



ВОПРОС О ПЕРСПЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ БЕНТОНИТОВОЙ ГЛИНЫ В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ РАСТВОРОВ. КРАТКИЙ ОБЗОР

Саидов Бехзод Юсуп угли - секретарь совета, Янгиерский филиал Ташкентского химико-технологического института, 121000, г. Янгиер, ул. Тинчлик дом 1, E-mail: tkti_yf@mail.ru

Алимов Умарбек Кадырбергенович - ведущий научный сотрудник, д.т.н., Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан, 100170, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека 77-а, E-mail: umaralihonalimov@mail.ru

Ахмаджонов Ахмаджон Неъматжон угли - младший научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан, 100170, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека 77-а

Сейтназаров Атаназар Рейпназарович - главный научный сотрудник, д.т.н., Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан, 100170, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека 77-а

Намазов Шафоат Саттарович - заведующий лабораторией фосфорных удобрений, д-р техн. наук, проф., академик, Институт общей и неорганической химии АН Республики Узбекистан, 100170, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбека, 77-а, E-mail: igic@rambler.ru

Аннотация. В данной статье излагается информация о перспективности использования бентонита в народном хозяйстве, а также сбыт и спрос его на ближайшее будущее. Ссылаясь на литературные источники показано, что строение основного порообразующего минерала монтмориллонита в бентоните в виде двух кристаллических тетраэдров и одного октаэдра (2 : 1) с сопутствующими им слоями содержат значительные количества молекул воды и катионы с ионообменной способностью. Благодаря уникальному строению самой структуры и катионообменной емкости монтмориллонит в бентонитовой глине рекомендуется использовать для очистки сточных вод со сложной системой от тяжелых ионов и радиационных элементов. Самое главное этот глинистый минерал является безопасным как для природы, так и для человечества и не требует использовать дорогих прекурсоров и реагентов для его получения.

Ключевые слова: Бентонит, спрос, монтмориллонит, структура, адсорбция, катионообменная емкость, ионы тяжелых металлов и радиационных элементов.

THE QUESTION ABOUT THE PERSPECTIVITY OF APPLICATION OF BENTONITE CLAY AS A SORBENT FOR CLEANING DIFFERENT TYPES OF SOLUTIONS. SHORT REVIEW

Saidov Behzod Yusup' son - secretary of the Council, Yangier branch of the Tashkent Chemical-Technological Institute, 121000, Yangier, st. Tinchlik house 1, E-mail: tkti_yf@mail.ru

Alimov Umarbek Kadyrbergenovich - leading researcher, Doctor of Technical Sciences, Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 100170, Uzbekistan, Tashkent, st. Mirzo Ulugbek 77-a, E-mail: umaralihonalimov@mail.ru

Akhmadjonov Ahmadjon Nematjon's son - junior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 100170, Uzbekistan, Tashkent, st. Mirzo Ulugbek 77-a

Seitnazarov Atanazar Reipnazarovich - chief researcher, Doctor of Technical Sciences, Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 100170, Uzbekistan, Tashkent, st. Mirzo Ulugbek 77-a

Namazov Shafokat Sattarovich - head of the Laboratory of Phosphate Fertilizers, Doctor of Technical Sciences, prof., academician, Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 100170, Uzbekistan, Tashkent, st. Mirzo Ulugbek, 77-a, E-mail: igic@rambler.ru



Abstract. In this article the prospects for the use of bentonite in the national economy, as well as sales and demand for it until the near future are stated. By referring to the literature, it is shown that the structure of the main rock-forming mineral montmorillonite in bentonite is in the form of two crystalline tetrahedra and one octahedron (2:1) with accompanying layers containing significant amounts of water molecules and cations with ion-exchange ability. Due to the unique structure of the structure itself and the cation-exchange capacity, montmorillonite in bentonite clay is recommended to be used to purify wastewater with a complex system from heavy ions and radiation elements. Most importantly, this clay mineral is safe both for nature and for humanity, which does not require the use of expensive precursors and reagents in toward of syntheses.

Keywords: Bentonite, demand, montmorillonite, structure, adsorption, cation exchange capacity, ions of heavy metals and radiation elements.

БЕНТОНИТ ГИЛИНИ ТУРЛИ ХИЛ ЭРИТМАЛАРНИ ТОЗАЛАШ УЧУН СОРБЕНТ СИФАТИДА ҚЎЛЛАШНИНГ ИСТИҚБОЛЛИ МАСАЛАСИ ҲАҚИДА. ҚИСҚАЧА ШАРҲ

Саидов Бехзод Юсуп ўғли - кенгаш котиби, Янгиерский филиал Ташкент кимё-технология институти, 121000, Янгиер ш., Тинчлик кўч. 1-уй, E-mail: tkti_yf@mail.ru

Алимов Умарбек Кадырбергенович - етакчи илмий ходим, т.ф.д., ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти, 100170, Ўзбекистан, Ташкент ш., Мирзо Улуғбек кўч. 77-а уй E-mail: umaralihonalimov@mail.ru

Ахмаджонов Ахмаджон Неъматжон ўғли - кичик илмий ходим младший научный сотрудник, ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти, 100170, Ўзбекистан, Ташкент ш., Мирзо Улуғбек кўч. 77-а уй

Сейтназаров Атаназар Рейпназарович - бош илмий ходим, т.ф.д., ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти, 100170, Ўзбекистан, Ташкент ш., Мирзо Улуғбек кўч. 77-а уй

Намазов Шафоат Саттарович - Фосфорли ўғитлар лабораторияси мудири, т.ф.д., проф., академик ЎзР ФА Умумий ва ноорганик кимё институти, 100170, Ўзбекистан, Ташкент ш., Мирзо Улуғбек кўч. 77-а уй E-mail: igic@rambler.ru

Аннотация. Мазкур мақолада бентонитнинг халқ хўжалигида истиқболли қўлланилиши, шунингдек унинг яқин келажакдаги савдоси ва талаб даражаси баён қилинган. Адабиётлар манбаларидан келиб чиқиб бентонитдаги асосий жинс ҳосил қилувчиси монтмориллонит иккита кристалл тетраэдр ва битта октаэдр (2 : 1) ва ундаги сув молекулаларини ҳамда ионалмашинувчан катионларнинг етарлича миқдорда тутган қатламдардан ташкил топганлиги кўрсатилган. Структуранинг ноёб тузилиши ва катионалмашинувчанлик сиғими туфайли бентонитни мураккаб тизимли оқова сувларни оғир метал ионларидан ва радиацион элементлардан тозалаш учун тавсия қилиш мумкин. Энг асосийси бу гилли минерал ҳам табиат, ҳам инсоният учун ҳавфсиз ҳисобланиб, уни олишда қимматли прекурсорлар ва реагентлар талаб этилмайди.

Калит сўзлар: Бентонит, талаб, монтмориллонит, структура, адсорбция, катионалмашиниш сиғими, оғир металллар сиғими ва радиацион элементлар.

Введение. Практически все глины обладают адсорбционной и катионообменной емкостью. Среди этих глин наиболее научный и практический интерес представляет бентонит - единственный неорганический природный материал с высокой способностью к набуханию в воде, в 12-14 раз, что гораздо больше по сравнению со своим изначальным объемом. По геологическому возрасту бентониты бывают магматического и осадочного происхождения неогенового и мелового возрастов. Залежи бентонитовых глин образовывались в результате извержения вулканов (магматическая порода), месторождения которых имеют желтовато-зеленый окрас, тогда как бентонит осадочного происхождения имеет цвет окраса от белого до желто-серого. Свое название бентонит получил от форта Бентон, расположенного в штате Вайоминг (США) в 1888 году и был описан Нейтоном в 1897-1898 гг [1,2]. Первоначально его называли гумбо, мыльный камень, сапонит, медицинская глина, мыльная глина, тейлорит [3]. Крупные месторождения



бентонитов находятся в США, Китае, Мексике, России, Украине, Японии, Канаде, Венгрии, Италия и других странах. Наименование бентонитов зависит от их непосредственного расположения в какой-либо стране. Например, в США бентониты используются в очистительных системах нефтепродуктов, они носят название «флоридин», а в Англии эти глины употребляются для устранения жирности шерсти и получили название «фумровская земля» [4]. Глобальный рынок бентонита в настоящее время оценивается примерно в 1,5 миллиарда долларов США и, как ожидается, вырастет до размера примерно двух миллиардов долларов США к 2025 году. Ведущими игроками на мировом рынке бентонита являются Minerals Technologies Inc., IMERYS SA, Clariant, Ashapura Group, Bentonite Performance Minerals LLC, American Colloid Co., Canbensen, и Dantonit A/S. Многофункциональность, лёгкость применения и экономичность делают бентонит и его производные наиболее популярным универсальным материалом для различных областей применения. Объем его использования составляет более 16 млн. тонн в год.

Из мировой практики известно, что к бентонитам принято относить тонкодисперсные глины, состоящие не менее чем на 70% из минералов группы смектита (монтмориллонита, бейделлита, нонтронита, сапонита и гекторита), которые обладают высокой связующей способностью, термической устойчивостью, а также адсорбционной и каталитической активностью [5].

Бентонит, глинистый минерал относящийся алюмогидросиликатом с общей химической формулой $(Na, K)_x (Mg, Ca)_y x Al_x + 2ySi_n - (x+2y) x O_{2n} x mH_2O$. Однако, физико-химические свойства бентонитов как адсорбционные и катионообменные, напрямую связано с содержанием основного минерала монтмориллонита и его структурных особенностей. Монтмориллонит представляет собой формулу $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ [6]. Структура монтмориллонита состоит из трёхслойного пакета (2:1), первые два – это кремнекислородные тетраэдры, обращённые вершинами друг к другу, между которыми размещен слой кристаллической решетки алюмогидроксильный октаэдр (Рис.1.).

В промежутке между пакетами монтмориллонита располагаются катионы металлов (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , реже Li^+ и др.). Они компенсируют (нейтрализуют) отрицательные заряды слоев, образованные вследствие замещения Al^{3+} на Si^{4+} в структуре решетки, Mg^{2+} на Al^{3+} в октаэдрическом листе, что приводит к отрицательным зарядам на глинах и высокой адсорбции красителей в водных растворах обменными катионами, и Al^{3+} на ионы меньшей валентности [7].

В зависимости от типа обменных катионов в природе встречаются щелочные (Na^+) и щелочноземельные (Ca^{2+} , Mg^{2+}) монтмориллониты. Кроме обменных катионов в межслоевом пространстве всегда присутствуют молекулы связанной воды [8]. Содержание воды в минерале зависит от валентности межслоевого катиона и от относительной влажности воздуха. Величина промежутка между пакетами для воздушно-сухого Na^+ -монтмориллонита при относительной влажности воздуха 40-60% составляет 0,280,30 нм, для Ca^{2+} - монтмориллонита – 0,58-0,60 нм. Характерной величиной для слоистых силикатов является межпакетное расстояние, которое включает в себя толщину элементарной пластинки и межпакетного промежутка. Благодаря расположения катионов в межпакетных пространствах и адсорбционных слой обменного комплекса емкость катионного обмена монтмориллонита достигает до 150 мг.экв/100г [9].

В связи с этой структурной особенностью, адсорбцией воды в межслоевых пространствах, ионообменных свойств и др., бентонит нашел широкое применение в литейной, строительной, нефтеперерабатывающей, масложировой, энергетической, лакокрасочной, текстильной промышленности, в виноделии, очистке промышленных и бытовых сточных вод бентонит выявил себя хорошим кандидатом.

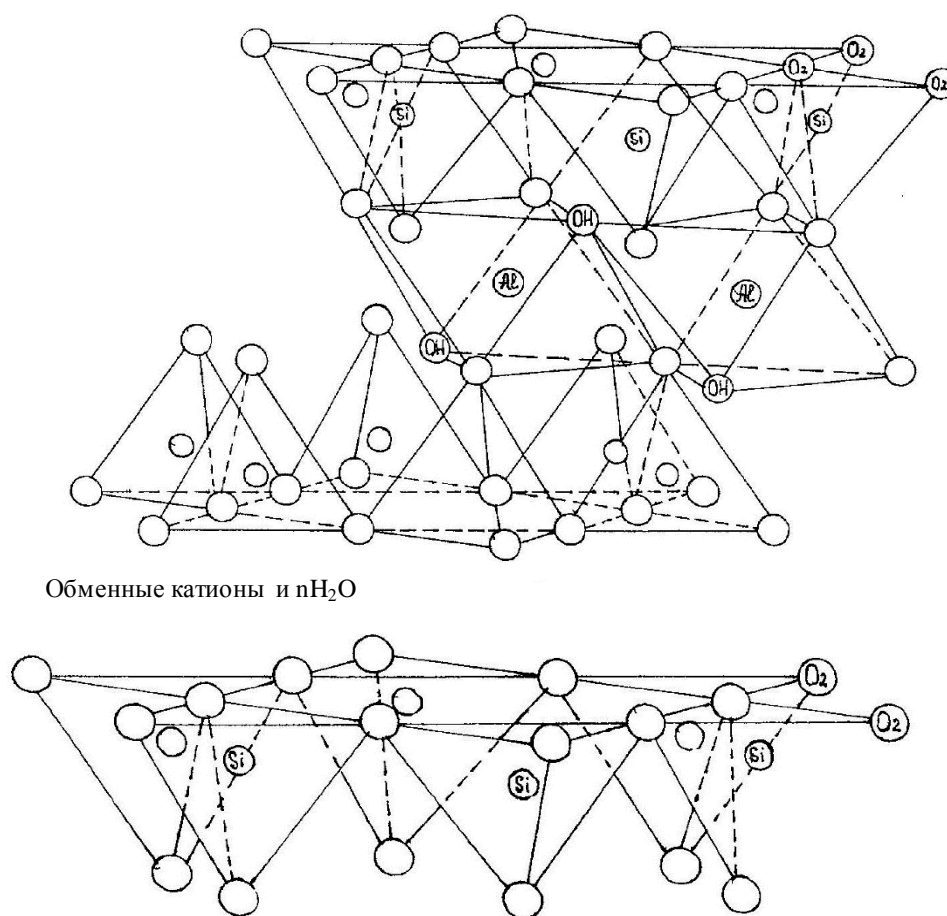


Рис.1. Схематическое изображение структуры монтмориллонита (по Гофману, Энделю, Вильму и др.).

Проблема очистки сточных- и бытовых вод, а также кислот, в частности фосфорной кислоты становится глобальной на сегодняшний день.

Однако для увеличения катионообменной способности бентонитовых глин требуется активация, т.е. увеличение активных центров, внешней, внутренней кристаллической решетки и межпакетных слоев. Горюшкин В.В. дает следующие способы активации бентонитов из воронежского месторождения, повышающие их полезные свойства [10]:

Активация. Как известно, процесс активации можно производить различными методами. Наиболее широко распространены 3 метода: «мокрый», «сухой» и активация в суспензии. При «мокрой» активации готовят пасту из бентонита, воды и заданного количества соды, высушивают смесь и затем ее измельчают. При этом получают активированный бентонит и осадок из нерастворимых и слаборастворимых солей типа CaCO_3 и MgCO_3 . «Сухую» активацию осуществляют путем механического перемешивания соды с бентонитом в определенной пропорции. Активация в этом случае происходит за счет естественной влажности самого бентонита. Метод активации в суспензии заключается в роспуске глины в шаровой мельнице с водой и содой. Для активации использовались 2 реактива: сода и NaCl . Концентрации варьировали: 0,01 М р-р, 2 % и 5 %. Эксперименты проводились в 2 стадии. Проба природного бентонита – средняя для участка Никольское. Ранее было показано, что в число обменных катионов входят не только



Mg и Ca, но также Na, K, Fe. Однако сумма кальция и магния составляет порядка 80–82 % (табл. 1). Калий в природном неактивированном бентоните присутствует в количестве не более десятых долей процента. Работами предыдущих исследователей установлено, что большая часть железа, присутствующая в бентоните, входит в состав октаэдрического слоя. В межслоевом пространстве, как правило, присутствует не более 1–3 % от общей суммы обменных катионов. Поэтому при изучении реакции активации влиянием других, кроме магния и кальция, присутствующих в бентоните катионов было решено пренебречь.

Таблица 1

Обменные катионы

№	Наименование бентонита	Обменные катионы, мг-экв/100г				
		Mg	Ca	Na	K	Сумма
1	Природный	14,20	46,1	3,8	0,6	64,7
2	Активированный	6,27	9,96	53,11	0,62	69,96

2.1. Активация содой

Для активации использовался раствор соды, названной выше концентрации. Активация осуществлялась по следующей реакции: Ca, Mg –бентонит + Na₂CO₃ (раствор) = Na-бентонит + Ca, Mg (раствор). Количество Ca и Mg, перешедшего в раствор, определялось химическим путем. Результаты этих определений представлены в табл. 2. Число катионов Ca в обменном комплексе неактивированного бентонита составляло 46–46,2 мг. экв. у разных образцов пробы, а число катионов Mg – 14–14,2 мг. экв. Сопоставляя эти данные с данными табл. 2, можно сделать вывод, что при активации замещению натрием подверглась только часть катионов, присутствующих в бентоните. Реакция замещения натрием Mg и Ca протекает примерно с одинаковой интенсивностью. При 2% концентрации содой замещается примерно 72–73 % от суммы обменных катионов. В результате проведенных опытов установлено, что при низкой концентрации соды (0,1 %) замещение происходит неполностью. Переизбыток соды в растворе (концентрация 5 %) отрицательно влияет на процесс замещения катионов кальция натриевыми.

Таблица 2

Кинетика замещения Ca и Mg на Na в бентоните (мг.-экв./ 100 г) при активации содой

Реакция	Концентрация, %	Время, час	Катионы			
			Сумма	Незамещенные, мг.экв/г	Замещенные	
					мг. экв./г	%
Ca→Na	0,1	24	46,19	36,1	10,09	21,8
Ca→Na	2,0	24	46,09	11,59	34,50	74,8
Ca→Na	5,0	24	45,92	18,5	27,42	59,7
Mg→Na	0,1	24	14,20	8,5	5,7	40,1
Mg→Na	2,0	24	14,15	4,75	9,4	66,4
Mg→Na	5,0	24	14,05	7,5	7,0	49,8

Активация NaCl. Свойства бентонитов после воздействия различных электролитов изучались многими исследователями [11, 12, 13]. Одна из первых работ, которая цитируется до настоящего времени, была работа К. Нориша [13]. Этот автор использовал электролиты, насыщенные различными катионами, и, в частности, в качестве натриевого электролита использовал 0,3 н. раствор NaCl. Как было отмечено выше, нами были проведены опыты по активации бентонита пробы 3 растворами NaCl различной концентрации: 0,1; 2,0 и 5,0 %. Цель исследования –



проверить насколько рН среды влияет на характер реакции катионного обмена. Результаты, полученные при активации бентонита растворами NaCl, близки к результатам, которые характерны для бентонита, активированного содой (табл. 2). Однако имеются и различия. Если при активации содой повышение ее концентрации до 5 % приводит к резкому уменьшению активности натрия и реакция замещения замедляется, то при активации раствором поваренной соли замещение кальция и магния на натрий протекает достаточно интенсивно (табл. 3). При 5% концентрации NaCl замещению подвергаются примерно 79% имеющегося в межслоевом пространстве кальция и 58 % магния. В данных экспериментах существующая точка зрения о большей интенсивности реакции $Ca \rightarrow Na$ по сравнению с реакцией $Mg \rightarrow Na$ нашла подтверждение: магний замещается натрием менее интенсивно, нежели кальций (табл. 4).

Таблица 3

Кинетика замещения Ca и Mg на Na в бентоните (мг.-экв./ 100 г) при активации NaCl

Реакция	Концентрация, %	Время, час	Катионы			
			Сумма	Незамещенные, мг.экв/г	Замещенные	
Ca→Na	0,1	24	46,40	34,20	12,20	26,3
Ca→Na	5,0	24	46,43	10,22	36,21	77,9
Mg→Na	0,1	24	14,25	6,5	7,75	54,3
Mg→Na	5,0	24	14,07	5,8	8,27	58,7

В работе [14] получен эффективный сорбент, увеличенный удельной поверхностью на 20%, полученный на основе природных, обогащенных и модифицированных бентонитов из месторождения Белградской области (натриевая и магниевая Россия) солями щелочных и щелочноземельных металлов для очистки воды от ионов тяжелых металлов (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+}) и радионуклидов (^{137}Cs , ^{233}U) и выявлена зависимость коллоидно-химических характеристик монтмориллонит – иллитовых глин от технологических параметров. Установлено, что сорбция ионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} происходит вследствие ионообменных и эпитаксиальнодеструкционных процессов, рН-фактора среды, приводящего к образованию и осаждению труднорастворимых гидроксидов, соотношение сорбат:сорбент и продолжительность процесса. Наиболее эффективными сорбентами оказались натриевая и магниевая формы модифицированной глины.

Таблица 4

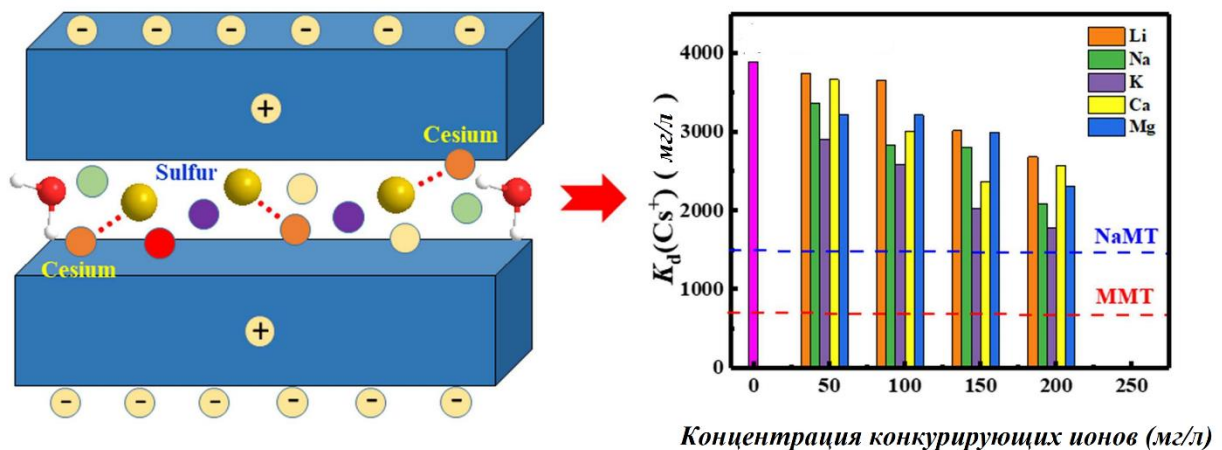
Изменение содержания катионов при взаимодействии бентонита с содой и NaCl

Катион	Содержание катионов, мг-экв/г					
	Исходный образец (Проба 506)	Na ₂ CO ₃			NaCl	
		0,1	2	5	0,1	5
Ca	46,1	36,1	11,59	18,5	34,20	10,22
Mg	14,2	8,5	4,75	7,5	6,5	5,8
Na	3,8	21,01	53,35	41,49	25,35	52,51
K	0,6	0,35	0,27	0,22	0,33	0,27
Сумма	64,7	65,96	69,96	67,71	66,38	68,80

Научный и практический интерес представляет работа Бхаттачария и Гупта [15, 16], в которой они описывают удаление и иммобилизацию Cd(II), Pb (II) Cu(II)

монтмориллонитом от кислой до слабо щелочной среды. Аномальная адсорбция метал ионов, которая происходила при избытке катионообменной емкости (КОЕ), наблюдалось для метал ионов таких как Cu(II) и Zn(II) с H-формой монтмориллонита и Cu(II) с Na- и Ca-формами монтмориллонита.

Профессором Тианлонг Денг и его сотрудниками [17] предложен новый композит монтмориллонит-сера (Na-MMT), который получают простым одностадийным методом без использования растворителей либо кислот или щелочей. Композит использован для удаления Cs⁺. Благодаря тому, что мягкий лиганд S²⁻ основания Льюиса сильнее взаимодействовал с более мягкой кислотой Льюиса Cs⁺, чем другие катионы, емкость и селективность по отношению к Cs⁺ были значительно увеличены. В этом случае была достигнута большая сорбционная емкость 160,9 мг/г. Значение коэффициента распределения (~ 4000 мл / г) было в 3 раза больше, чем у чистого монтмориллонита (~ 1500 мл / г). Более того, этот композит может быть легко переработан и повторно использован в экспериментах по пятикратной переработке даже в присутствии конкурирующих ионов Li, Na, K, Ca, Mg (Рис.2.). Поэтому ожидается, что этот недорогой и легко приготовленный композит будет использоваться для селективного удаления Cs⁺ из сложных сточных вод, содержащих различные конкурирующие ионы.



- 1-стадийный метод
- Селективность на Cs⁺
- Цикл использования

Рис.2. Модель изображения Na-MMT, модифицированного сера и сравнительный анализ на конкурирующих ионов обычного MMT и Na-MMT

Заключение. Таким образом, бентонит является природным минералом и имеет большое значение в промышленности. Дело в том, что этот минерал содержит основное вещество – монтмориллонит из группы смектита с большой адсорбционной емкостью около 150 мг/100 г. Активация бентонита с применением кальцинированной соды и солей щелочных и щелочноземельных металлов приводит к увеличению катионообменной емкости минерала. Доказано, что монтмориллонит с активными центрами, строением структуры кремний кислородных тетраэдров и алюминий кислородных октаэдров и межслойные катионы способны адсорбировать ионы тяжелых металлов и избирательно удалять радиоактивные металлы, таких как ¹³⁷Cs и ²³³U из сточных вод со значительными содержаниями конкурирующих ионов. Применение бентонита в качестве адсорбента необходимо с точки зрения защиты окружающей среды и здоровья человека.

Список литературы:



1. Vetter R. Evelusion of bentonite in a high concentrate finishing ration by streets / R. Vetter, W. Gay // Animal Science Leaflet R. 98, Iowa State University. – 1967.
2. Knight W.C. Eng. Mining J., 63, 600, 1897.
3. Spense H.S. Canada Dept. of Mines Bull., N°626, 11, 1926.
4. Маметашвили В.Г., Болквадзе П.Д., Мерабишвили М.С. Влияние бентонита (асканской глины) на организм с.-х. животных / В.Г. и Маметашвили, П.Д. Болквадзе, М.С. Мерабишвили // В сб.: материалы Закавказской научной конференции по вопросам животноводства и ветеринарии. – Тбилиси. – 1971. – С. 528–530
5. State Commission for Reserves. Guidelines on the application of the classification of reserves and forecast resources of solid minerals deposits. M.: Clay rocks, 2007.
6. Дзагуров Б.А. Практическое и биологическое обоснование использования цеолитоподобных глин месторождений Центрального Предкавказья в свиноводстве и птицеводстве. Автореф. докт. биол. наук. – Владикавказ. – 2001. – С. 56–68.
7. Eren E., Afsin B. Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples, J. Hazard. Mater. 166 (2009) 830–835.
8. Nasedkin V.V., Demidenok K.V., Boeva N.M., Belousov P.E., Vasil'eva A.L. The production and basic directions of using. Contemporary innovative research: Science and Practice. №3, 2012.
9. Боева Н.М., Бочарникова Ю.И., Новиков В.М. Зависимость энтальпии дегидратации от обменных катионов монтмориллонита в бентоните острова Сахалин. Вестник ВГУ. Серия Геология, 2015, №4, С.84-90.
10. Горюшкин В.В. Технологические свойства бентонитов палеоцена воронежской антеклизы и возможности их изменения. Вестник Воронежского университета. Геология. 2005. № 1. С. 166-177.
11. Бартенев, В.К. Литология и полезные ископаемые палеогена Воронежской антеклизы: дис. ... канд. геол.-мин. наук / В.К. Бартенев. – Воронеж, 1999. – 190 с.
12. Савко А.Д. Малые элементы глинистых пород палеогена Воронежской антеклизы / А.Д. Савко, В.К. Бартенев // Литогенез в докембрии и фанерозое Воронежской антеклизы. – Воронеж, 1977. – С. 101–106.
13. Марцин И.И. Регулирование адсорбционных свойств дисперсных минералов методом кислотной активации / И.И. Марцин // Глины, глинистые минералы и их использование в народном хозяйстве: материалы XII Всесоюз. совещания. – Алма-Ата, 1985. – С. 147.
14. Королькова С.В. Коллоидно-химические свойства монтмориллонит-иллитовых глин, активированных солевыми растворами. Автореф. канд. техн. наук. – Белгород. – 2012. С. 17.
15. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review, Adv. Colloid Interface Sci. 140 (2). 2008. 114-131. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008.18319190.
16. Gitari W.M. Attenuation of metal species in acidic solutions using bentonite clay: implications for acid mine drainage remediation, Toxicol. Environ. Chem. 96 (2). 2014. 201-217. doi:http://dx.doi.org/10.1080/02772248.2014.923426.