

УДК 622.7

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО САПОНИТА
ПРИ ОЧИСТКЕ ТЕХНОГЕННЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

В. Г. Миненко

*Институт проблем комплексного освоения недр им. академика Н. В. Мельникова РАН,
E-mail: vladi200@mail.ru, Крюковский тупик, 4, 111020, г. Москва, Россия*

Изучены сорбционные свойства электрохимически и термически модифицированного сапонита по отношению к тяжелым металлам. Экспериментально определены рациональные параметры использования и регенерации сорбента, обеспечивающие максимальную статическую обменную емкость по катионам тяжелых металлов, а также получение продуктивных растворов с высокой концентрацией металлов.

Сорбент, модифицированный сапонит, тяжелые металлы, техногенные воды, очистка, статическая обменная емкость.

DOI: 10.15372/FTPRPI20210214

Актуальность очистки сапонитсодержащих техногенных вод предприятий ПАО “Севералмаз” (Ломоносовское месторождение) обусловлена необходимостью организации качественной системы водооборота, обеспечивающей высокое извлечение алмазов в процессах обогащения, снижение экологической нагрузки на окружающую среду и попутное получение целевых товарных продуктов [1–3]. Ранее в ИПКОН РАН для осветления техногенных вод предприятий ПАО “Севералмаз” и попутного извлечения сапонитсодержащего продукта был разработан и апробирован безреагентный метод электрохимической сепарации, основанный на электрофоретическом извлечении сапонита на аноде и осмотическом выделении воды на катоде. Получаемый концентрат — электрохимически модифицированный сапонит характеризуется более плотной упаковкой, развитой удельной поверхностью, более высоким содержанием сапонита (74.5 %) при снижении содержания в нем кварца и доломита на 4 %. Кроме того, совместно с сотрудниками Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН установлено, что электрохимическая сепарация с последующей термоактивацией при 750 °С сапонитового продукта позволяет повысить его прочностные свойства и сорбционную емкость [1, 2].

В последнее время особое внимание уделяется вопросам модифицирования глинистых минералов (сметитов) и других природных минеральных сорбентов с целью улучшения их свойств для последующего использования в производстве сорбентов тяжелых металлов, радиоактивных элементов и нефтепродуктов [4–13].

Цель настоящей работы — исследование сорбционных свойств электрохимически и термически модифицированного сапонита по отношению к тяжелым металлам, а также возможности его регенерации с получением растворов ценных металлов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материала исследований служили образцы модифицированного сапонита после гранулирования и термообработки при 750 °С (далее сорбенты) классов крупности $-2+1$, $-1+0.5$, $-0.5+0.16$, $-0.16+0.044$, $-0.044+0$, -0.007 мм. Химический состав модифицированного сапонита представлен ниже, %:

Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	п.п.п.	Прочее
0.24	16.19	7.15	46.58	1.74	4.21	0.92	0.12	7.62	0.51	14.65	0.07

Изучение морфологии и элементного состава поверхности сорбентов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной спектроскопии с использованием аналитического электронного микроскопа LEO 1420VP с энергодисперсионным спектрометром INCA Oxford 350 в Аналитическом центре изучения природного вещества при комплексном освоении недр (АЦ ИПКОН РАН).

Концентрацию ионов меди, никеля, цинка, кобальта, марганца, стронция, молибдена, кальция, магния, натрия и калия в исследуемых растворах определяли методом масс-спектропии (МС-ИСП) на приборе ELAN 6100 DRC-e (Perkin Elmer, США) в НИЦ “Курчатовский институт” — ИРЕА. Концентрацию ионов меди — фотоколориметрическим методом. Работы выполнены согласно стандарту СТО РосГео 08-002-98 “Гидрометаллургические способы оценки минерального сырья. Ионообменные процессы”.

Извлечение элемента (%) на сорбенте вычисляли по формуле

$$\varepsilon = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}})}{C_{\text{исх}}} \cdot 100,$$

здесь $C_{\text{исх}}$ — концентрация элемента в исходном растворе, мг/дм³; $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация извлекаемого элемента в растворе, мг/дм³.

Статическая обменная емкость (СОЕ) рассчитывалась следующим образом:

$$\text{СОЕ} = \frac{(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) V}{g},$$

где g — масса сухого сорбента, г; V — объем исследуемого раствора, дм³.

Исследования по определению СОЕ сорбента проводились при следующих условиях: соотношение сорбента к раствору 1:5; 1:25; 1:50; 1:100; 1:200, 1:400 и 1:1000; продолжительность контакта при непрерывном перемешивании 2–240 ч. Растворы металлов готовили из химически чистых солей: CuSO₄·5H₂O, NiSO₄·7H₂O, NiCl₂·6H₂O, ZnSO₄, CoCl₂·6H₂O, MnSO₄·5H₂O, SrCl₂·6H₂O и Na₂MoO₄·2H₂O. Концентрации металлов в исследуемых растворах 0.05–4.0 г/дм³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты определения СОЕ сорбента по отношению к катионам Cu²⁺ в зависимости от его крупности. Установлено, что снижение крупности сорбента с 2 мм до 7 мкм обеспечивает увеличение СОЕ контакта более чем в 12 раз (с 9 до 110 мг/г). Однако в связи с тем, что промышленное использование сорбента крупностью менее 0.044 мм затруднительно, дальнейшие эксперименты выполнены на классе крупности $-0.16+0.044$ мм.

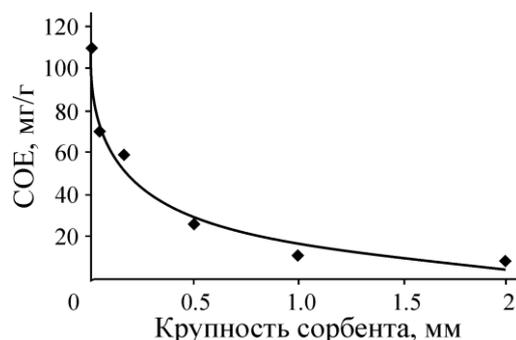


Рис. 1. Зависимость СОЕ сорбента от его крупности (исходная концентрация катионов в растворе 1000 мг/дм^3 , продолжительность контакта 4 ч, соотношение сорбента к раствору 1 : 100)

Из данных табл. 1 по извлечению катионов меди и СОЕ сорбента видно, что максимальное значение СОЕ по отношению к катионам меди (87.1 мг/г) получено при соотношении сорбента к раствору 1 : 200. При исходной концентрации ионов меди в растворе 125 мг/дм^3 достигается их 100 % извлечение, в связи с чем кинетику изменения СОЕ сорбента исследовали при исходной концентрации ионов Cu^{2+} в растворе 1000 мг/дм^3 и соотношении сорбента к раствору 1 : 200 (рис. 2).

ТАБЛИЦА 1. Извлечение катионов Cu^{2+} и СОЕ сорбента в зависимости от исходной концентрации и соотношения сорбента к раствору

$C_{\text{исх}}, \text{ мг/дм}^3$	Соотношение сорбент : раствор													
	1 : 5		1 : 25		1 : 50		1 : 100		1 : 200		1 : 400		1 : 1000	
	СОЕ, мг/г	$\epsilon, \%$	СОЕ, мг/г	$\epsilon, \%$	СОЕ, мг/г	$\epsilon, \%$	СОЕ, мг/г	$\epsilon, \%$	СОЕ, мг/г	$\epsilon, \%$	СОЕ, мг/г	$\epsilon, \%$	СОЕ, мг/г	$\epsilon, \%$
125	—	—	—	—	—	—	—	—	25.0	100.0	—	—	—	—
250	—	—	—	—	12.7	100.0	25.4	100.0	43.4	86.8	64.6	64.6	81.3	32.5
500	—	—	12.5	100.0	25.2	100.0	28.5	57.0	59.6	59.6	50.1	25.1	70.0	14.0
1000	—	—	24.9	99.7	48.9	97.7	59.6	59.6	87.1	43.5	83.2	20.8	—	—
2000	—	—	44.0	87.9	58.3	58.3	44.8	22.4	65.7	30.0	—	—	—	—
4000	20.0	100.0	59.9	59.9	55.5	27.8	27.4	6.9	17.1	2.1	—	—	—	—

Примечание. Класс крупности сорбента – $0.16 + 0.044 \text{ мм}$, продолжительность контакта 4 ч

При увеличении продолжительности контакта сорбента с раствором от 2 до 240 ч происходит рост его СОЕ с 47 до 133 мг/г , при этом наиболее эффективное поглощение сорбентом меди происходит за первые 4 ч (рис. 2).

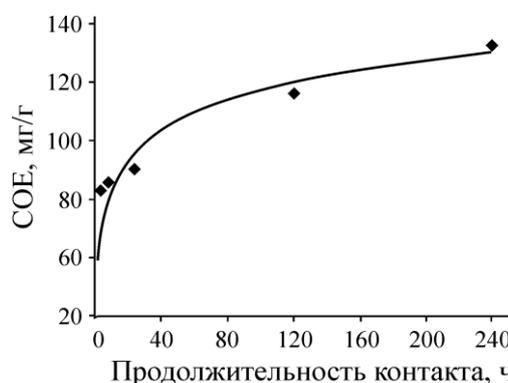


Рис. 2. Зависимость СОЕ сорбента от продолжительности контакта с раствором

Кинетика изменения (за 4 ч) pH растворов в зависимости от соотношения сорбента и раствора, а также концентрации катионов меди в растворе представлены на рис. 3 (исходная концентрация ионов Cu^{2+} в растворе — 1000 мг/дм^3). Показано, что с увеличением соотношения между сорбентом и раствором и со снижением исходной концентрации меди в растворе происходит увеличение pH с 4.5–4.8 до 9.2, обусловленное сорбцией катионов меди по катионно-обменному механизму. Меньшее изменение pH растворов с увеличением исходной концентрации катионов меди и снижением соотношения между сорбентом и раствором связано с высокой остаточной концентрацией меди в растворе и, как следствие, ионов водорода H^+ , так как соль CuSO_4 образована слабым основанием $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и сильной кислотой H_2SO_4 .

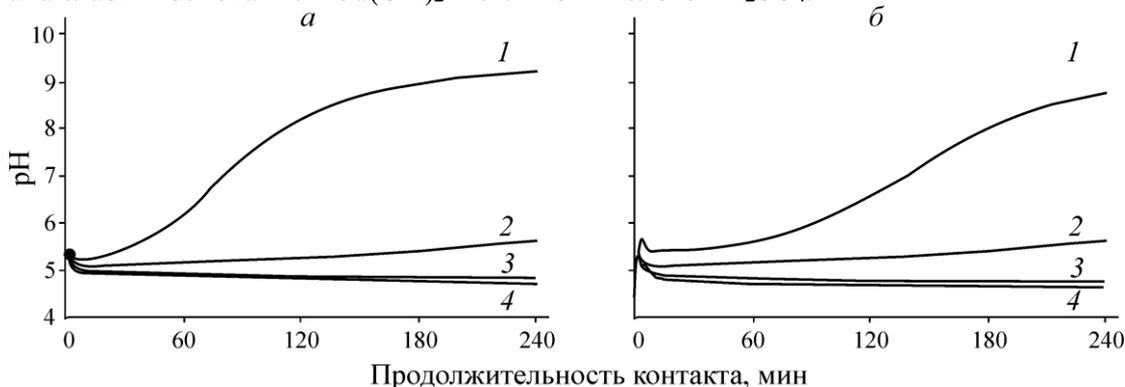


Рис. 3. Кинетика изменения pH раствора: *a* — в зависимости от соотношения сорбент : раствор: 1 : 25 (1); 1 : 50 (2); 1 : 100 (3); 1 : 200 (4); *б* — в зависимости от исходной концентрации ионов Cu^{2+} в растворе: 500 (1); 1000 (2); 2000 (3); 4000 (4) мг/дм^3

Тенденция повышения pH растворов подтвердилась при взаимодействии сорбента и растворов, характеризующихся высокой концентрацией катионов Ni, Cu, Co, Sr, Mo, Zn и Mn (1000 мг/дм^3), в условиях соотношения сорбента к раствору 1:200 (рис. 4). При взаимодействии с сорбентом pH растворов растет в следующей последовательности: Cu, Zn, Co, Ni, Mn, Sr и Mo. Вместе с тем COE изменялась в ряду, отличающемся от ряда pH: Mn (42.52 мг/г), Ni (42.52 мг/г из сульфатного раствора), Co (51.57 мг/г), Ni (52,01 мг/г из хлоридного раствора), Zn (59.82 мг/г), Sr (84.97 мг/г), Cu (87.1 мг/г).

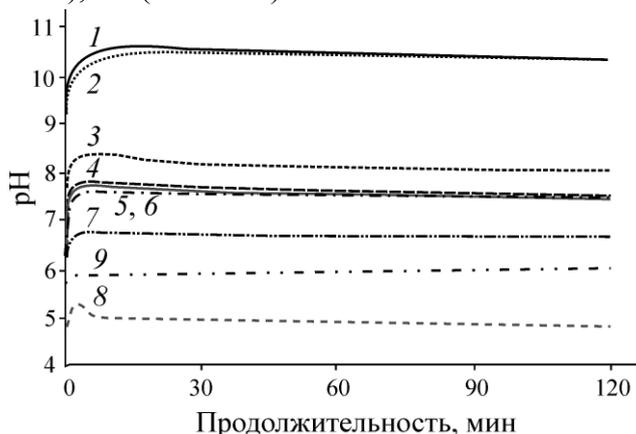


Рис. 4. Кинетика изменения pH раствора в зависимости от сорбируемых ионов: 1 — Mo; 2 — Sr; 3 — Mn; 4 — $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; 5 — $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 6 — Co; 7 — Zn; 8 — Cu (соотношение сорбента к раствору 1 : 200, концентрации элемента $\sim 1000 \text{ мг/дм}^3$); 9 — смесь растворов катионов с суммарной концентрацией металлов $\sim 1 \text{ г/дм}^3$

Дополнительно проведены исследования по коллективной адсорбции катионов Cu, Ni, Co, Sr, Mo, Zn и Mn на сорбенте из модельного раствора, содержащего металлы в количествах 147–157 мг/дм³ (табл. 2). Соотношение сорбента к раствору 1:200; продолжительность контакта 4 ч. При коллективной адсорбции исследуемых элементов СОЕ возрастала в ряду: Sr (1.40 мг/г), Co (1.49 мг/г), Mn (1.66 мг/г), Ni (2.39 мг/г), Zn (3.07 мг/г), Mo (17.56 мг/г) и Cu (26.39 мг/г), суммарная адсорбция — 53.97 мг/г, или 0.32 мг-экв/дм³. Важно отметить, что десорбция с сорбента катионов Ca, Mg, Na и K составила также 0.32 мг-экв/дм³, что подтверждает катионно-обменный механизм сорбции исследуемых элементов на сорбенте. В раствор переходят в основном катионы кальция и магния. Это согласуется с результатами исследования состава и структуры модифицированного сапонита, показавшими, что изученный сапонит относится к Ca–Mg типу [1, 2].

ТАБЛИЦА 2. Результаты экспериментов по изучению процесса коллективной адсорбции катионов сорбентом из раствора

Концентрация	Co	Cu	Mn	Ni	Sr	Zn	Mo	Ca	K	Mg	Na
$C_{исх}$	<u>146</u>	<u>141</u>	<u>146</u>	<u>157</u>	<u>147.0</u>	<u>153</u>	<u>143</u>	<u>4.50</u>	<u>1.26</u>	<u>1.78</u>	<u>67.4</u>
	1.24	1.11	1.33	1.34	0.84	1.17	0.25	0.06	0.03	0.04	2.93
$C_{равн}$	<u>138</u>	<u>9.17</u>	<u>138</u>	<u>145</u>	<u>140.0</u>	<u>138</u>	<u>55.0</u>	<u>60.1</u>	<u>8.65</u>	<u>24.0</u>	<u>72.8</u>
	1.17	0.07	1.25	1.24	0.80	1.06	0.10	0.75	0.22	0.49	3.17
$C_{исх} - C_{равн}$	<u>7</u>	<u>132</u>	<u>8</u>	<u>12</u>	<u>7</u>	<u>15</u>	<u>88</u>	<u>-56</u>	<u>-7</u>	<u>-22</u>	<u>-5</u>
	0.06	1.04	0.08	0.10	0.04	0.12	0.15	-0.70	-0.19	-0.46	-0.24
СОЕ сорбции (десорбции)	<u>1.49</u>	<u>26.39</u>	<u>1.66</u>	<u>2.39</u>	<u>1.40</u>	<u>3.07</u>	<u>17.56</u>	<u>-11.12</u>	<u>-1.48</u>	<u>-4.44</u>	<u>-1.08</u>
	0.01	0.21	0.02	0.02	0.01	0.02	0.03	-0.14	-0.04	-0.09	-0.05
Суммарная адсорбция:				<u>53.97</u>						<u>-18.13</u>	
				0.32						-0.32	

Примечание. Для $C_{исх}$, $C_{равн}$, $C_{исх} - C_{равн}$, а также суммарной адсорбции в числителе — мг/дм³, в знаменателе — мг-экв/дм³; для СОЕ сорбции (десорбции) в числителе — мг/г, в знаменателе — мг-экв/г

На рис. 5, 6 приведены микрофотографии поверхности сорбента после контакта с модельными растворами металлов. На поверхности сорбента после контакта со всеми (за исключением Mo) модельными растворами диагностируются новообразованные фазы в виде отдельных агрегатов размером 10–100 мкм. Наиболее интенсивное образование вторичных фаз наблюдается после контакта сорбента с растворами солей меди, стронция и кобальта.

Анализ энергодисперсионных спектров новообразованных фаз (рис. 5, 6) выявил присутствие в их составе металлов из модельных растворов. По соотношению основных элементов можно предположить, что данные новообразования близки по составу к таким минералам, как брошантит $Cu_4SO_4(OH)_6$, познякит $Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot H_2O$, родохрозит $MnCO_3$, рансьеит $(Ca, Mn^{2+})Mn^{4+}_4O_9 \cdot 3H_2O$, бернессит $Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$, стронцианит $SrCO_3$, повеллит $CaMoO_4$. Соединения Ni представлены $Ni(OH, Cl)_2$, $Ni_2(OH)_3Cl$ или (в зависимости от анионной составляющей растворов) в виде тонкодисперсных никель-сульфатных образований без явно выраженной морфологии.

В сорбентах после контакта с раствором сульфата меди диагностируются самостоятельные зерна сульфатов меди с приблизительным соотношением $Cu:S = 4.5-5:1$, близким к стехиометрии броншантита или познякита, но с различным обликом кристаллов. На зернах сорбента наблюдаются как образования кристаллов познякита (рис. 5а), так и тонкоигольчатые кристаллики брошантита длиной до 1 мкм (рис. 5б), агрегаты пластинчатых кристаллов познякита (рис. 5в) и таблички брошантита размером до 10 мкм (рис. 5г), содержащие

расслоившийся сапонит в виде включений. На рис. 7 — микрофотография РЭМ и энергодисперсионный спектр поверхности сорбента после контакта со смесью растворов.

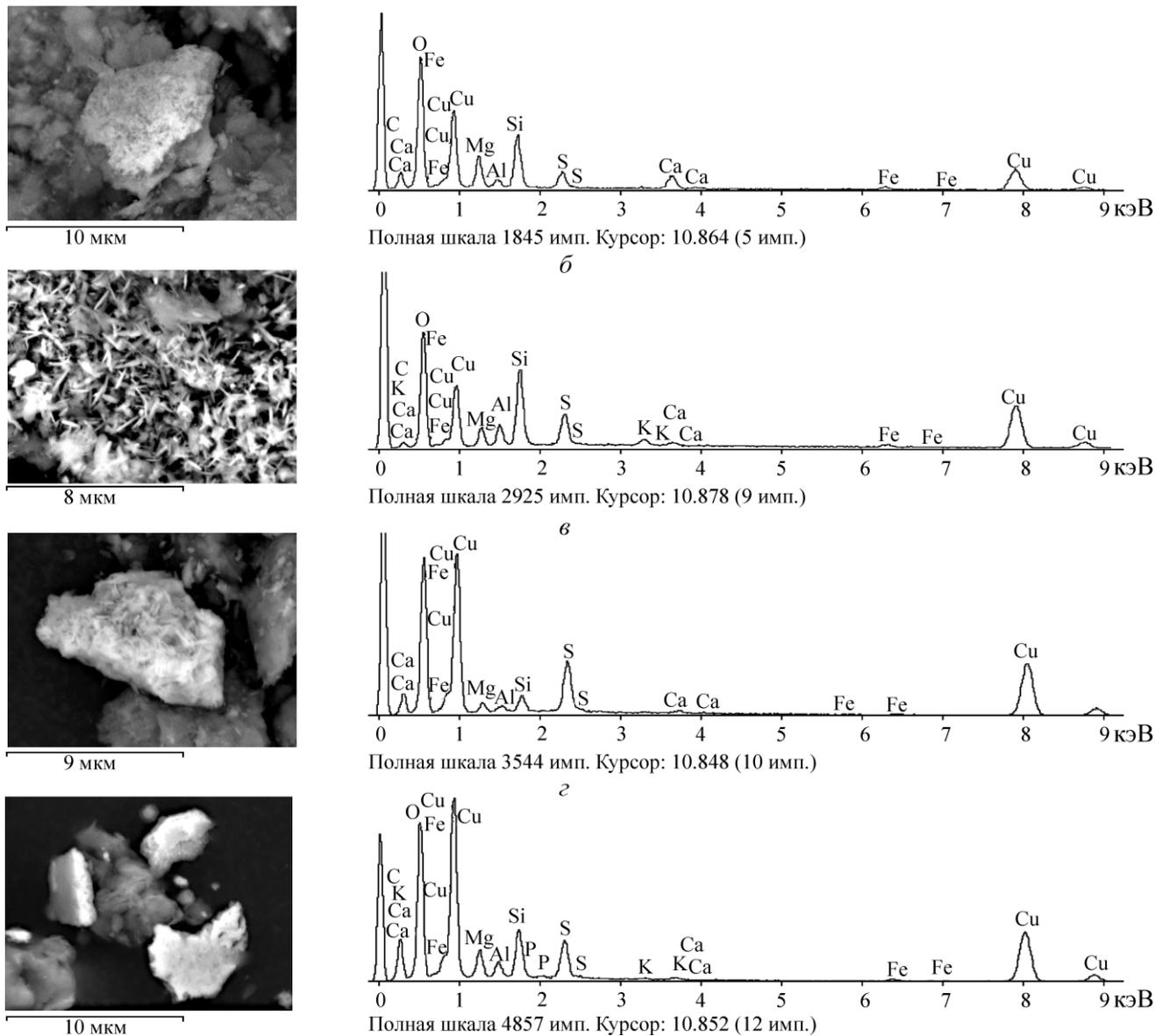
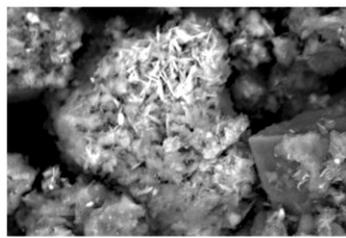


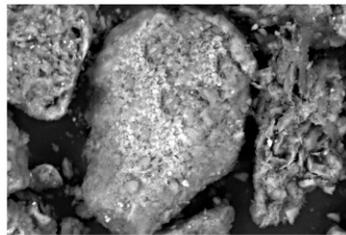
Рис. 5. Фотографии РЭМ и энергодисперсионные спектры поверхности сорбента после контакта с раствором сульфата меди: *а* — кристаллы познякита; *б* — брошантита; *в* — пластинки познякита; *г* — таблички брошантита

Результаты испытаний по очистке сточной воды Ковдорского ГОКа от катионов меди и никеля приведены в табл. 3. Испытания выполнены при соотношении Т:Ж=1:25, продолжительность контакта 4 ч, крупность сорбента –0.5 мм. Из данных видно, что при взаимодействии оборотной воды с сорбентом происходит снижение концентрации тяжелых металлов (меди и никеля) до норм ПДК для рыбохозяйственных водоемов. Кроме того, наблюдается незначительное повышение концентрации в сточной воде щелочных и щелочноземельных металлов: К — на 2.3 мг/дм³, Na — на 3.2 мг/дм³, Са — на 6.6 мг/дм³, Mg — на 3.1 мг/дм³, что подтверждает протекание процесса катионного обмена между водной фазой и сорбентом.

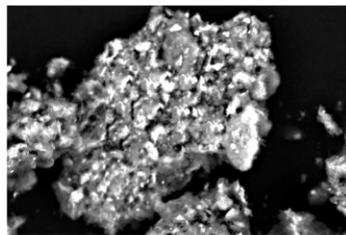
Таким образом, укрупненными лабораторными испытаниями продемонстрирована эффективность разработанного сорбента на основе модифицированного сапонита для очистки технологических вод промышленных предприятий от катионов тяжелых металлов до норм ПДК.



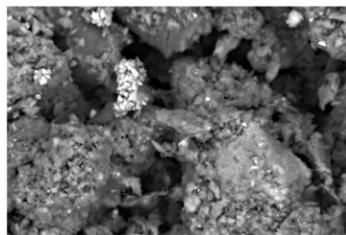
30 мкм



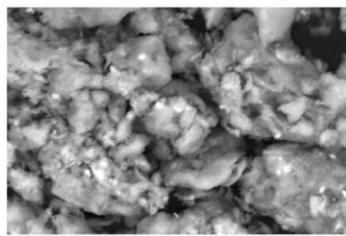
50 мкм



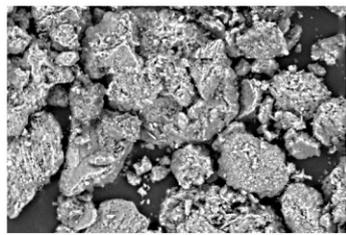
30 мкм



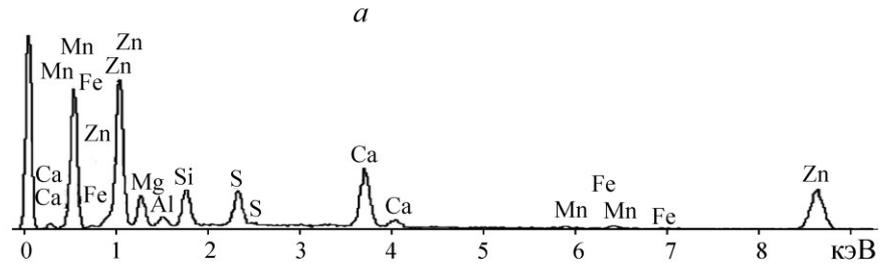
60 мкм



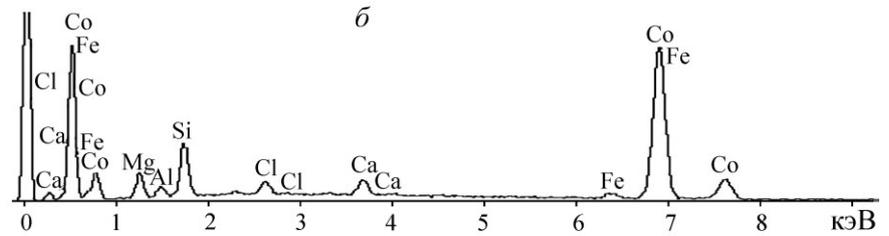
20 мкм



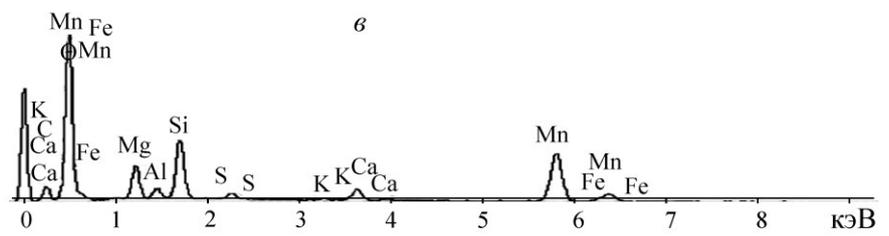
100 мкм



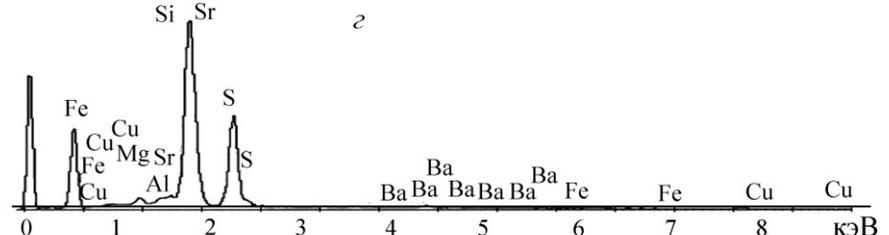
Полная шкала 2040 имп. Курсор: 13.783 (5 имп.)



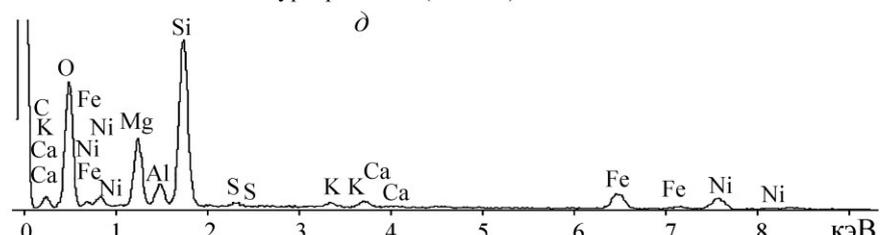
Полная шкала 1769 имп. Курсор: 14.873 (7 имп.)



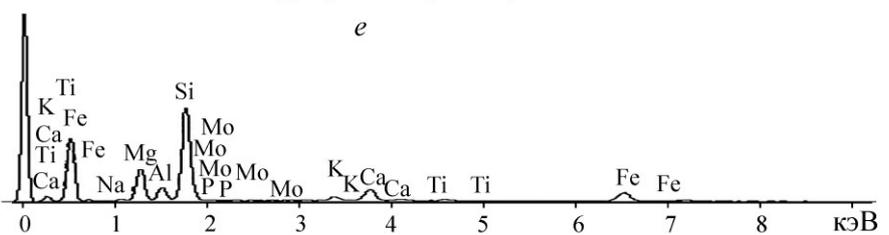
Полная шкала 5259 имп. Курсор: 14.847 (2 имп.)



Полная шкала 8211 имп. Курсор: 14.844 (12 имп.)



Полная шкала 2362 имп. Курсор: 10.139 (13 имп.)



Полная шкала 13797 имп. Курсор: 3.412 (128 имп.)

Рис. 6. Фотографии РЭМ и энергодисперсионные спектры поверхности сорбента после контакта с растворами солей цинка (а), кобальта (б), марганца (в), стронция (г), никеля (д), молибдена (е)

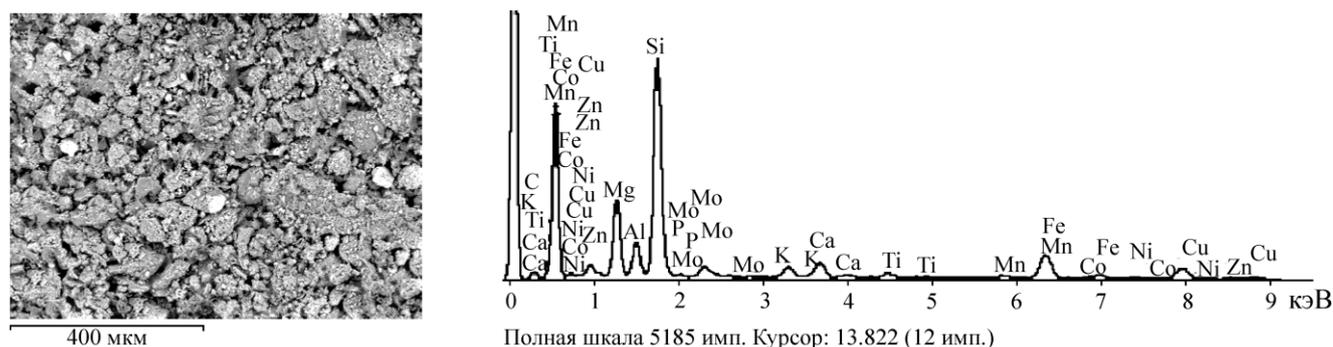


Рис. 7. Фотография РЭМ и энергодисперсионный спектр поверхности сорбента после контакта со смесью растворов

ТАБЛИЦА 3. Показатели очистки сточной воды Ковдорского ГОКа сорбентом на основе модифицированного сапонита

Концентрация	Содержание элемента, мг/дм ³							
	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Na	Ni
Исходная	0.06	31.7	0.033	0.670	27.1	33.2	142.6	0.21
После контакта с сорбентом	0.07	38.3	0.001	0.045	29.4	36.3	145.8	0.01
ПДК для рыбохозяйственных водоемов	0.74	180.0	0.001	0.100	—	—	—	0.01

Для исследования возможности регенерации насыщенных металлами сорбентов растворами кислот подготовлены образцы модифицированного сапонита после контакта с растворами сульфатов меди и никеля, характеризующиеся содержанием 27–146 мг/г меди и никеля.

Изучено влияние концентрации серной кислоты (в водном растворе) в пределах 1.5–10% и продолжительности процесса десорбции 15–120 мин на извлечение из насыщенных сорбентов катионов меди и никеля в продуктивный раствор. Исследовано влияние соотношения массовой доли сорбента и водных растворов азотной и серной кислот в пределах 1:10–1:40 в процессе десорбции на извлечение катионов меди и никеля в продуктивный раствор.

Результаты экспериментов установили рациональные параметры кислотной промывки насыщенных сорбентов: соотношение Т:Ж — 1:20, продолжительность промывки — 30 мин, концентрация кислоты — 2.5%, обеспечивающие эффективное извлечение 96.8 и 95.3% меди и никеля соответственно. При этом “промывные” кислые растворы характеризуются концентрацией никеля более 2.5 г/дм³, меди — более 5 г/дм³. Показана возможность трехкратного использования (регенерации) сорбента для извлечения катионов меди и никеля при снижении извлечения металлов с сорбента не более 10%.

Однако возможность получения в сорбенте высокой концентрации металлов (до 22 мас. %) за один цикл использования и отсутствие в нем вредных соединений (например, сульфидной серы) снижают целесообразность его кислотной промывки для последующего применения, так как насыщенный сорбент можно сразу направлять на переработку, например методом плавки.

ВЫВОДЫ

Получены новые данные о фазовом составе, структурно-текстурных и ионообменных свойствах сорбента на основе модифицированных сапонитсодержащих отходов переработки алмазосодержащих кимберлитов Ломоносовского месторождения. Вскрыт механизм сорбции различных ионов тяжелых металлов на модифицированных сапонитсодержащих продуктах, заключающийся в интенсификации процессов образования вторичных металлсодержащих фаз на поверхности сорбента и ионного обмена, обеспечивающего замену щелочных и щелочноземельных металлов сорбента на ионы тяжелых металлов из раствора. Установлены рациональные параметры

кислотной промывки насыщенных сорбентов, обеспечивающие извлечение 96.8 и 95.3 % меди и никеля в продуктивные кислые растворы, характеризующиеся концентрацией никеля более 2.5 г/дм³, меди — более 5 г/дм³. Укрупненными лабораторными испытаниями подтверждена высокая эффективность сорбентов на основе модифицированного сапонита для очистки оборотных вод Ковдорского ГОКа от тяжелых металлов до норм ПДК рыбохозяйственных водоемов.

Автор выражает благодарность своим коллегам — канд. техн. наук А. Л. Самусеву, канд. геол.-мин. наук Е. В. Копорулиной, аспиранту Г. А. Кожевникову, а также директору ИППЭС КНЦ РАН, д-ру техн. наук Д. В. Макарову за оказанную помощь при выполнении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Chanturiya V., Minenko V., Suvorova O., Pletneva V., and Makarov D.** Electrochemical modification of saponite for manufacture of ceramic building materials, *Appl. Clay Sci.*, 2017, Vol. 135. — P. 199–205.
2. **Minenko V. G., Makarov D. V., Samusev A. L., Suvorova O. V., and Selivanova E. A.** New efficient techniques of saponite recovery from process water of diamond treatment plants yielding high-quality marketable products, *Int. Miner. Proc. Congr.*, 2018. — P. 2946–2955.
3. **Minenko V. G.** Justification and design of electrochemical recovery of saponite from recycled water, *J. Min. Sci.*, 2014, Vol. 50, No. 3. — P. 595–600.
4. **Chun Hui Zhou, Qian Zhou, Qi Qi Wu, Sabine Petit, Xue Chao Jiang, Shu Ting Xia, Chun Sheng Li, and Wei Hua Yu.** Modification, hybridization and applications of saponite: An overview, *Appl. Clay Sci.*, 2019, Vol. 168. — P. 136–154.
5. **Nityashree N., Gautam U. K., and Rajamathi M.** Synthesis and thermal decomposition of metal hydroxide intercalated saponite, *Appl. Clay Sci.*, 2014, Vol. 87. — P. 163–169.
6. **Villa-Alfagemea M., Hurtado S., Castro M., Mrabet S., Orta M., Pazosc M., and Alba M.** Quantification and comparison of the reaction properties of FEBEX and MX-80 clays with saponite: Europium immobilisers under subcritical conditions, *Appl. Clay Sci.*, 2014, Vol. 101. — P. 10–15.
7. **Gebretsadik F., Mance D., Baldus M., Salagre P., and Cesteros Y.** Microwave synthesis of delaminated acid saponites using quaternary ammonium salt or polymer as template, Study of pH influence, *Appl. Clay Sci.*, 2015, Vol. 114. — P. 20–30.
8. **Bochkarev G. R. and Pushkareva G. I.** Strontium removal from aqueous media by natural and modified sorbents, *J. Min. Sci.*, 2009, Vol. 45. — P. 290–294.
9. **Tkachenko O. P., Kustov L. M., Kapustin G. I., Mishina I. V., and Kuperman A.** Synthesis and acid-base properties of Mg-saponite, *Mendeleev Communications*, 2017, Vol. 27(4). — P. 407–409.
10. **Morozova M. V., Frolova M. A., and Makhova T. A.** Sorption-desorption properties of saponite-containing material, *J. of Physics: Conf. Series*, 2017, Vol. 929, 012111.
11. **Petra L., Billik P., Melichová Z., and Komadel P.** Mechanochemically activated saponite as materials for Cu²⁺ and Ni²⁺ removal from aqueous solutions, *Applied Clay Sci.*, 2017, Vol. 143. — P. 22–28.
12. **Bochkarev G. R. and Pushkareva G. I.** New natural sorbent to extract metals from aqueous media, *J. Min. Sci.*, 1998, Vol. 34. — P. 339–343.
13. **Bochkarev G. R., Kovalenko K. A., and Pushkareva G. I.** Copper adsorption on Porozhinskoe manganese ore, *J. Min. Sci.*, 2015, Vol. 51. — P. 1029–1033.

Поступила в редакцию 19/II 2021

После доработки 28/II 2021

Принята к публикации 15/III 2021