

ЦИНКСОДЕРЖАЩЕЕ МИКРОУДОБРЕНИЕ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ДЕЙСТВИЯ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

© Т. В. Конькова¹, А. П. Рысев²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125480, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1

² Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К. А. Тимирязева,
127434, г. Москва, Тимирязевская ул., д. 49
E-mail: kontat@list.ru

Поступила в Редакцию 24 октября 2022 г.

После доработки 20 января 2023 г.

Принята к публикации 27 января 2023 г.

Получен цинксодержащий материал на основе бентонитовой глины с содержанием монтмориллонита 95 мас%, модифицированной концентрированным раствором Na_2SiO_3 , который может быть использован в качестве микроудобрения пролонгированного действия. Zn^{2+} в количестве 3 мас% блокируется в межслоевом пространстве монтмориллонита кластерами силикагеля, что значительно замедляет степень его выщелачивания в почву. За десять циклов контакта материала с водой в слабокислой среде в зависимости от его дисперсности в водную фазу выделялось 5–11% от введенного количества Zn^{2+} , что в 2–4 раза меньше по сравнению с немодифицированным образцом.

Ключевые слова: удобрения пролонгированного действия; бентонитовая глина; монтмориллонит; цинк

DOI: 10.31857/S0044461822090110; EDN: PSRQAJ

Одной из значимых проблем агрохимии является низкая степень поглощения растениями вносимых в почву питательных веществ (нутриентов) вследствие их быстрого вымывания из плодородного слоя почвы, что, с одной стороны, приводит к потере ценных компонентов удобрений, а с другой — к загрязнению окружающей среды.* Указанные обстоятельства обуславливают актуальность исследований в области получения удобрений с замедленным высвобождением питательного вещества.

Основная задача исследований в данной области заключается в разработке оптимального с экономиче-

ской, экологической и функциональной точек зрения состава материала, который обеспечивал бы выщелачивание в почву содержащихся в нем питательных веществ с лимитированной скоростью.

В настоящее время в литературных источниках представлено большое количество различных методик получения удобрений пролонгированного действия на основе как синтетических материалов, таких как полимеры, так и природных [1–3], например глинистых минералов (в том числе монтмориллонита), которые, как правило, выполняют роль носителя нутриента.

Цинк является важным микроэлементом в структуре питания растений, поскольку активно участвует в процессе фотосинтеза. Кроме того, недостаток цинка

* Ягодин Б. А., Жуков Ю. П., Кобзаренко В. И. Агрохимия. М.: Колос, 2002. 584 с.

приводит к снижению устойчивости растений против мицелиальных организмов (фитофтороза) и прочих заболеваний.* Монтмориллонит, входящий в состав бентонитовой глины, как и многие слоистые алюмосиликаты, обладает катионообменной способностью, что позволяет ввести в его структуру Zn^{2+} вместо межслоевых Na^+ и Ca^{2+} . Однако вследствие склонности к деламинации слоистого каркаса монтмориллонита в водной среде до небольших агрегатов или даже отдельных ТОТ-слоев [алюмосиликатный слой монтмориллонита представляет собой сочленение двух тетраэдрических (Т) и одного октаэдрического (О) слоя — ТОТ] базальная поверхность минерала с находящимися на ней Zn^{2+} оказывается легкодоступной для последующего обмена этих катионов на H^+ при контакте с почвой. Данное обстоятельство диктует необходимость разработки способов предотвращения быстрого выщелачивания ионов цинка.

Предварительные исследования показали, что блокирование доступа в межслоевое пространство монтмориллонита кластерами аморфного SiO_2 при модифицировании минерала раствором Na_2SiO_3 предотвращает разрушение каркаса в водной среде за счет увеличения силы связи между ТОТ-слоями [4, 5]. Одной из особенностей монтмориллонита, модифицированного Na_2SiO_3 , является многократное уменьшение его катионообменной емкости на фоне постоянного содержания обменных катионов, которые оказываются заблокированы в межслоевом пространстве аморфным SiO_2 . Это свойство модифицированного материала открывает возможность создания удобрения с замедленным высвобождением питательного вещества.

Цель работы — получение и исследование цинк-содержащего микроудобрения пролонгированного действия на основе бентонитовой глины.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья и реагентов использовались: природная бентонитовая глина месторождения Таганское (Республика Казахстан) с содержанием монтмориллонита 95%, кварц — 5%; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (ч., артикул 8.06.01238, АО «Химреактивснаб»); $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (ч., артикул 8.06.00782, АО «Химреактивснаб»); H_3PO_4 (х.ч., артикул 8.06.01182, АО «Химреактивснаб»); динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты — ЭДТА (ч.д.а., артикул 8.06.01133, АО «Химреактивснаб»); HCl (х.ч., ар-

тикул 8.06.01048, АО «Химреактивснаб»), трис-гидроксиметил-аминометан (артикул 3354.0500, ООО «Диа-М»); $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (ч.д.а., код товара 120194, АО «ЛенРеактив»); этилендиамин (ч., код товара 260600, АО «ЛенРеактив»); NH_3 водный (х.ч., артикул 8.06.01476, «Химреактивснаб»); HNO_3 (х.ч., артикул 8.06.00032, АО «Химреактивснаб»); эриохром черный Т (ч.д.а., артикул 8.03.00286, АО «Химреактивснаб»). В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода, полученная с помощью дистиллятора ДЭ-4М (ООО «Завод ЭМО»).

Получение материала осуществляли по следующей схеме (рис. 1).

На первом этапе производили введение целевого компонента (Zn^{2+}) в межслоевое пространство монтмориллонита в составе бентонитовой глины путем обмена с межслоевыми катионами. На втором этапе осуществляли заполнение пор монтмориллонита раствором Na_2SiO_3 с последующей кислотной и термической обработкой материала. Таким образом, целью модифицирования является блокирование Zn^{2+} в межслоевом пространстве монтмориллонита кластерами аморфного SiO_2 .

Оптимальные условия модифицирования бентонитовой глины раствором Na_2SiO_3 были определены ранее [4]: размер частиц фракции глины не превышал 500 мкм, концентрация раствора Na_2SiO_3 — 20 мас%, соотношение SiO_2 :монтмориллонит = 0.8:1, время перемешивания — 2 ч, температура перемешивания — 20°C. Отделенную на центрифуге твердую фазу обрабатывали сначала дистиллированной водой, затем 10%-ным раствором H_3PO_4 , после чего осадок подвергали термической дегидратации при 200°C в течение 2 ч. Обработка раствором H_3PO_4 позволила осуществить поликонденсацию силиказоля в межслоевом пространстве, а также ввести дополнительное количество питательного элемента фосфора.

Значение катионообменной емкости (КОЕ) материала $41.82 \cdot 10^{-2}$ моль·экв (Кат⁺)/кг. КОЕ определяли для катиона меди, а именно путем замещения обменных катионов природной бентонитовой глины этилендиаминовыми комплексами меди $[Cu(En)_2]^{2+}$ при значении pH 8 ($\lambda_{max} = 548$ нм) в среде буферного раствора состава трис-(оксиметил)-аминометан–HCl [6]. Полученное значение КОЕ было принято за 100%.

Начальную концентрацию цинк-содержащего раствора определяли по формуле

$$c_0(1/2 Zn^{2+}) = \frac{nKOE(0.95m_n)}{100V}, \quad (1)$$

где m_n — масса навески модифицируемой глины (кг) с учетом содержания в ней монтмориллонита, V —

* Минаев В. Г. Агрохимия. 3-е изд. М.: Изд-во Москов. ун-та; Наука, 2006. С. 378–380.

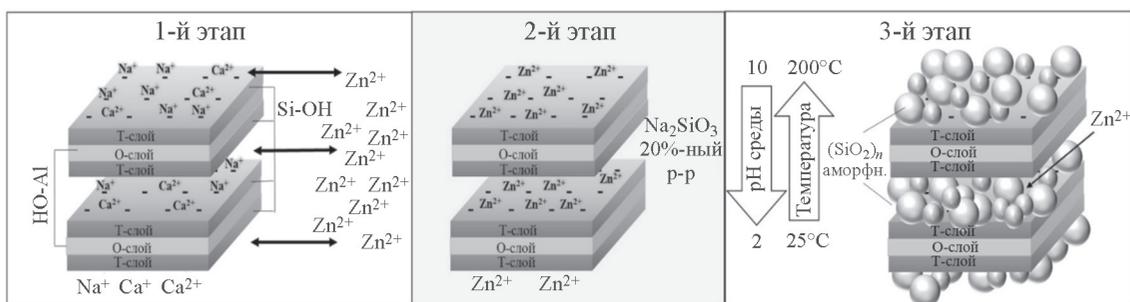


Рис. 1. Схема модифицирования бентонитовой глины.

Т — тетраэдрический кремнекислородный слой, О — октаэдрический алюмокислородный слой.

объем раствора (л), n — коэффициент избытка эквивалентов $1/2 \text{ Zn}^{2+}$ по сравнению с КОЕ.

Содержание Zn^{2+} в растворе определяли прямым титрованием раствором ЭДТА в среде аммиачного буферного раствора при pH 10 с индикатором эриохром черный Т.*

Катионообменную реакцию проводили в водном растворе ZnSO_4 при интенсивном перемешивании суспензии. Варьировались следующие параметры: концентрация раствора ZnSO_4 (c_0) от 1.64 до $4.92 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ (что соответствует $n = 2, 4, 6$), концентрация суспензии бентонитовой глины (c_s) от 10 до 20 г·л⁻¹, температура процесса от 20 до 80°C.

pH раствора во всех случаях поддерживался на уровне 7, что соответствует изоэлектрической точке поверхности частиц монтмориллонита, когда алюмоильные и силанольные группы на боковой поверхности его слоев несут нулевой заряд. Влияние pH на обменную реакцию не исследовали ввиду следующих соображений. При pH < 7 будет наблюдаться конкурентная адсорбция катионов H⁺ [7], а также увеличится риск уменьшения отрицательного заряда базальной поверхности алюмосиликатных слоев монтмориллонита вследствие проникновения протонов в гексагональные отверстия Т-сеток с их последующей атакой на структурные катионы О-сеток минерала [8], что в конечном счете приведет к уменьшению адсорбции $\text{Zn}^{2+}(q)$. При pH > 7 алюмоильные и силанольные группы на боковой поверхности слоев монтмориллонита приобретают отрицательный заряд (Si—O⁻; Al—O⁻), становясь, таким образом, центрами сверхэквивалентной адсорбции катионов, что может исказить результаты исследования [9].

Гидродинамические радиусы частиц глины в водной среде были определены методом фотонной

корреляционной спектроскопии на приборе NanoDLS (Brookhaven Instruments). Концентрация образца в суспензии составляла 20 мг·мл⁻¹.

Текстурные характеристики образцов были определены на основе изотерм низкотемпературной адсорбции азота при 77 К, полученных на приборе Nova 1200e (Quantachrome). Удельная поверхность была рассчитана по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера, объем микропор — по уравнению Дубинина–Радушкевича, суммарный сорбционный объем мезо- и микропор определяли при значении относительного давления 0.995.

Исследование элементного состава образцов осуществляли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Oxford Instruments INCA Energy analyzer, изучение морфологии образцов — методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-6510 LV (JEOL).

Тест на выщелачивание Zn^{2+} из модифицированной бентонитовой глины проводили путем фильтрации через слой материала подкисленной дистиллированной воды, моделирующей почвенный раствор (pH 5) в течение 10 циклов. Кислотность воды поддерживалась при помощи HNO₃. Стандартные органические кислоты (лимонная либо гуминовые) не использовали ввиду возможного их взаимодействия с алюмоильными/силанольными группами краевой поверхности алюмосиликатных слоев, обладающих повышенной реакционной способностью. Образующиеся с органическими кислотами комплексы Al/Si—OH—HOOCR способны взаимодействовать с Zn^{2+} , удерживая их на поверхности, что может приводить к занижению результатов эксперимента. Применение HNO₃ гарантировало, что на выщелачивание будет оказывать влияние только pH раствора. Скорость фильтрации составляла 5 мл·мин⁻¹. Массовое соотношение модифицированной бентонитовой глины и воды составляло 1:10.

* Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. С. 264–265.

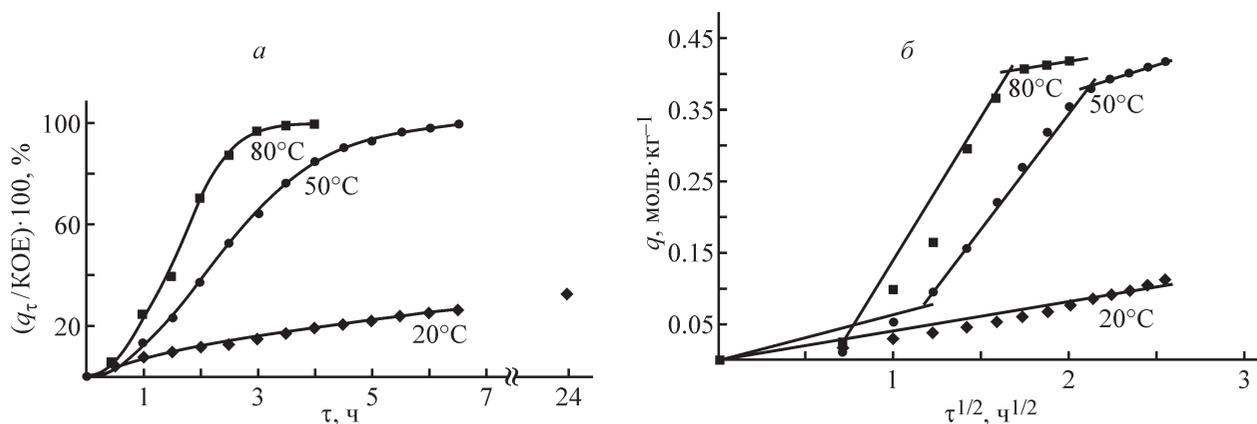


Рис. 2. Кинетические кривые катионообменной реакции Zn^{2+} из раствора с Na^+/Ca^{2+} монтмориллонита при различных значениях температуры в реальном времени (а) и в координатах модели Вебера–Морриса (б).

Обсуждение результатов

При постоянном значении концентрации суспензии ($c_s = 20 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) и начальной концентрации раствора $ZnSO_4$ c_0 ($1/2 Zn^{2+}$) $= 1.64 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ($n = 2$) скорость катионообменной реакции увеличивается с ростом температуры. Эквивалентное замещение межслоевых катионов происходит за 6.5 ч при $T = 50^\circ\text{C}$ и за 4 ч при $T = 80^\circ\text{C}$. При $T = 20^\circ\text{C}$ полного замещения межслоевых катионов не происходит даже по истечении суток, при этом максимальная величина адсорбции достигает 0.36 от КОЕ.

Кинетические кривые при температурах 50 и 80°C имеют S-образную форму, что свидетельствует об изменении механизма катионообменной реакции в зависимости от продолжительности процесса: на начальном этапе скорость катионообменной реакции остается низкой (индукционный период), после чего увеличивается, затем снова уменьшается.

Аппроксимация кинетических данных уравнением модели Вебера–Морриса показала, что с увеличением температуры происходит постепенное уменьшение вклада внутренней диффузии в общую скорость процесса (коэффициенты детерминации уменьшались с увеличением температуры: $R_{20^\circ\text{C}}^2 = 0.978$, $R_{50^\circ\text{C}}^2 = 0.925$, $R_{80^\circ\text{C}}^2 = 0.886$). При 20°C внутридиффузионное торможение оказывает существенное влияние на скорость на протяжении всего процесса, в то время как при температурах 50 и 80°C этот фактор имеет значение только в начале реакции. О многоступенчатом характере процесса также свидетельствует ломаный характер зависимости $q = f(\sqrt{\tau})$.

Можно предположить, что в начальный период (первые 60 мин) катионообменная реакция протекает параллельно с процессом расслаивания каркаса монтмориллонита в воде, способствующего постепенному

облегчению доступа катионов к базальной поверхности алюмосиликатных слоев в растворе и увеличению скорости обменной реакции на втором этапе. Повышение температуры, по-видимому, способствует деламинации слоев монтмориллонита, в то время как при 20°C этот процесс протекает не полностью, и в растворе остаются крупные агрегаты, доступ к базальной поверхности слоев которых существенно ограничен. Данный вывод подтверждается распределением гидродинамических радиусов частиц глины в воде при различных температурах (табл. 1).

С увеличением коэффициента избытка молей Zn^{2+} по сравнению с КОЕ (n) увеличивается и скорость катионообменной реакции (на 7–9%), однако не так существенно, как при увеличении температуры (рис. 3). Разбавление суспензии от 20 до $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ не оказало заметного влияния на скорость катионообменной реакции.

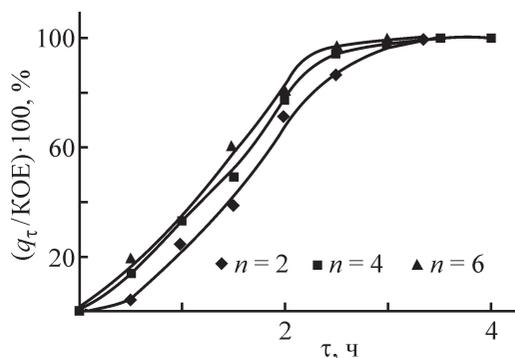


Рис. 3. Кинетические кривые катионообменной реакции Zn^{2+} из раствора с Na^+/Ca^{2+} монтмориллонита при различных значениях начальной концентрации Zn^{2+} : $1.64 \cdot 10^{-2}$ ($n = 2$), $3.28 \cdot 10^{-2}$ ($n = 4$), $4.92 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ($n = 4$) — при $T = 80^\circ\text{C}$.

Таблица 1
Распределение частиц бентонитовой глины по размерам в воде

| $T, ^\circ\text{C}$ | Время нахождения частиц бентонитовой глины в воде, ч | Гидродинамический радиус, нм | Содержание, % |
|---------------------|--|------------------------------|---------------|
| 20 | 0.5 | 6100–6800 | 89 |
| | | 260–310 | 11 |
| | 2 | 5700–6400 | 85 |
| | | 240–290 | 15 |
| 50 | 0.5 | 6000–6500 | 81 |
| | | 250–300 | 19 |
| | 2 | 3500–4100 | 64 |
| | | 190–230 | 36 |
| 80 | 0.5 | 5700–6100 | 78 |
| | | 210–330 | 22 |
| | 2 | 2800–3400 | 53 |
| | | 170–280 | 47 |

Таким образом, замещение межслоевых катионов монтмориллонита на ионы микроэлемента следует проводить в следующих условиях: при температуре 80°C , концентрации глины в суспензии $20 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и при избытке замещающих катионов по отношению к катионообменной емкости минерала в 4 раза ($3.28 \cdot 10^{-2} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$).

О результатах модифицирования бентонитовой глины раствором Na_2SiO_3 можно судить и по изменению значений характеристик пористой структуры материала. Пористая структуры монтмориллонита включает линзовидные поры между параллельно ориентированными алюмосиликатными слоями (микропоры) и более крупные по размерам поры неправильной формы между хаотично расположенными пластинчатыми частицами, состоящими из нескольких слоев (мезопоры). При обработке раствором Na_2SiO_3 наряду с блокированием межслоевого пространства монтмориллонита нанокластерами SiO_2 (о чем свидетельствует отсутствие микропор в модифицированном материале, в то время как в исходном образце объем микропор составлял $0.04 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$) происходит также заполнение силикагелем пространства мезопор и удерживание пластинок между собой, что приводит к снижению удельной поверхности более чем в 20 раз (от 73.6 до $3.6 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$), а суммарного объема пор в 4 раза (от 0.08 до $0.02 \text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$). Таким образом, в результате модифицирования раствором Na_2SiO_3 происходит блокирование значительного количества пор бентонитовой глины с расположенными в них Zn^{2+} , а также увеличение размера частиц (агрегатов) (рис. 4).

Модифицирование монтмориллонита раствором Na_2SiO_3 приводит также к значительным изменениям в структуре двойного электрического слоя материала. Если у исходного монтмориллонита вследствие эксфолиации (деламинации) слоистой структуры в водной среде потенциалобразующий слой был представлен локализованными центрами некомпенсированного отрицательного заряда О-сеток алюмокислородного каркаса на базальной поверхности и ζ -потенциал имел отрицательное значение, то у модифицированных образцов вследствие уменьшения доступности к их базальной поверхности потенциалобразующий слой ионов составляют группы

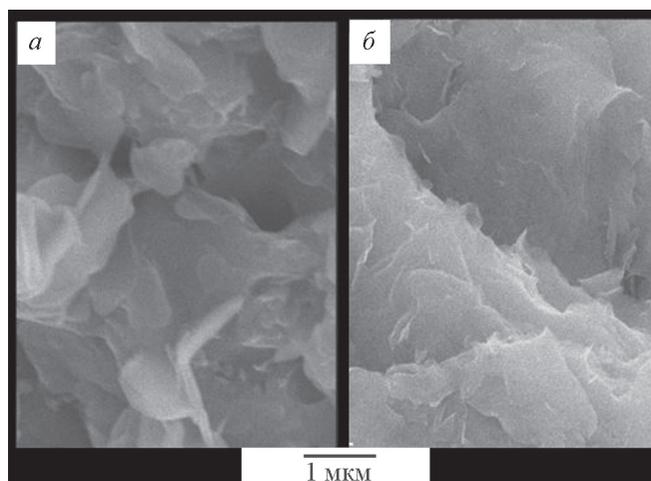


Рис. 4. Микрофотографии образцов исходной бентонитовой глины (а) и после модифицирования раствором Na_2SiO_3 (б).

Al—OH₂⁺ и Si—OH₂⁺ на краевой поверхности алюмосиликатных слоев, протонированные в процессе модифицирования, при этом ζ-потенциал приобретает положительное значение. Это в свою очередь приводит к изменению адсорбционной способности минерала — из катионообменного адсорбента он превращается в анионообменный адсорбент [8, 9].

Результатом ионного обмена является значительное уменьшение содержания обменных катионов Na⁺ и Ca²⁺ и появление вместо них Zn²⁺ (табл. 2). В результате модифицирования Na₂SiO₃ происходит увеличение соотношения Si/Al за счет образования в поровом пространстве кремнекислородных кластеров. Наличие фосфора обусловлено обработкой материала H₃PO₄.

Следует отметить, что вследствие модифицирования монтмориллонита Na₂SiO₃ (в отсутствие предварительного обмена на ионы цинка) происходит многократное уменьшение КОЕ на фоне постоянного содержания обменных катионов Na⁺ и Ca²⁺, т. е. их количество до и после модифицирования остается практически постоянным, но теряется подвижность, способность к обмену на другие катионы.

По результатам анализа сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота был сделан вывод о механическом блокировании этих катионов кластерами аморфного SiO₂, что также подтверждается предыдущими исследованиями [10].

Модифицирование бентонитовой глины раствором Na₂SiO₃ уменьшает выщелачивание цинка (табл. 3). За десять циклов промывки из образца бентонитовой глины, не подвергавшегося модифицированию Na₂SiO₃, выщелачивалось в общей сложности 23% содержащегося в ней Zn²⁺. Из модифицированного Na₂SiO₃ образца с размером фракции <100 мкм выщелачивалось в 2 раза меньше — ~11% содержащегося в навеске Zn²⁺; при этом из модифицированного Na₂SiO₃ образца с размером фракции <100–500 мкм выщелачивалось не более 5% Zn²⁺, из чего следует, что степень выщелачивания нутриента зависит от степени измельчения материала. Вероятно, увеличение дисперсности образца приводит к частичному разрушению межслоевых кремнекислородных кластеров, блокирующих доступ в поровое пространство, и тем самым способствует вымыванию ионов цинка.

Таблица 2

Элементный анализ образцов исходной бентонитовой глины и модифицированной Na₂SiO₃

| Образец | C | O | Mg | Al | Si | Ca | Na | Fe | Zn | P |
|------------------------|------|-------|------|------|-------|------|------|------|------|------|
| | мас% | | | | | | | | | |
| Исходная глина | 4.87 | 56.82 | 1.43 | 7.87 | 24.21 | 0.89 | 0.52 | 3.39 | — | — |
| Модифицированная глина | 5.57 | 55.31 | 1.37 | 7.01 | 24.49 | 0.28 | — | 2.19 | 3.23 | 0.62 |

Таблица 3

Исследование выщелачивания Zn²⁺ из образцов бентонитовой глины водой, pH 5

| Цикл промывки | Выщелачивание Zn ²⁺ , ммоль · 10 ² , из образца с размером фракции, мкм | | |
|---------------|---|------|--|
| | <100–500 | <100 | <100–500 |
| | Образец немодифицированный | | Образец, модифицированный Na ₂ SiO ₃ |
| 1 | 0.5 | 0 | 0 |
| 2 | 2.1 | 0.3 | 0 |
| 3 | 0.9 | 1.1 | 0.7 |
| 4 | 1.4 | 1.3 | 0.9 |
| 5 | 1.2 | 0 | 0 |
| 6 | 2.1 | 1.2 | 0.8 |
| 7 | 1.1 | 1.8 | 0 |
| 8 | 2.6 | 0.7 | 0 |
| 9 | 1.8 | 0 | 0.7 |
| 10 | 0.8 | 0.9 | 0 |

Выводы

В результате проведенных исследований установлено, что материал, полученный на основе природной бентонитовой глины с высоким содержанием монтмориллонита, модифицированной раствором Na_2SiO_3 , проявляет способность к лимитированному высвобождению введенных в его состав катионов Zn^{2+} в условиях испытаний в слабокислой среде (при pH 5) и может рассматриваться как перспективное микроудобрение пролонгированного действия.

Предложенный метод модифицирования природной бентонитовой глины, заключающийся во введении ионным обменом в межслоевое пространство микроэлементов с последующим их закреплением в структуре носителя с помощью Na_2SiO_3 , может составить конкуренцию другим методам дозированной доставки микроэлементов в почву.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования РХТУ им. Д. И. Менделеева за проведенные исследования морфологии и элементного состава образцов.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Конькова Татьяна Владимировна, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7151-6317>

Рысев Антон Петрович, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4568-6769>

Список литературы

- [1] *Fatimah I., Yudha S. P., Rubiyanto D., Widodo I. D.* Methenamine-smectite clay as slow release fertiliser: Physicochemical and kinetics study // *Chem. Eng. Transactions*. 2017. V. 56. P. 1639–1644. <https://doi.org/10.3303/CET1756274>
- [2] *Borges R., Brunatto S. F., Leitão A. A., De Carvalho G. S. G.* Solid-state mechanochemical activation of clay minerals and soluble phosphate mixtures to obtain slow-release fertilizers // *Clay Miner.* 2015. V. 50. V. 2. P. 153–159. <https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.2.01>

- [3] *Рудмин М. А., Рева И. В., Якчи Т. Ю., Соктоев Б. Р., Буяков А. С., Табакаев Р. Б.* Монтмориллонит как перспективный композитный минерал для создания современных удобрений пролонгированного действия // *Инжиниринг георесурсов*. 2021. Т. 332. № 1. С. 14–22. <https://doi.org/10.18799/24131830/2021/1/2995>
- [4] *Конькова Т. В., Рысев А. П.* Инверсия ионообменных свойств монтмориллонита // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. № 2. С. 171–176. <https://doi.org/10.31857/S0023291220020068> [*Kon'kova T. V., Rysev A. P.* Inversion of montmorillonite ion-exchange characteristics // *Colloid J.* 2020. V. 82. N 2. P. 130–135. <https://doi.org/10.1134/S1061933X20020064>].
- [5] *Конькова Т. В., Рысев А. П., Малькова Ю. О.* Кинетика и механизм адсорбции анионных красителей на монтмориллоните, модифицированном метасиликатом натрия // *ЖФХ*. 2021. Т. 91. № 1. С. 28–33. <https://doi.org/10.31857/s004445372101012x> [*Kon'kova T. V., Rysev A. P., Mal'kova Y. O.* Kinetics and mechanism of adsorption of anionic dyes on montmorillonite modified with sodium metasilicate // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2021. V. 95. N 1. P. 43–48. <https://doi.org/10.1134/S003602442101012X>].
- [6] *Ammann L.* Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited // *Clay Miner.* 2005. N 40. P. 441–453. <https://doi.org/10.1180/0009855054040182>
- [7] *Takahashi Y., Imai H.* Adsorption of heavy metal cations in montmorillonite // *Soil Sci. Plant Nutrition*. 1983. V. 29. N 2. P. 111–122. <https://doi.org/10.1080/00380768.1983.10432413>
- [8] *Krupskaya V. V.* Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions // *Minerals*. 2017. V. 7. N 4. P. 121–136. <https://doi.org/10.3390/min7040049>
- [9] *Xiao Li Tan, Hu J., Montavon G., Wang X. K.* Sorption speciation of nickel(II) onto Ca-montmorillonite: Batch, EXAFS techniques and modeling // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2011. N 40. P. 10953–10960. <https://doi.org/10.1039/C1DT10740B>
- [10] *Конькова Т. В., Рысев А. П.* Катализатор на основе бентонитовой глины, модифицированной метасиликатом натрия, для гетерогенного процесса типа Фентона–Раффа // *Перспектив. материалы*. 2022. № 12. С. 12–19. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2022-12-12-19>