F+nlogC_e. \quad (5)$$

Построенные в данных координатах линеаризованные изотермы сорбции представлены на рисунке 3.

Отмечено, что все зависимости с высоким коэффициентом корреляции могут быть описаны данной теорией, в связи с этим далее были рассчитаны параметры сорбционного взаимодействия, представленные в таблице 2.

Константа сорбционного взаимодействия K_F и параметр n значительно больше у активированного бентонита марки 5.1 из верхнего слоя, в то время как для марки бентонита 6.9 большие значения этих величин отмечены для нативного бентонита. В обоих случаях наименьшие значения зафиксированы для активированного нижнего слоя, что говорит о значительном различии в составе верхнего и нижнего слоёв бентонита.

Для процесса сорбции на твёрдых микропористых сорбентах используется модель Дубинина-Радушкевича, которая описывает-

Таблица 2 / Table 2

Рассчитанные значения константы сорбционного равновесия K_F и параметра n по модели Фрейндлиха / Calculated values of the sorption equilibrium constant K_F and parameter n according to the Freundlich model

Вид материала Type of material	Марка 5.1 / Grade 5.1		Марка 6.9 / Grade 6.9	
	K_F	n	K_F	n
Нативный бентонит / Native bentonite	9,300	3,989	19,244	8,811
Активированный верхний слой бентонита Activated top layer of bentonite	24,992	5,510	14,093	4,063
Активированный нижний слой бентонита Activated bottom layer of bentonite	11,655	3,744	10,491	2,927

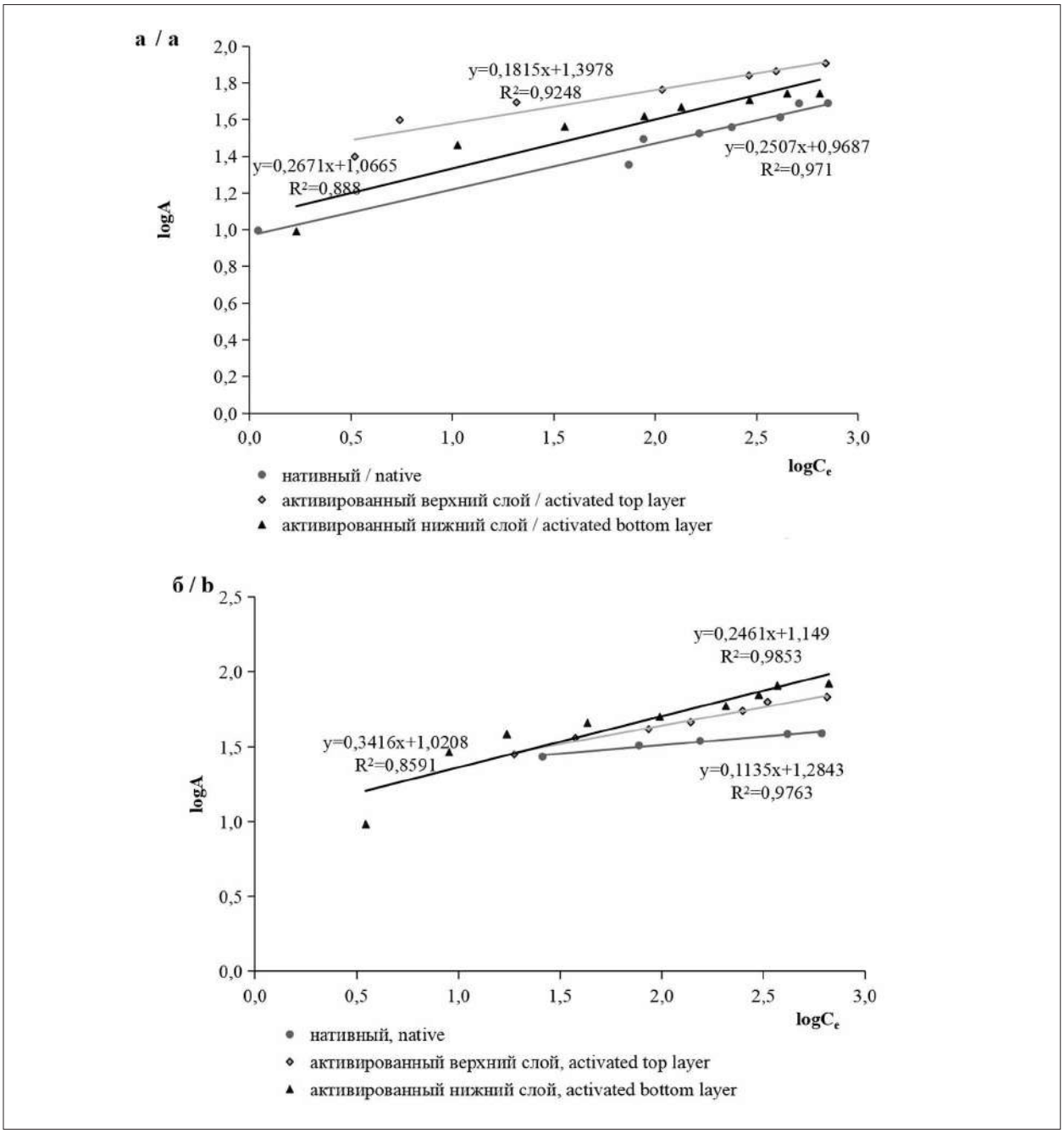

Рис. 3. Линеаризованные изотермы сорбции по модели Фрейндлиха:
а) бентонит марки 5.1, б) бентонит марки 6.9
Fig. 3. Linearized isotherms of sorption according to the Freundlich model:
a) bentonite grade 5.1, b) bentonite grade 6.9

ся уравнением 6 и линеаризуется в координатах $lnA = f(ln(C_s/C_e)^2)$:

$$A = A_\infty exp\left(\frac{R \cdot T}{E} \cdot \frac{C_s}{C_e}\right)^2 \quad (6)$$

где C_s – начальная концентрация адсорбата, мг/дм^3; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, градусы К; E – энергия адсорбции.

Модель позволяет установить физический или химический характер сорбции и является более общей по отношению к модели Ленгмюра, так как не предполагает гомогенности поверхности и постоянства адсорбционного потенциала. Линеаризованные изотермы сорбции ионов меди на нативном и активированном бентоните представлены на рисунке 4, а данные по максимальной сорбционной ёмкости – в таблице 3.

Низкие коэффициенты корреляции в случае описания процесса на нативных бентонитах (рис. 4) не позволяют использовать теорию Ду-

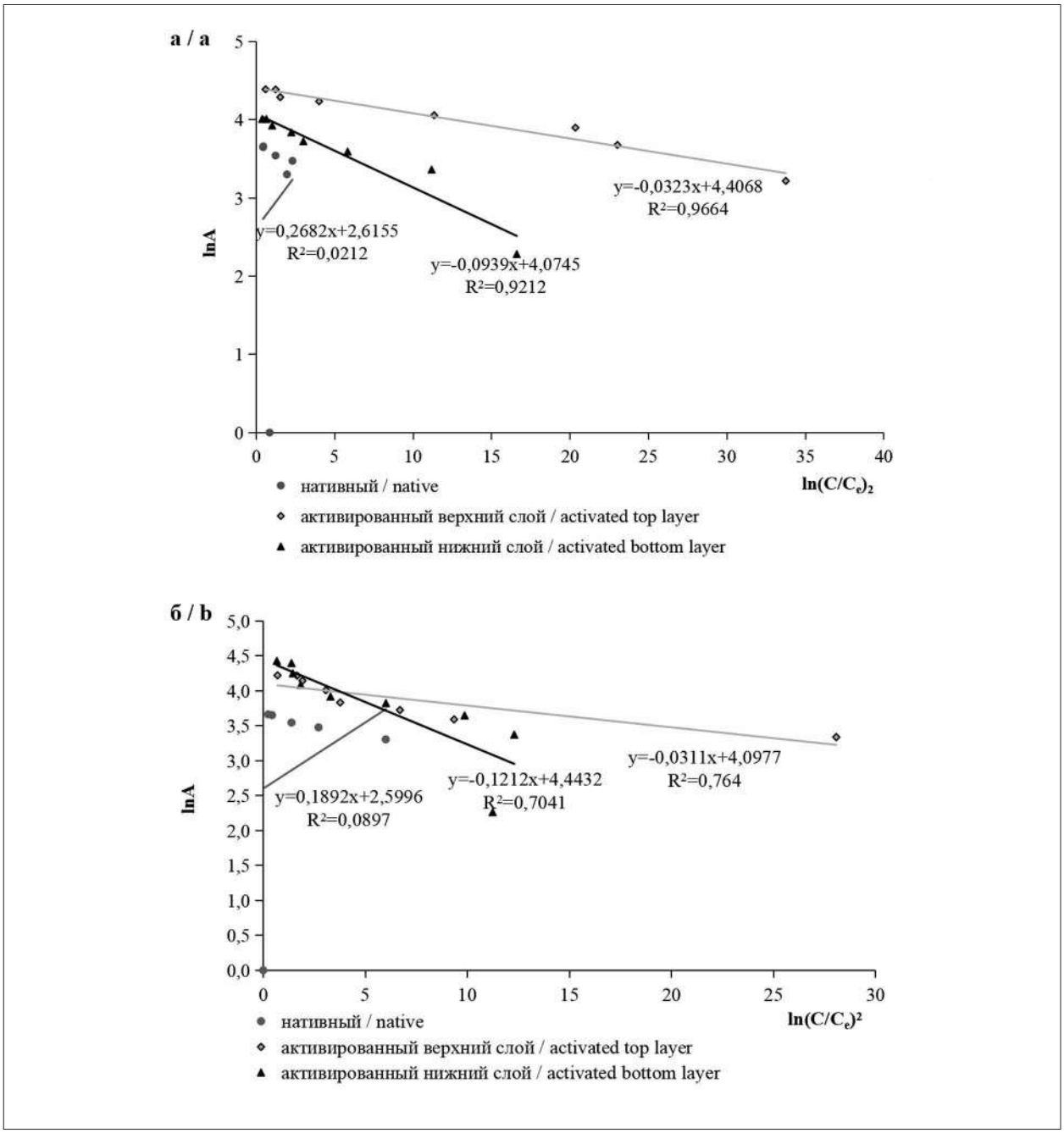

Рис. 4. Линеаризованные изотермы сорбции ионов меди бентонитом по модели Дубинина-Радушкевича: а) бентонит марки 5.1, б) бентонит марки 6.9
Fig. 4. Linearized isotherms of sorption according to the Dubinin-Radushkevich model: a) bentonite grade 5.1, b) bentonite grade 6.9

бинина-Радушкевича для описания сорбции ионов меди. Величина энергии адсорбции для нативного сорбента значительно менее 8 кДж/моль, что характеризует физический характер процесса. При этом после активации энергия возрастает примерно вдвое, но, вероятно, попрежнему преобладает физическая сорбция. В случае сорбции ионов меди на активированном верхнем слое бентонита энергия адсорбции значительно выше 8 кДж/моль, что позволяет предполагать хемосорбционный процесс.

Теоретически рассчитанные значения максимальной сорбционной ёмкости ионов меди на бентонитах обеих марок по моделям Ленгмюра, Фрейндлиха и экспериментально полученные представлены в таблице 4.

Как уже было отмечено, для нативного материала использование модели Дубинина-Радушкевича не даёт удовлетворительных результатов ввиду низких коэффициентов корреляции линейных зависимостей. В остальных случаях данные модели позволяют адекватно

Таблица 3 / Table 3

Рассчитанные значения максимальной сорбционной ёмкости A_∞, мг/г, и энергии сорбции E, кДж/моль, по модели Дубинина-Радушкевича / Calculated values of the maximum sorption capacity A_∞, mg/g, and sorption energy E, kJ/mol,according to the Dubinin-Radushkevich model

Вид материала / Type of material	Марка бентонита / Bentonite grade			
	5.1		6.9	
	A_∞	E	A_∞	E
Нативный бентонит / Native bentonite	13,434	4,81	13,224	5,73
Активированный верхний слой бентонита Activated top layer of bentonite	79,604	13,85	58,560	14,17
Активированный нижний слой бентонита Activated bottom layer of bentonite	57,226	8,15	82,530	7,16

Таблица 4 / Table 4

Теоретически полученные и экспериментально установленные значения максимальной сорбции ионов меди исследуемыми бентонитами марки 5.1 и 6.9, мг/г
Theoretically obtained and experimental values of the maximum sorption of copper ions by the studied bentonites grades 5.1 and 6.9, mg/g

Вид материала Type of material	Модель Ленгмюра Langmuir model		Модель Дубинина-Радушкевича Dubinin-Radushkevich model		Экспериментально установленная Experimentally established	
	марка / grade					
	5.1	6.9	5.1	6.9	5.1	6.9
Нативный бентонит / Native bentonite	52,3	66,2	13,4	13,2	48,9	38,9
Активированный верхний слой бентонита Activated top layer of bentonite	71,9	61,3	79,6	58,5	80,7	82,1
Активированный нижний слой бентонита Activated bottom layer of bentonite	49,0	82,6	57,2	82,5	55,2	68,0

рассчитывать величину максимальной сорбции ионов меди бентонитовыми глинами.

Выводы

На основании проведённых исследований можно сделать вывод о возможности использования бентонитовых глин месторождения Десятый Хутор (Хакассия) для очистки сточных вод от ионов меди. Активация гидрокарбонатом натрия позволяет увеличить в 1,6–2,0 раза сорбционную ёмкость нативного материала.

Сорбционный процесс удовлетворительно описывается моделями Ленгмюра и Фрейндлиха как для нативных бентонитов, так и для модифицированных. Модель Дубинина-Радушкевича адекватно описывает сорбцию только на модифицированных материалах.

Сорбция ионов меди на нативном сорбенте и активированном нижнем слое бентонита характеризуется как физическая, в то время как на активированном верхнем, вероятно, протекает хемосорбционный процесс.

Сорбционная ёмкость активированного гидроксидом натрия бентонита (верхний слой) составляет 81–84 мг/г, что позволяет использовать его при очистке медьсодержащих сточных вод и тем самым снизить негативное воздействие на поверхностные водные объекты.

References

1. Somin V.A., Fogel A.A., Komarova L.F. Water treatment from heavy metals ions on sorbents from wood waste and mineral stock // Ecology and Industry of Russia. 2014. No. 2. P. 56–60 (in Russian). doi: 10.18412/1816-0395-2014-2-56-60

2. Mammadova S.A., Ismayilova V.A., Machmudov F.T., Teymurova E.M., Abdullaeva L.A. Sorption of Pb^{2+} and Mn^{2+} ions on modified bentonite // Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy. 2021. V. 21. No. 6. P. 850–859 (in Russian). doi: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3831

3. Atamanova O.V., Tikhomirova E.I., Glubokaya A.S., Koshelev A.V. Studying the structure and properties of sorption materials made on the bases of modified bentonite // Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra Rossijskoj akademii nauk. 2023. V. 25. No. 6 (116). P. 155–164 (in Russian). doi: 10.37313/1990-5378-2023-25-6-155-164

4. Koshelev A.V., Vedeneeva N.V., Zamatyrina V.A., Tichomirova E.I., Skidanov E.V. Development of technology for obtaining sorbents based on bentonite clays for water purification systems // Water and Ecology: Problems and Solutions. 2018. No. 2 (74). P. 32–39 (in Russian). doi: 10.23968/2305–3488.2018.20.2.32–39

5. Kostin A.V., Mostalygina L.V., Bukhtoyarov O.I. Study of the mechanism of sorption of copper and lead ions on bentonite clay // Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy. 2012. V. 12. No. 6. P. 949–957 (in Russian).

6. Fedorov Yu.S., Samonin V.V., Gaditskaya O.V. Investigation of sorption of cations and anionic complexes of copper by sorbents on the basis of modified bentonite // Bulletin of the Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University). 2018. No. 44. P. 82–86 (in Russian). doi: 10.15217/issn1998984-9.2018.44.82

7. Tatarintseva E.A., Arefieva O.A., Olshanskaya L.N., Petrov A.A., Bugerara F. Extraction of copper and zinc ions from wastewater by a sorbent based on chitosan // Theoretical and Applied Ecology. 2023. No. 1. P. 148–153 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2023-1-148-153

8. Mockovčiaková A., Orolínová Z., Škvarla J. Enhancement of the bentonite sorption properties // J. Hazard. Mater. 2010. V. 180. No. 1–3. P. 274–281. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.027

9. Alkaram U.F., Mukhlis A.A., Al-Dujaili A.H. The removal of phenol from aqueous solutions by adsorption using surfactant-modified bentonite and kaolinite // J. Hazard. Mater. 2009. V. 169. No. 1–3. P. 324–332. doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.03.153

10. Díaz-Nava M.C., Olguín M.T., Solache-Ríos M. Adsorption of phenol onto surfactants modified bentonite // J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 2012. V. 74. P. 67–75. doi: 10.1007/s10847-011-0084-6

11. Guo J., Chen S., Liu L., Li B., Yang P., Zhang L., Feng Y. Adsorption of dye from wastewater using chitosan-CTAB modified bentonites // J. Colloid Interface Sci. 2012. V. 382. No. 1. P. 61–66. doi: 10.1016/j.jcis.2012.05.044

12. Ushakova E.S., Solovyova L.V., Ushakov A.G. Strengthening of carbon sorbents by the introduction of mineral additives // Theoretical and Applied Ecology. 2022. No. 1. P. 129–133 (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2022-1-129-133

13. Pokidko B.V., Bukanova E.F., Tutorsky I.A., Il'ina M.B. Influence of Ca^{2+} on the adsorption of different surfactants in the bentonite-water interface // Fine Chemical Technologies. 2009. V. 4. No. 1. P. 77–83 (in Russian).

14. Merkushina K.V., Rodionov A.I. Application of modified bentonite clay for removal of oil products from wastewater // Uspekhi v himii i himicheskoj tekhnologii. 2009. V. 23. No. 10 (103). P. 88–91 (in Russian).

15. Eman E.A. Modified activated carbon and bentonite used to adsorb petroleum hydrocarbons emulsified in aqueous solution // Am. J. Environ. Prot. 2013. V. 2. No. 6. P. 161–169. doi: 10.11648/j.ajep.20130206.17

16. Safarov R.S. Study of phenol adsorption on modified forms of bentonite // Al'manah sovremennoj nauki i obrazovaniya. 2009. No. 5 (24). P. 123–125 (in Russian).

17. He H., Xu E., Qiu Z., Wu T., Wang S., Lu Y., Chen G. Phenol adsorption mechanism of organically modified bentonite and its microstructural changes // Sustainability. 2022. V. 14. No. 3. Article No. 1318. doi: 10.3390/su14031318

18. Anirudhan T.S., Ramachandran M. Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm // Process Saf. Environ. Prot. 2015. V. 95. P. 215–225. doi: 10.1016/j.psep.2015.03.003

19. Chinoune K., Bentaleb K., Bouberka Z., Nadim A., Maschk U. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite // Applied Clay Science. 2016. V. 123. P. 64–75. doi: 10.1016/j.clay.2016.01.006

20. Belousov P.E., Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Zhigarev V.V. Bentonite clays from 10th Khutor deposit: features of genesis, composition and adsorption properties // RUDN Journal of Engineering Researches. 2017. V. 18. No. 1. P. 135–143 (in Russian). doi: 10.22363/2312-8143-2017-18-1-135-143