



Влияние степени дисперсности частиц диатомита на его сорбционные свойства по отношению к ионам меди(II) и серебра(I)

Р. Р. Ильясова¹✉, Ф. Д. Мусакалимова¹, И. А. Массалимов¹, А. Г. Мустафин¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
Уфимский университет науки и технологий, Уфа, Россия, e-mail: Ilyasova_r@mail.ru

Поступила в редакцию 03.04.2023 г.; после доработки: 22.05.2023 г.; принята в печать: 29.05.2023 г.

Аннотация – Изучена зависимость эффективности сорбции Cu(II), Ag(I) от степени дисперсности частиц диатомита. Размер частиц изученного сорбента варьировали в интервале от микронного (500 – 900 мкм с максимумом 600 мкм) до субмикронного (1 – 15 мкм с максимумом 6 мкм). Диспергирование диатомита механическим измельчением на коллоидной мельнице привело к значительному уменьшению размера частиц исходного материала. Установлено, что сорбция Cu(II) и Ag(I) на поверхности измельченного сорбента описывается по классификации Гиллса моделью Лэнгмюра L2. Небольшие значения теплот сорбции свидетельствуют о физической сорбции и обратимом характере изученного сорбционного процесса. Уменьшение размера частиц диатомита привело к значительному увеличению сорбционной эффективности диспергированного диатомита по отношению к вышеуказанным ионам (степень извлечения увеличилась в 1,5 – 1,6 раз по сравнению с исходным диатомитом). Подбор оптимальных условий сорбции позволил достичь высокой эффективности со степенью извлечения ионов Cu(II) 75,4% и Ag(I) 87,3% при их концентрации 10^{-3} моль/л, при значениях pH, близких к нейтральным и температуре 20°C.

Ключевые слова: сорбция, диспергированный диатомит, степень дисперсности, размер частиц, изотермы сорбции.

Utilization and biodegradation of wastes

Influence of the degree of dispersion of diatomite particles on its sorption properties in relation to copper (II) and silver (I) ions

Rimma R. Ilyasova¹✉, Fanilya D. Musakalimova¹, Ismail A. Massalimov¹, and Akhat G. Mustafin¹

¹Ufa University of Science and Technology, Ufa, Russia, e-mail: Ilyasova_r@mail.ru

Abstract – The influence of the degree of dispersion of diatomite particles on its sorption characteristics with respect to Cu(II) and Ag(I) ions has been studied. The particle size of the studied sorbent varied in the range from micron to submicron (from 500–900 μm to 5–7 μm), using

mechanical grinding in an impact centrifugal mill, which led to a decrease in the particles of the initial diatomite by almost 100 times. It has been established that the sorption of the studied Cu(II) and Ag(I) ions on the surface of the crushed material is described by the Giles classification by the Langmuir model L2. Small values of heats of sorption testify to the physical and reversible character of sorption. Reducing the particle size of diatomite contributed to a significant increase in the sorption efficiency of dispersed diatomite in relation to these ions (the degree of extraction increased by 1.5-1.6 times compared to the original diatomite). Optimization of sorption conditions made it possible to achieve high efficiency with a degree of extraction of Cu(II) ions of 75.4% and Ag(I) of 87.3% at an ion concentration of 10^{-3} mol/L under conditions close to neutral and temperatures close to room temperature.

Keywords: sorption, dispersed diatomite, degree of dispersion, particle size, sorption isotherms.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время становится все более актуальной переработка вторичных жидких отходов с целью получения ценных металлов – ионов меди, серебра, редкоземельных металлов и др. для их дальнейшего использования в промышленности. Это связано, в частности, с высоким спросом на Cu(II) и Ag(I) для нужд машиностроения, химической, электротехнической и др. [1, 2]. Следует отметить, что с каждым годом качество медьсодержащих и серебросодержащих руд ухудшается: полиметаллические руды характеризуются низким содержанием Cu(II) и Ag(I), поэтому важной задачей становится разработка альтернативных методов получения соединений меди и серебра из промышленных сточных вод предприятий по добыче и переработке полезных ископаемых, электротехнической промышленности и т.д. [3–5].

Следует отметить, что ежегодное мировое производство меди(II) составляет около 30 миллионов тонн. Половина меди(II) добывается из полиметаллических руд, которая содержит небольшое количество меди(II) – до 1%. Богатые медью месторождения, в основном, выработаны, поэтому часто приходится извлекать медь из очень «бедных» медью руд. Добыча серебра в мире за последний год составила более 20 тысяч тонн [6–8]. Мировая добыча драгоценного металла ежегодно возрастает на 1,5–2 тысячи тонн. При сохранении данной тенденции имеющихся запасов серебра хватит примерно на 20 лет [6, 7, 9].

Известно, что процесс производства меди и серебра из полиметаллических руд нередко приводит к негативным последствиям для окружающей среды в местах добычи полиметаллических руд [10]. В России более половины металлосодержащих руд добывается в открытых карьерах. При этом на поверхность поднимаются токсичные вещества, часто от природного растительного покрова не остаётся и следа, в расположенных поблизости природных водоемах гибнут животные, рыбы и т. д. [10, 11].

Поэтому направленность ученых и технологов на максимально полное извлечение полезного металлического сырья связана, в том числе и с созданием малоотходных технологий, для решения экологических проблем.

С целью извлечения ионов металлов и очистки промышленных жидких отходов от ионов меди(II) и серебра(I) часто используют физико-химические

методы, одним из которых является сорбционный метод с применением таких сорбентов, как активные угли, оксиды металлов, полимерные сорбенты и другие. Однако используемые сорбенты в недостаточной степени эффективны, сорбционные процессы неэкономичны, так как требуют соблюдения нерентабельных условий процесса концентрирования ионов металлов [12–14].

Следует отметить, что развитие нанотехнологий привело к возрастанию интереса исследователей к высокодисперсным материалам на основе частиц природного происхождения, в частности, диатомита, обладающих, как известно, повышенной физико-химической активностью, включая сорбционную [13–15].

Диатомит – горная порода, состоящая на 70 – 90% из гидратированного оксида кремния $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, обладающая высокой пористостью, сорбционными свойствами, безопасная для окружающей среды, по стоимости недорогой материал. Мировой запас диатомита составляет около 1 миллиарда тонн. Более половины всех запасов горной породы приходится на Россию, США, Китай. В работе исследован диатомит Чуварлейского месторождения Пензенской области.

В данной работе авторами изучена зависимость эффективности сорбции Cu(II) , Ag(I) от степени дисперсности частиц диатомита с целью разработки эффективного сорбента с субмикронным размером частиц, полученного механическим диспергированием природного диатомита на коллоидной мельнице Alpine Z-160 при температуре сорбции 20°C.

Сорбционные свойства субмикронного диатомита по отношению к Cu(II) , Ag(I) исследованы в зависимости от pH раствора (2 – 10), продолжительности процесса (0 – 60 минут), температуры раствора (12 – 40°C), соотношения массы сорбента к объему водных растворов солей Cu(II) , Ag(I) .

Проведен сравнительный анализ эффективности сорбции субмикронного диатомита по отношению к ионам Cu(II) , Ag(I) с исходным материалом и другими сорбентами, приведенными в литературе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы субмикронного диатомита, полученного механическим измельчением на коллоидной мельнице Alpine Z-160, использованы в качестве сорбента по отношению к ионам Cu(II) и Ag(I) .

Изучение удельной площади поверхности диатомита рассчитано по методике [16]. Дисперсность частиц диатомита определена с помощью лазерного анализатора размера частиц SALD (Shimadzu). Сорбция Cu(II) и Ag(I) частицами субмикронного диатомита проведена по известной методике [17].

Эффективность сорбции (R (%)) и определяли по формулам:

$$R = [C - C_p / C] \cdot 100\%$$

$$A = (C - C_p) \cdot V/m,$$

где R – степень извлечения (%), A – величина сорбции (мг/г),

C и C_p – концентрации Cu(II) , Ag(I) до и после сорбции, (моль/л);

V – объем раствора соли (л); m – масса сорбента (г)

Анализ растворов на остаточное содержание Cu(II), Ag(I) проведен по измерению величины атомного поглощения по известной методике [18] на атомно-абсорбционном спектрофотометре АА-7000 (Shimadzu) при характерных длинах волн, приведенных в таблице 1.

Таблица 1. Характерные длины волн при анализе растворов на содержание ионов Cu(II), Ag(I) при электротермическом способе атомизации образцов

Table 1. Conditions for the analysis of the content of Cu(II), Ag(I) in the electrothermal method of atomization

Элемент	Длина волны, нм
Cu(II)	324,8
Ag(I)	328,1

Для приготовления стандартных растворов Cu(II) и Ag(I) использовали ГСО 7255-96 Cu(II); ГСО 7782-2000 Ag(I).

Каждый эксперимент проводили трижды при одинаковых условиях. Стандартное отклонение измерений составило $\pm 3\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измельченный диатомит получен механическим диспергированием исходного вещества с помощью коллоидной мельницы Alpine Z-160. При этом механическое диспергирование частиц привело к значительному уменьшению размера частиц исходного диатомита в интервале от 500 – 900 с максимумом в 600 мкм до 1 – 15 мкм с максимумом в 6 мкм (табл. 2, рис. 1).

Таблица 2. Дисперсность частиц исходного и измельченного диатомита

Table 2. Particle size distribution of the original and crushed on UCM diatomite

Сорбент	Размер частиц, мкм	$S_{уд}$, м ² /г
Исходный диатомит	500 – 900 с максимумом в 600 мкм	350 – 400
Измельченный диатомит	1 – 15 мкм с максимумом в 6 мкм	500 – 520

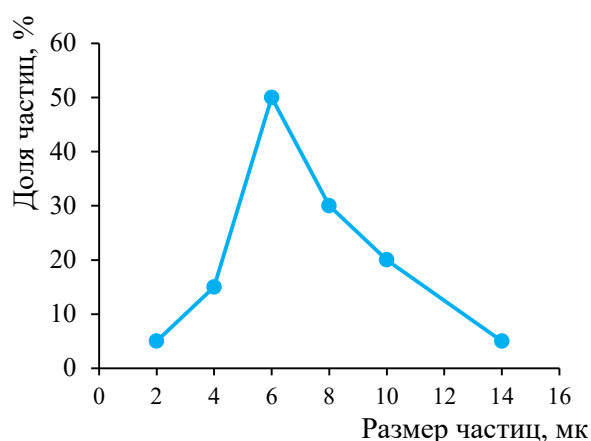


Рис. 1. Гранулометрический состав измельченного диатомита, мкм.

Fig. 1. Particle size distribution of crushed diatomite, μm .

Изучение удельной площади поверхности измельченного диатомита показало, что данный показатель увеличился в интервале от 350 – 400 м²/г до 500 – 520 м²/г.

Исследование влияния условий сорбции на степень извлечения ионов Ag(I) и Cu(II)

а) pH водных растворов солей Ag(I) и Cu(II)

Сорбционные характеристики субмикронного диатомита по отношению к Cu(II), Ag(I) изучены в зависимости от pH водных растворов солей в интервале 2 – 10, продолжительности процесса от 0 до 60 минут, температуры сорбции от 12 до 40 °С, а также соотношения массы сорбента к объему водных растворов солей Cu(II), Ag(I).

Одним из наиболее важных факторов, оказывающих влияние на равновесие сорбционных процессов, является содержание протонов в водном растворе, то есть pH водного раствора соли (рис. 2).

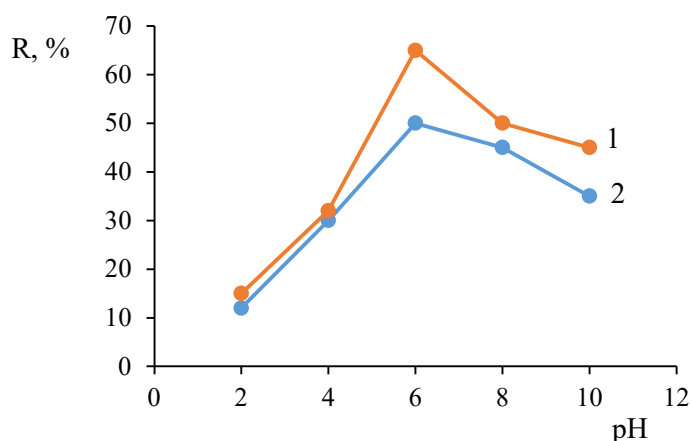


Рис. 2. Влияние pH водных растворов солей на степень извлечения 1 – Ag(I) и 2 – Cu(II) частицами диспергированного диатомита при 20 °С.

Fig. 2. Influence of pH of an aqueous solution on the degree of extraction of 1 – Ag(I) and 2 – Cu(II) particles of dispersed diatomite at 20 °С.

Изучение влияния кислотности на сорбцию изученных ионов частицами измельченного диатомита в интервале pH 2 – 10 показало, что максимум сорбции обоих ионов наблюдается при pH = 6,0.

Наблюдаемый эффект можно объяснить следующим образом:

1. В области низких pH происходит конкурентная сорбция за сорбционные центры на поверхности диатомита между ионами H(I) и Cu(II), Ag(I).
2. С ростом pH количество сорбционных центров увеличивается, сорбционная емкость сорбента растет.
3. При $\text{pH} \geq 7$ происходит объемное осаждение гидроксида и гидроксокомплексов Cu(II) и оксида Ag(I) на поверхности сорбента, затрудняющих сорбцию ионов.

б) температура сорбции ионов Ag(I) и Cu(II)

Влияние температурного режима на сорбционное концентрирование ионов Cu(II), Ag(I) приведено на рисунке 3. Видно, что оптимальной температурой сорбции является 20 °С. Известно, что если с увеличением температуры сорбция ионов частицами сорбента уменьшается, то это свидетельствует о физическом и обратимом характере сорбции, обусловленном слабоспецифическими взаимодействиями, что важно для прогнозирования

возможности десорбции Cu(II) и Ag(I) с поверхности сорбента и восстановления сорбционной активности диатомита [19].

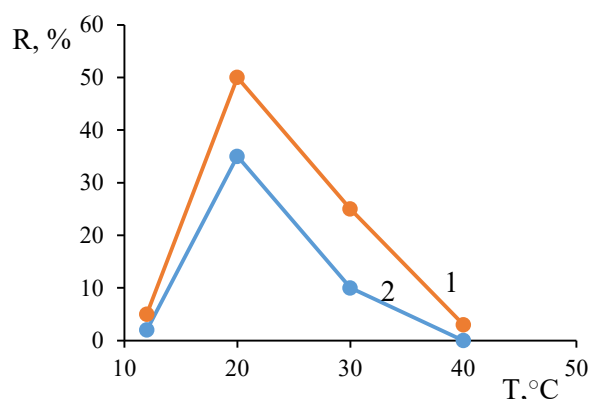


Рис. 3. Влияние температуры сорбции на степень извлечения 1 – Ag(I) и 2 – Cu(II) частицами диспергированного диатомита.

Fig. 3. Effect of sorption temperature on the degree of extraction of 1 – Ag(I) and 2 – Cu(II) particles of dispersed diatomite.

Об отсутствии хемосорбции также свидетельствуют значения тепловых эффектов сорбции: $-9,78$ кДж/моль для иона Ag(I) и $-7,33$ кДж/моль для иона Cu(II) . Согласно литературным данным, физическая сорбция вызвана Ван-дер-Ваальсовыми силами взаимодействия между молекулами сорбата и сорбента. Эти силы невелики и поэтому теплота физической сорбции обычно составляет от -5 до -30 кДж/моль в среднем.

в) кинетика сорбции ионов Ag(I) и Cu(II)

Время установления сорбционного равновесия (или продолжительность сорбционного процесса) является важным показателем эффективности сорбции. Экспериментально установлено, что равновесие в обоих исследованных гетерогенных системах (водные растворы ионов Cu(II) , Ag(I) – измельченный диатомит) устанавливается в течение 10 минут (рис. 4).

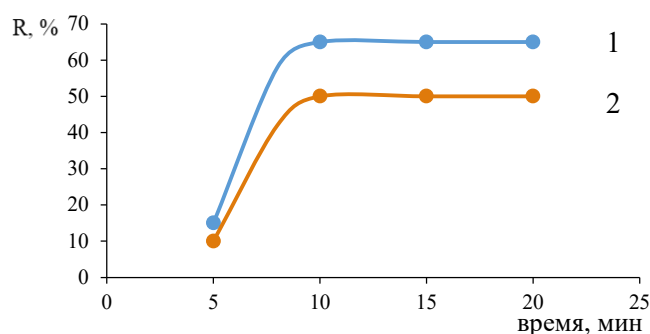


Рис.4. Кинетические кривые сорбции 1 – Ag(I) и 2 – Cu(II) частицами диспергированного диатомита при 20 °C

Fig. 4. Kinetic sorption curves 1 – Ag(I) and 2 – Cu(II) by Dispersed Diatomite Particles at 20°C.

г) соотношение массы сорбента и объемов водных растворов солей металлов

На рисунке 5 показано влияние соотношения массы сорбента к объему водных растворов солей на степень извлечения Ag(I) и Cu(II) частицами

субмикронного диатомита. Экспериментально установлено, что оптимальным соотношением массы сорбента и объема водных растворов солей Ag(I) и Cu(II) является 1 : 25.

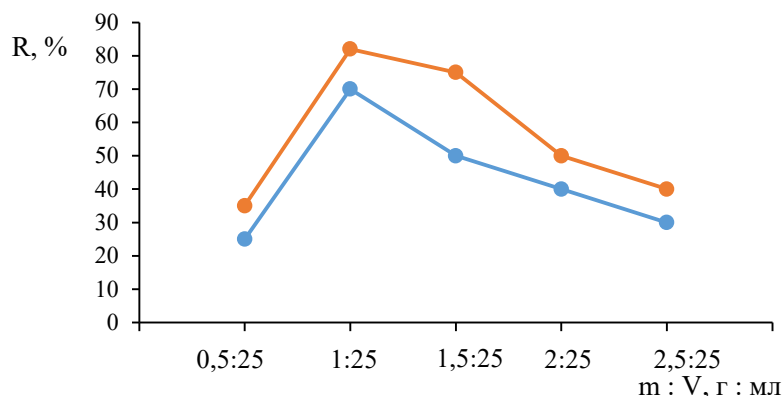


Рис. 5. Влияние соотношения массы сорбента и объемов водных растворов солей металлов на степень извлечения 1 – Ag(I) и 2 – Cu(II) частицами диспергированного диатомита при 20 °С.

Fig. 5. Dependence of the degree of extraction of 1 – Ag(I) and 2 – Cu(II) by particles of dispersed diatomaceous earth on the ratio of the mass of the sorbent and the volume of aqueous solutions of heavy metal salts at 20 °С.

Механизм сорбции

Для установления механизма сорбции были рассчитаны величины сорбции A и построены изотермы сорбции – зависимость величины сорбции от равновесной концентрации Cu(I) и Ag(I). Как показали исследования, полученные изотермы сорбции (рис. 6) соответствуют по классификации изотерм Гилльса изотермам сорбции Лэнгмюра L2. Для модели Лэнгмюра характерно насыщение сорбционного слоя при определенной концентрации сорбируемого иона, выше которой сорбция достигает предела, при этом молекулы растворенного вещества стремятся расположиться на поверхности в виде цепей или кластеров, а сорбция исследуемого вещества быстро увеличивается по мере достижения предела растворимости, выходя на насыщение сорбционного слоя на поверхности сорбента.

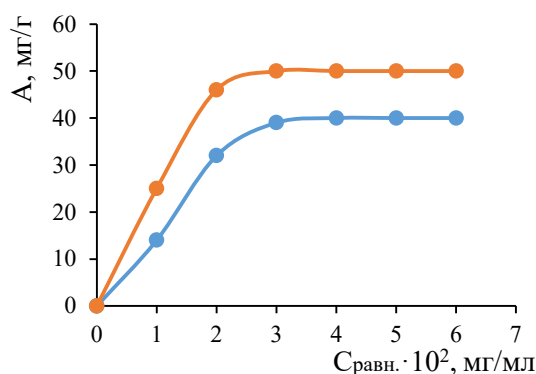


Рис. 6. Изотермы сорбции 1 – Ag(I) и 2 – Cu(II) из водных растворов частицами диспергированного диатомита при 20 °С

Fig. 6. Isotherms of sorption of 1 – Ag(I) and 2 – Cu(II) from aqueous solutions by dispersed diatomaceous earth particles at 20 °С

По результатам исследований, приведённым на рисунке, видно, что изотерма сорбции Ag(I) расположена выше, соответственно сродство частиц субмикронного диатомита к ионам Ag(I) выше.

Для определения констант по модели Лэнгмюра использована линейная форма уравнения данной модели:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty} \cdot K \cdot C_p},$$

где A – количество сорбированного иона металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия, мг/г; C_p – равновесная концентрация ионов в растворе, мг/мл; K – константа сорбции; A_{∞} – максимальная емкость сорбента, мг/г.

В таблице 3 приведены рассчитанные константы сорбции Лэнгмюра и максимальная емкость сорбента A_{∞} .

Таблица 3. Константы сорбции K и максимальная емкость сорбента A_{∞} ионов Cu(II), Ag(I) частицами измельченного диатомита

Table 3. Sorption constants K and maximum sorbent capacity A_{∞} of Cu(II), Ag(I) crushed diatomite particles

Ион	A_{∞}	K
Ag(I)	22,5	13,7
Cu(II)	20,2	10,1

Следует отметить, что теоретические представления, развитые Лэнгмюром, идеализируют картину сорбции. На самом деле поверхность сорбента неоднородна, между сорбированными частицами также происходит взаимодействие, т.е. сорбционные центры на поверхности диатомита не являются независимыми друг от друга.

В таблице 4 приведена степень извлечения Cu(II) и Ag(I) частицами исходного и субмикронного диатомита. Для сравнения приведены данные из литературных источников.

Таблица 4. Степень извлечения Ag(I) и Cu(II) частицами исходного и субмикронного диатомита с учетом оптимальных условий сорбции, а также литературные данные.

Table 4. The degree of extraction of Ag(I) and Cu(II) by particles of the initial and submicron diatomite, taking into account the optimal sorption conditions, as well as literature data.

Ион	R, %		
	Исходный диатомит	Измельченный диатомит	Литературные данные
Ag(I)	52,7 ± 6,4	87,3 ± 7,6	36–92 [20]
Cu(II)	50,1 ± 3,2	75,4 ± 2,5	99 (pH 1) [21], 65 [22]

Примечание: при использовании диатомита оптимальные условия сорбции: температура 20°C; pH 6,0; время контакта фаз 10 минут, соотношение массы сорбента к объему водного раствора соли 1 г : 25 мл. $C_{\text{ионов}} 10^{-3}$ моль/л.

Приведенные в таблице 4 результаты свидетельствуют, что Cu(II), Ag(I) эффективно сорбируются частицами субмикронного диатомита, особенно ионы серебра. Степень извлечения составила 87,3% для Ag(I) и 75,4% для Cu(II) при концентрации ионов 10^{-3} моль/л. Сравнительный анализ степени извлечения

Cu(II), Ag(I) частицами исходного и субмикронного диатомита R(%) показал, что сорбция Cu(II), Ag(I) частицами субмикронного диатомита по сравнению с исходным материалом возрастает в 1,5 – 1,6 раз. Наблюдаемый эффект можно объяснить более высокой удельной площадью поверхности субмикронного диатомита.

Необходимо учесть, что сорбционное извлечение ионов Cu(II), Ag(I), приведенное в литературных источниках, обычно проведено в гораздо более жестких условиях сорбции, т. е. требует более высоких энергетических затрат на поддержание температуры сорбции длительное время, слишком низких или высоких значений pH сорбции и более длительной продолжительности сорбции. В работе [21] используется сорбент на основе биомедицинских отходов. При этом сорбционное извлечения ионов серебра более трудоемко, требует наличия оператора высокой квалификации, проблематично с точки зрения экологической безопасности; на проведение сорбции требуются дополнительные материальные ресурсы. Кроме того, одной из проблем при применении биосорбентов является безопасная для окружающей среды возможность утилизации биомедотходов, образующихся в результате извлечения ионов металлов биосорбентами.

Исходя из вышеуказанного, сорбция Cu(II), Ag(I) частицами субмикронного диатомита проще по аппаратному оформлению, экологически безопаснее, условия сорбции 20°C и pH 6.0, продолжительность сорбции 10 минут свидетельствуют в пользу применения в качестве сорбента по отношению к указанным ионам измельченного диатомита.

Установленные оптимальные условия сорбции Cu(II), Ag(I) на поверхности субмикронного диатомита позволяют сделать вывод о возможности проведения сорбционного процесса без высоких ресурсных затрат на поддержание сорбции.

Для эффективной десорбции и восстановления сорбционной активности диатомита предложена обработка отработанного диатомита 0,2 М соляной кислотой при температуре 100°C или 10% раствором серной кислоты при температуре 500°C, время контакта фаз 2 – 3 часа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований по сорбции ионов Cu(II), Ag(I) частицами измельченного диатомита можно сделать следующие выводы:

1. Установлено, что сорбция указанных ионов описывается моделью мономолекулярной сорбции Лэнгмюра.
2. Оптимизация условий сорбции ионов Cu(II), Ag(I) позволила достичь высокой сорбционной активности ионов металлов частицами измельченного субмикронного диатомита: степень извлечения для ионов Cu(II) составила 75,4 %, ионов Ag(I) – 87,3 %.
3. Измельченный до субмикронного размера диатомит может быть рекомендован для практического применения в качестве высокоэффективного сорбента для извлечения ионов Cu(II) и Ag(I).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Говорушко С.А. (2022). Добыча драгоценных металлов в России: современное состояние и перспективы. *Труды ученых Гомельского ГУ*, (1), 124–126.
2. Кузнецов С.К., Бурцев И.Н., Тимонина Н.Н., Кузнецов Д.С. (2022). *Минерально-сырьевые ресурсы: добыча, прирост запасов, востребованность*. В кн. Актуальные проблемы, направления и механизмы развития производительных сил Севера. Сыктывкар: Максима. С. 210–214. EDN: [KZCKJJ](#)
3. Зайцев В.М., Жигальская Л.О. (2022). Постиндустриальные сдвиги в добывающей промышленности мира. *Журнал Белорусского государственного университета. География. Геология*, (1), 71–86.
4. Зайцев В.М., Жигальская Л.О. (2022). Добыча руд цветных металлов: глобальные экономико-географические тенденции в XXI веке. В кн. *Социально-экономическая география в XXI веке: новые реалии и практические возможности*. Минск: БГУ, С. 56–60.
5. Богуславских М.А., Кокарев С.А. (2016). О перспективах мирового рынка серебра. *Минеральные ресурсы России*, 5, 77–80.
6. Фозилов А.С. (2023). Участие Алмалыкского горного металлургического комбината в использовании подземных вод бассейна реки Ахангаран. *Экономика и социум*, 4, 977–981, <https://doi.org/10.5281/zenodo.7916478>.
7. *Минерально-сырьевая база цветной металлургии*. Под ред. Колмачихиной О.Б. (2022). Екатеринбург: Изд-во Уральского университета.
8. Металлоснабжение и сбыт. <https://www.metalinfo.ru/ru/news/145837>.
9. О добыче золота и серебра за 2022 год. <https://zoloto-md.ru/info/analytics/o-dobyiche-zolota-i-serebra-za-2022-god>.
10. Давыдова С.Л., Тагасов В.И. (2002). *Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века*. Москва: РУДН.
11. Косинова И.И., Бударина В.А., Павловский А.И. (2022). Разработка систем эффективных направлений развития горнопромышленных районов для обеспечения их экологической безопасности и комфортности среды обитания. В кн. *Закономерности трансформации экологических функций геосфер крупных горнопромышленных регионов*. Гомель: Изд-во Гомельского ГУ. С. 9–17.
12. Шатрова А.С., Богданов А.В. (2022). Использование почвогрунтов из осадков шлам-лигнина в качестве сорбента тяжелых металлов при рекультивации загрязненных земель. *Известия ТулГУ. Науки о Земле*, 4, 52–64.
13. Боресков Д.Е., Ефремова С.Ю., Комарова Н.А. (2023). Изучение адсорбции ионов кадмия из растворов на природном и модифицированном диатомитах. *Изв. Сарат. Ун-та. Серия: Химия. Биология. Экология*, 23(1), 71–76.
14. Валиев Н.Г., Лебзин М.С., Завьялов С.С., Малышев А.Н. (2022). Исследование адсорбции ионов Сг композиционными сорбентами на основе природных материалов и осадков водоподготовки. *Известия ТулГУ. Науки о Земле*, 4, 204–211.
15. Нор П.Е., Дегтярева М. (2022). Перспективные методы очистки сточных вод от нефтепродуктов на теплоцентралях. *Актуальные вопросы энергетики*, 89 – 95. <https://doi.org/10.25206/2686-6935-2022-4-1-89-95>.
16. Бжицких Т.Г., Санду С.Ф., Пулькина Н.Э. (2008). *Определение физических и фильтрационно-емкостных свойств горных пород*. Томск: Изд-во Томского ГУ.
17. Попков В.А., Бабков А.В. (2023). *Практикум по общей химии*. Москва: Юрайт.

18. ПНДФ 16,1:2:2,2:3,78-2013, Методика измерений массовой доли подвижных форм металлов: меди, цинка, свинца, кадмия, марганца, никеля, кобальта, хрома в пробах почв, грунтов, донных отложений, осадков, сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии (2013), Москва.
<https://standartgost.ru/search?searchid=2083849&text=%D0%9F%D0%9D%D0%94%20%D0%A4%2016,1:2:2,2:3,78-2013&web=0>.
19. Ролдугин В.И. (2011). *Физико-химия поверхности*. Долгопрудный: Интеллект.
20. Стрижко Л.С., Захарова В.И., Безрукова Ж.Н. (2006). Извлечение серебра из разбавленных растворов биосорбентами. *Известия ВУЗов, Цветная металлургия*, 2, 32–40.
21. Калугина Н.Л., Варламова И.А., Кумаксин Г.А., Гиревая Х.Я., Бодьян Л.А., Калугин Ю.А. (2015). Технология извлечения металлов из оборотных технологических растворов. *Современные проблемы науки и образования*, 1(1), <https://science-education.ru/ru/article/view?id=18287>.
22. Хлуднева А.С., Карпов С.И., Ресснер Ф., Селменев В.Ф. (2021). Структура и сорбционные свойства мезопористых кремнеземов, синтезированных при варьировании температуры и кремниевой основы. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 21(5), 669–680.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom,2021,21/3773>.

References:

1. Govorushko S.A. (2022). Extraction of precious metals in Russia: current state and prospects. *Works of scientists of the Gomel State University*. Gomel: GGU im. F. Skaryna, 1, 124–126.
2. Kuznetsov S.K., Burtsev I.N., Timonina N.N., & Kuznetsov D.S. (2022). *Mineral resources: production, increase in reserves, demand*. In: *Actual problems, directions and mechanisms for the development of the productive forces of the North*. Syktyvkar: Maxima. pp. 210–214.
3. Zaitsev V.M., & Zhigalskaya L.O. (2022). Post-industrial shifts in the mining industry of the world. *Journal of the Belarusian State University. Geography. Geology*, 1, 71–86.
4. Zaitsev V.M., & Zhigalskaya L.O. (2022). *Mining of non-ferrous metal ores: global economic and geographical trends in the 21st century*. In: *Socio-economic geography in the XXI century: new realities and practical opportunities*. Minsk: BSU, pp. 56–60.
5. Boguslavskikh M.A., & Kokarev S.A. (2016). On the prospects of the world silver market. *Mineral Resources of Russia*, 5, 77–80.
6. Fozilov A.S. (2023). Participation of the Almalyk mining and metallurgical plant in the use of groundwater in the Akhangaran river basin. *Economy and society*, 4, 977–981,
<https://doi.org/10.5281/zenodo.7916478>.
7. Mineral resource base of non-ferrous metallurgy. Ed. Kolmachikhina O.B. (2022). Yekaterinburg: Publishing House of the Ural University.
8. Metal Supply and Sales. <https://www.metalinfo.ru/ru/news/145837>.
9. On the extraction of gold and silver for 2022. <https://zoloto-md.ru/info/analytics/o-dobyiche-zolota-i-serebra-za-2022-god>.
10. Davydova, S.L., & Tagasov V.I. (2002). *Heavy metals as supertoxicants of the XXI century*. Moscow: RUDN.
11. Kosinova I.I., Budarina V.A., Pavlovsky A.I. (2022). *Development of systems of effective directions for the development of mining areas to ensure their environmental safety and comfort of the environment*. In: *Patterns of transformation of ecological functions of geospheres in large mining regions*. Gomel: GSU. pp. 9–17.
12. Shatrova A.S., & Bogdanov A.V. (2022). Use of soils from sediments of sludge-lignin as a sorbent of heavy metals in the reclamation of polluted lands. *News of TulGU. Earth Sciences*, 4, 52–64.

13. Boreskov D.E., Efremova S.Yu., Komarova N.A. (2023). Study of adsorption of cadmium ions from solutions on natural and modified diatomites. *Izv. Sarat. University. Series: Chemistry. Biology. Ecology*, 23(1), 71–76.
14. Valiev N.G., Lebzin M.S., Zavyalov S.S., & Malyshev A.N. (2022). Investigation of the adsorption of Cr ions by composite sorbents based on natural materials and water treatment sludge. *News of TulGU. Earth Sciences*, 4, 204–211.
15. Nor P.E., Degtyareva M. (2022). Perspective methods of wastewater treatment from oil products at heating plants. *Current issues of energy*, 89–95. <https://doi:10.25206/2686-6935-2022-4-1-89-95>.
16. Bzhitskikh, T.G., Sandu, S.F., & Pulkina, N.E. (2008). *Determination of physical and reservoir properties of rocks*. Tomsk: publishing house of the Tomsk State University.
17. Popkov V.A., & Babkov A.V. (2023). *Workshop on General Chemistry*. Moscow: Yurayt.
18. PNDF 16,1:2:2,2:2,3,78-2013, Method for measuring the mass fraction of mobile forms of metals: copper, zinc, lead, cadmium, manganese, nickel, cobalt, chromium in samples of soils, soils, bottom sediments, sediments, wastewater by atomic absorption spectrometry (2013), Moscow.
<https://standartgost.ru/search?searchid=2083849&text=%D0%9F%D0%9D%D0%94%20%D0%A4%2016,1:2:2,2:2,%203,78-2013&web=0>.
19. Roldugin V.I. (2011). *Physical Chemistry of the Surface*. Dolgoprudny: Intellect.
20. Strizhko, L.S., Zakharova, V.I., & Bezrukova, Zh.N. (2006). Extraction of silver from dilute solutions by biosorbents. *Proceedings of universities. Non-ferrous metallurgy*, 2, 32–40,
21. Kalugina, N.L., Varlamova, I.A., Kumaksin, G.A., Girevaya, Kh.Ya., Bodyan, L.A., & Kalugin, Yu.A. (2015). Technology of extraction of metals from circulating technological solutions. *Modern problems of science and education*, 1(1). <https://science-education.ru/ru/article/view?id=18287>.
22. Khludneva, A.S., Karpov, S.I., Ressler, F., & Selmenev, V.F. (2021). Structure and sorption properties of mesoporous silicas synthesized by varying the temperature and silicon base, *Sorption and chromatographic processes*, 21(5), 669–680.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021,21/3773>.