



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 1. С. 70–76

Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology, 2023, vol. 23, iss. 1, pp. 70–76

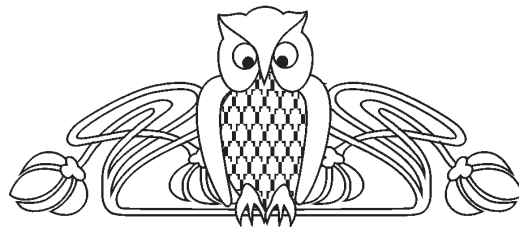
<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-1-70-76>, EDN: AOVKKS

Научная статья

УДК 544.723.21

Изучение адсорбции ионов кадмия из растворов на природном и модифицированных диатомитах



Д. Е. Борисков, С. Ю. Ефремова, Н. А. Комарова ✉

Пензенский государственный технологический университет, Россия, 440039, г. Пенза, проезд Байдукова/ул. Гагарина, д. 1а/11

Борисков Дмитрий Евгеньевич, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент кафедры «Биотехнологии и техносферная безопасность», boriskovde@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4151-8351>

Ефремова Сания Юнусовна, доктор биологических наук, профессор кафедры «Биотехнологии и техносферная безопасность», efremova@penzgtu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9520-4094>

Комарова Надежда Алексеевна, ассистент кафедры «Биотехнологии и техносферная безопасность», sss-potr@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6972-1744>

Аннотация. Поиск новых технологий очистки природных и сточных вод не теряет своей актуальности. Тяжелые металлы являются наиболее опасными загрязнителями. Наибольшей токсичностью среди них обладает кадмий, вызывая при техногенном загрязнении водной среды серьезные экологические проблемы, поэтому его извлечение является актуальной задачей. Проведен анализ зарубежных исследований по извлечению ионов кадмия. Адсорбция кадмия исследовалась многими авторами и описана во многих работах на каолинах оксидах/гидрооксидах железа, в отличие от кремнистых пород. Для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов предлагается сорбционный метод с использованием природного и модифицированного диатомита. Целью явилось изучение сорбционной активности диатомита по отношению к ионам кадмия. В статических условиях были исследованы процессы физико-химического модифицирования диатомита для извлечения ионов кадмия из водных растворов, изучено влияние времени и pH на величину сорбции, определены оптимальные условия сорбционного извлечения, построены изотермы адсорбции, получены количественные характеристики величин адсорбции ионов кадмия на поверхности модифицированных сорбентов, оценена принципиальная возможность использования диатомитов для очистки кадмийсодержащих сточных вод. На основании полученных данных можно заключить, что кислотная активация не способствует адсорбции (наблюдается даже отрицательная адсорбция), что подтверждает подвижность кадмия в области низких pH. С увеличением щелочности велика вероятность образования катиона гидроксокадмия (CdOH^+), что также понижает подвижность этого металла. Термическая активация показывает стабильную адсорбцию по отношению к Cd^{2+} , что дает основание предположить возможность использования такой активации диатомита для сорбции кадмия и других металлов, то есть при комплексном загрязнении.

Ключевые слова: адсорбция, диатомит, модифицирование, очистка сточных воды, ионы тяжелых металлов, кадмий

Для цитирования: Борисков Д. Е., Ефремова С. Ю., Комарова Н. А. Изучение адсорбции ионов кадмия из растворов на природном и модифицированных диатомитах // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2023. Т. 23, вып. 1. С. 70–76. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-1-70-76>, EDN: AOVKKS

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution 4.0 International (CC-BY 4.0)

Article

Study of adsorption of cadmium ions from solutions on natural and modified diatomites

D. E. Boriskov, S. Yu. Efremova, N. A. Komarova ✉

Penza State Technological University, 1a/11 Baidukova passage/Gagarina St., Penza 440039, Russia

Dmitry E. Boriskov, boriskovde@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-4151-8351>

Sania Yu. Efremova, efremova@penzgtu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-9520-4094>

Nadezhda A. Komarova, sss-potr@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-6972-1744>

Abstract. The search for new technologies for the purification of natural and waste water does not lose its relevance. Biologically, heavy metals are among the most dangerous pollutants. The highest toxicity among them has cadmium, causing serious environmental problems during technogenic pollution of the aquatic environment, and its extraction is an urgent task. The analysis of foreign studies



on the extraction of cadmium ions is carried out. The adsorption of cadmium has been studied by many authors and described in many works on kaolin oxides / iron hydroxides, in contrast to siliceous rocks. In this work, the use of the sorption method is proposed for the purification of wastewater from ions of heavy metals. The aim was to study the sorption activity of diatomite in relation to cadmium ions. The studies have been carried out under static conditions. The processes of physicochemical modification of diatomite for the extraction of cadmium ions from aqueous solutions have been investigated. The influence of time and pH on the value of sorption has been studied. The optimal conditions for sorption extraction have been determined. Adsorption isotherms have been constructed, and quantitative characteristics of the values of adsorption of cadmium ions on the surface of modified sorbents have been obtained. The fundamental possibility of using diatomites for the purification of cadmium-containing wastewater has been assessed. Based on the data obtained, it can be concluded that acid activation does not promote adsorption (even negative adsorption is observed), which confirms the mobility of cadmium in the low pH region, it can be assumed that only an increase in alkalinity to the possibility of formation of hydroxocadmium (CdOH)⁺. Thermal, shows stable adsorption in relation to Cd⁺², which suggests the possibility of using such activation of cadmium diatomite and other metals, that is, with complex pollution.

Keywords: adsorption, diatomite, modification, waste water treatment, heavy metal ions, cadmium

For citation: Borisikov D. E., Efremova S. Yu., Komarova N. A. Study of adsorption of cadmium ions from solutions on natural and modified diatomites. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2023, vol. 23, iss. 1, pp. 70–76 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2023-23-1-70-76>, EDN: AOVKKS

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC-BY 4.0)

Введение

С каждым годом увеличивается нагрузка на окружающую среду, в том числе и на водные объекты. Вода играет важную роль в сохранении жизнеспособности экосистем, в то же время не стоит забывать, что она является исчерпаемым ресурсом. Поиск новых технологий очистки загрязненных природных и сточных вод не теряет своей актуальности. В биологическом отношении тяжелые металлы (ТМ) – наиболее опасные загрязнители. Попадая в природную среду, они вступают во взаимодействие, превращаются в различные соединения, и это в значительной мере оказывает влияние на качество очистки вод. Существующие биохимические методы, флотация, коагуляция не всегда позволяют обеспечить должный уровень очистки.

Анализ отечественных и зарубежных исследовательских работ по очистке загрязненных ТМ стоков показал эффективность использования различных сорбентов. В свою очередь, применение сорбционных методов позволяет не только очистить воду, но и извлечь из промышленных стоков ценные металлы.

Следует отметить, что наибольшей токсичностью среди ТМ обладает кадмий. Он вызывает при техногенном загрязнении водной среды серьезные экологические проблемы, и его извлечение является актуальной задачей. Адсорбция кадмия исследовалась многими авторами и описана во многих работах на каолинах оксидах/гидрооксидах железа [1–5], в отличие от кремнистых пород.

В обзорной статье Femina Carolin с соавторами была рассмотрена эффективная очистка сточных вод и их способность к восстановлению и снижению воздействия на окружающую среду

и предоставлен эскиз технологии обработки промышленных стоков с последующим извлечением из них ТМ. Статья содержит информацию о важных методах, включенных в лабораторные исследования, которые необходимы для определения осуществимой эффективной очистки стоков. Кроме того, сделан акцент на секвестрацию ионов ТМ из сточных вод и создание научной основы для сокращения сбросов ТМ в окружающую среду [6].

В серии лабораторных экспериментов по предотвращению миграции ТМ в грунтовые воды был использован обычный мелкодисперсный кварцевый песок, обогащенный оксидом графена (GO). Результаты показали, что сорбционная емкость оксида графена составила 530,85; 170,1; 49,78 и 14,41 мг/г соответственно для Pb(II), Cd(II), As(III) и Cr(VI).

Присутствие GO увеличивало адсорбционную способность столбика кварцевого песка до 92, 87, 88 и 94% для Pb(II), Cd(II), As(III) и Cr(VI) соответственно. Было исследовано удержание одного тяжелого металла и их смеси приготовленным сорбентом в указанных условиях. Также было показано, что в смеси ТМ адсорбционная емкость снижается на 14, 21 и 39% для Pb(II), Cd(II) и As(III) соответственно. Более длительное время удержания или адсорбционной способности на GO было достигнуто для Pb(II) – 10,83 ч, а для Cd(II) – 4,23 ч. Это указывает на более высокую эффективность адсорбционной среды в удержании Pb(II) и Cd(II). Характеристики адсорбции изучались с использованием четырех линейных и нелинейных изотермических моделей. Нелинейная модель Фрейндлиха была лучшей моделью, соответствующей экспериментальным наблюдениям в равновесных реакциях [7].



В обзоре [8] были представлены последние тенденции в области модификаций, механизмов, сравнения удаления металлов, термокинетики, механизмов регенерации и безопасных методов утилизации. Биочар – твердый остаток, богатый углеродом – получается из широкого спектра доступного сырья, такого как лесные и сельскохозяйственные отходы, промышленные побочные продукты и отходы, а также твердые бытовые отходы, обработанные путем пиролиза. Сорбенты на основе биоугля широко используются в очистке сточных вод благодаря своим свойствам, а именно: высокой пористости, большой площади поверхности, сродству к металлам, модификации поверхности, стабильности, вторичной переработке и даже безопасному удалению. Согласно этим исследованиям, сорбенты на основе биоугля проявляли адсорбционную способность тяжелых металлов в мг/г: 1217 (Ag), 560 (Pb), 288 (Cu), 216 (Cd), 204 (As), 130 (Cr), 58 (Ni), 48 (Hg) и др. при оптимальных условиях.

Gang Cao с соавторами провели эксперимент с использованием трубчатых колонок с целью оценки поведения биоугля в окружающей среде, полученного измельчением в шаровой мельнице (BMBC) [9]. Результаты экспериментов на трубчатой колонке показали, что перенос BMBC увеличивался при высокой скорости потока, большом размере частиц, высоком pH и низкой ионной силе. Сильная хемосорбция Cd^{2+} по отношению к BMBC приводила к уменьшению выноса Cd^{2+} . Таким образом, присутствие Cd^{2+} в растворе незначительно уменьшало транспорт BMBC, который, в свою очередь, связывал ионы кадмия.

В последнее время широко применяется метод ремедиации – извлечение тяжелых металлов из почв с помощью растений с последующим сжиганием. При совместном пиролизе растения *Sedum alfredii* и пластиковых отходов (поливинилхлорид – ПВХ) при температуре 300–900°C, выход биочара увеличился на 5,18–37,19% по сравнению с контрольными значениями. Концентрации Cd и Zn, выщелачиваемых из биочара, значительно повышались с увеличением количества добавленного ПВХ, приводящим к появлению хлороводородной кислоты. Это свидетельствует о том, что добавление ПВХ увеличивало подвижность Cd и Zn в биочаре. Кроме того, полученные биочары *S. alfredii* показали значительную сорбционную емкость по отношению к Cd (87,6–198,3 мг/г). Эти результаты предполагают, что добавление ПВХ оказывает положительное влияние на разделение ТМ и получение биочара при пиролизе гипераккумулятора Cd/Zn. [10].

Для извлечения ионов многих ТМ при очистке природных сред от загрязнений токсичными соединениями широко применяются кремнийорганические материалы, особенно привлекательными оказались нанопористые кремнеземы.

Вышеизложенное определило цель работы – исследование сорбционных свойств модифицированного природного диатомита в отношении высокотоксичного кадмия. В связи с чем были поставлены задачи: проведение модификации различными способами диатомита; построение изотермы адсорбции ионов кадмия модифицированными и природными диатомитами; обоснование типа модификации для достижения максимальной адсорбции при незначительном времени контактирования.

Материалы и методы

Объектом исследований явился диатомит (Ахматовское месторождение Пензенской области), химический состав диатомита приведен в работе [11]. Согласно литературным данным, природные диатомиты обладают достаточно высокой сорбционной способностью, вместе с этим существенно увеличить их сорбционную емкость можно модифицированием поверхностных слоев [12, 13–15].

Процесс модификации образцов диатомита проводили 1N HCl (кислотная активация) в течение 1 ч, затем промывали дистиллированной водой, нейтрализовали примерно до pH 7 и высушивали до состояния воздушно-сухого вещества при комнатной температуре. Термическую активацию природного диатомита (просеянного и промытого) проводили в муфельной печи 3 ч при $t = 440–460^\circ C$, при этом цвет становился оранжево-бурым, в отличие от исходного светло-серого диатомита [8, 10, 15]. Стандартные растворы иона кадмия (+2) готовились на основе $Cd(NO_3)_2$ марки ХЧ; содержание ионов кадмия в стандартных растворах было 0,0001 М, 0,001М, 0,001 моль/л. Измерение концентрации Cd^{2+} в суспензиях проводилось методом ион-селективной потенциометрии с использованием кадмий-селективного электрода в трехкратной повторности. Величины адсорбции рассчитывались по формулам (1), (2) и строились изотермы адсорбций [10, 11], построение графиков и статистическая обработка результатов проводились в пакете программ Microsoft Excel:

$$A = ((C_0 - C_{равн}) \times V_{p-ра}) / m_{адсорб} \text{ [моль/кг]}, \quad (1)$$

$$\alpha = (C_0 - C_{равн} / C_0) \times 100\%. \quad (2)$$



Результаты и их обсуждение

Исследования показали, что диатомиты обладают высокой сорбционной активностью по отношению к ионам кадмия, за исключением кислотной активации. Согласно литературным источникам, с ростом pH адсорбция кадмия увеличивается, но на фоне значительных отклонений трудно сделать правильные выводы о стехиометрии поверхностных адсорбционных комплексов. Сорбция катионов (обычно в виде гидроксида) при высоких концентрациях может проходить по механизму поверхностного осаждения [2, 3]. За счет сил неэлектростатического характера адсорбция кадмия происходит специфически. В мономолекулярном слое величина максимальной адсорбции ионов практически не зависит от размера ионов (за исключением некоторых ионов природных органических соединений, прежде всего гуминовых кислот) и определяется концентрацией адсорбционных центров на поверхности адсорбента, в этом качестве обычно рассматриваются поверхностные OH-группы. Однако величину максимальной адсорбции в мономолекулярном слое для кадмия практически не удается измерить. Связано это с тем, что кадмий (как и подобные ему металлы) способен образовывать твердые гидроксиды, причем растворимость таких гидроксидов в присутствии адсорбента снижается [5].

Согласно литературным данным [4, 5], поверхность кварцеподобных диэлектриков

отрицательно заряжена, содержит различные по гидрофильности участки, отличающиеся наличием поверхностных гидроксидов. В водных растворах поверхность заряжена отрицательно вследствие поверхностной диссоциации силанольных групп (рис. 1).

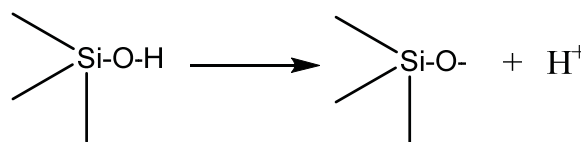


Рис. 1. Поверхностная диссоциация силанольных групп
Fig. 1. Surface dissociation of silanol groups

Как известно, в водных растворах соли ТМ, в том числе и кадмия, гидролизуются. В кислых растворах преобладают аквакомплексы Cd^{+2} , гидролиз подавляется.

Гидролиз усиливается с увеличением pH раствора, в этом случае возможно появление не только положительно заряженных гидроксокомплексов, но и отрицательно заряженных типа $[\text{Cd}(\text{OH})_4]^{2-}$, которые не адсорбируются на одноименно заряженной поверхности.

Модификация диатомита кислотой приводит к растворению ее примесных компонентов, при этом высвобождаются микро- и нанопоры, что в итоге снижает сорбционную активность (по сравнению с адсорбцией ионов меди [10]) и адсорбционное равновесие не достигается в указанное время. Графики зависимостей представлены на рис. 2.

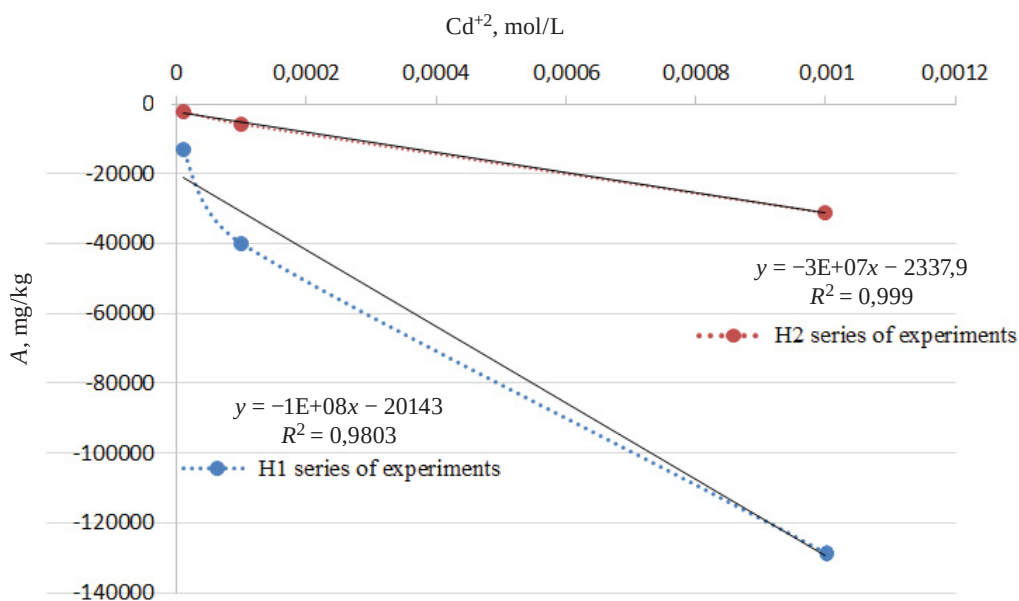


Рис. 2. Изотермы кинетики сорбции ионов кадмия модифицированным кислотой диатомитом (1 ч)
Fig. 2. Sorption kinetics isotherms of cadmium ions by acid modified diatomite (1 h)



Природный диатомит по отношению к ионам кадмия проявляет значительную сорбционную активность, особенно при низких концентрациях адсорбата (таблица). При увеличении концентрации ионов Cd^{2+} происходит снижение, особенно во время малого контакта (рис. 3).

Термическая активация диатомитов показывает стабильную адсорбцию по отношению ко многим ТМ, в том числе и к Cd^{2+} , что дает основание предположить возможность использования такой активации диатомита и для поглощения и других ТМ – свинца, меди, то есть при комплексном загрязнении (рис. 4).

Адсорбция на диатомите ионов кадмия Cd^{2+} , масса адсорбента $m = 0,002$ кг, $V_{p-pa} = 0,1$ л, время контактирования 1 ч

Table. Adsorption of cadmium ions Cd^{2+} on diatomite, adsorbent mass $m = 0.002$ kg, $V_{s-on} = 0.1$ l, contact time 1 hour

$C_{исх.}$ моль/л / $C_{original one}$ mol/l	Термический (1-я серия опытов, трехкратная повторность) «Т1» Thermal (1st series of experiments, three-fold repetition) "T1"			Термический (2-я серия опытов, трехкратная повторность) «Т2» Thermal (2nd series of experiments, three-fold repetition) "T2"		
	$C_{равн.}$, моль/л $C_{equil.}$, mol/l	A , моль/кг A , mol/kg	A , мг/кг A , mg/kg	$C_{равн.}$, моль/л $C_{equil.}$, mol/l	A , моль/кг A , mol/kg	A , мг/кг A , mg/kg
0.001	0.00018	0.04065	4553.369	0.000785	0.010771	1206.35
0.0001	1.3E-07	0.00499	559.2708	1.02E-05	0.004489	502.7218
0.00001	1.95E-09	0.0005	55.9891	1.27E-06	0.000437	48.90621
	Природный (1-й опыт) «N1» Natural (1st experience) "N1"			Природный (2-й опыт) «N2» Natural (2nd experience) "N2"		
0.001	9.18E-05	0.04541	5085.777	0.000513	0.02436	2728.266
0.0001	2.67E-08	0.00499	559.8504	6.36E-06	0.004682	524.3893
0.00001	5.1E-10	0.0005	55.99715	5.21E-07	0.000474	53.08109
	Кислотный (1-й опыт) «Н1» Acidic (1st experience) "H1"			Кислотный (2-й опыт) «Н2» Acidic (2nd experience) "H2"		
0.001	0.02394	-0,31131	-128484	0,006577	-0,27886	-31232,6
0.0001	0.00722	-0.11327	-39906.4	0.001128	-0.05138	-5754.3
0.00001	0.00236	0.0005	-13190	0.000394	-0.01922	-2152.39

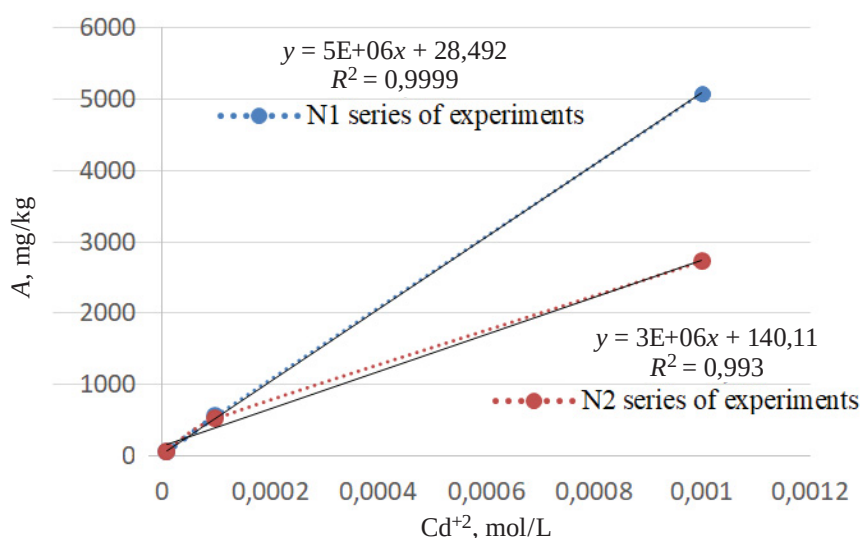


Рис. 3. Изотермы кинетики сорбции ионов кадмия природным диатомитом (1 ч)
Fig. 3. Sorption kinetics isotherms of cadmium ions by natural diatomite (1 h)

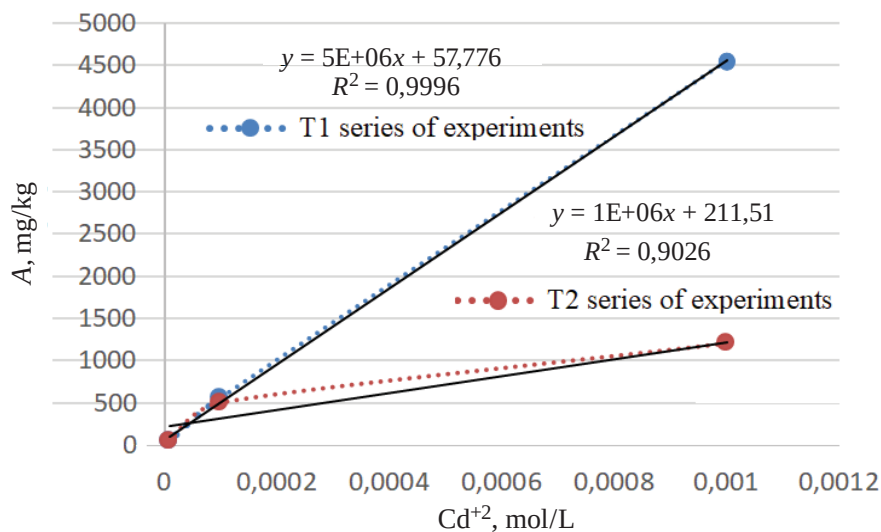


Рис. 4. Изотермы кинетики сорбции ионов кадмия термически модифицированным диатомитом (1 ч)

Fig. 4. Sorption kinetics isotherms of cadmium ions by thermally modified diatomite (1 h)

Принимая во внимание, что гальванические стоки, содержащие кадмий и другие ТМ, имеют рН значительно меньше 7, можно предположить, что диатомит, активированный кислотами, будет иметь недостаточную адсорбционную емкость, по сравнению со всеми остальными, поэтому следует вести дальнейшие исследования в области поиска методов активации диатомитов, с целью создания универсальных адсорбентов.

Выводы

На основании полученных данных можно заключить, что кислотная активация не способствует адсорбции (наблюдается даже отрицательная адсорбция), что подтверждает подвижность кадмия в области низких рН. С увеличением щелочности велика вероятность образования катиона гидроксиокадмия (CdOH)⁺, что также понижает мобильность этого металла. Термическая активация показывает стабильную адсорбцию по отношению к Cd²⁺, что дает основание предположить возможность использования такой активации диатомита для сорбции кадмия и других металлов, то есть при комплексном загрязнении.

Результаты исследований позволяют сделать вывод о том, что после кратковременного (1 ч) контактирования адсорбтива Cd²⁺ с адсорбентом модифицированным или природным диатомитом адсорбционное равновесие не наступало ни в одном из типов эксперимента.

Термически модифицированный и природный диатомит проявляют себя практически

одинаково по отношению к адсорбтиву – ионам кадмия в области концентраций от 0,00001 до 0,001 моль/л.

Список литературы

1. Moore J. W., Ramamoorthy S. Heavy metals in natural waters. N.Y. : Springer, 1983. 268 p.
2. Альков Н. М., Шачнева Е. Ю., Арчибасова Д. Е. Изучение адсорбции кадмия из водных растворов на модифицированных сорбентах // Научный потенциал регионов на службу модернизации : межвуз. сб. науч. ст. / гл. ред. Д. П. Ануфриев. Астрахань : АИСИ, 2012. № 2 (3). 170 с.
3. Forbes E. A., Posner A. M., Quirk J. P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite // J. Soil Sci. 1976. Vol. 27. P. 154–166.
4. Бузаева М. В., Климов Е. С. Физико-химические свойства природных сорбентов Ульяновской области // Башкирский химический журнал. 2010. № 4. С. 37–40.
5. Пимнева Л. А., Искакова А. И. Термодинамика адсорбции ионов кадмия на каолине // Современные наукоемкие технологии. 2019. № 3, ч. 1. С. 60–64.
6. Femina Carolin C., Senthil Kumar P., Saravanan A., Janet Joshiba G., Naushad Mu. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2017. Vol. 5, № 3. P. 2782–2799.
7. Mona Abbasi, Edwin Safari, Majid Baghdadi, Mehran Janmohammadi. Enhanced adsorption of heavy metals in groundwater using sand columns enriched with graphene oxide: Lab-scale experiments and process modeling // Journal of Water Process Engineering. 2021. Vol. 40. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101961>



8. Sarthak Gupta, Sireesha S., Sreedhar I., Patel Chetan M., Anitha K. L. Latest trends in heavy metal removal from wastewater by biochar based sorbents // *Journal of Water Process Engineering*. 2020. Vol. 38. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101561>
9. Gang Cao, Jiaxue Sun, Menghua Chen, Huimin Sun, Guilong Zhang. Co-transport of ball-milled biochar and Cd²⁺ in saturated porous media // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Vol. 416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125725>
10. Xiaoqiang Cui, Jianwei Zhang, Minghui Pan, Qiang Lin, Muhammad Bilal Khan, Xiaoe Yang, Zhenli He, Beibei Yan, Guanyi Chen. Double-edged effects of polyvinyl chloride addition on heavy metal separation and biochar production during pyrolysis of Cd/Zn hyperaccumulator // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Vol. 416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125793>
11. Борисков Д. Е., Блинохватов А. А. Диатомиты Пензенской области и их использование в качестве универсальных сорбентов при очистке воды для нужд пищевой промышленности // *Инновационная техника и технология*. Пенза : Изд-во «Фролов Дмитрий Иванович», 2018. № 1 (14). С. 47–49.
12. Максатова А. М., Везенцев А. И., Михайлюкова М. О., Калашникова Л. А. Физико-химические основы получения адсорбента на основе диатомита // *Вестник современных исследований*. 2017. № 7-1 (10). С. 162–169.
13. Борисков Д. Е., Кузьмин А. А., Комарова Н. А., Давыдова М. А. Влияние типа модификации диатомита на его сорбционную способность // *Инновационная техника и технология*. 2019. № 3 (20). С. 68–74.
14. Клочков Е. П., Павленко В. И., Матюхин П. В., Ястребинская А. В. Модифицирование природных минеральных систем для очистки воды от радионуклидов // *Совр. проблемы науки и образования*. 2012. № 6. С. 32–35.
15. Лисин С. А. Модифицирование биогенного кремнезема и пути его использования : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань, 2004. 23 с.
4. Buzaeva M. V., Klimov E. S. Physico-chemical properties of natural sorbents of the Ulyanovsk region. *Bashkir Chemical Journal*, 2010, no. 4, pp. 37–40 (in Russian).
5. Pimneva L. A., Iskakova A. I. Thermodynamics of adsorption of cadmium ions on kaolin. *Modern High Technologies*, 2019, no. 3, pt. 1, pp. 60–64 (in Russian).
6. Femina Carolin C., Senthil Kumar P., Saravanan A., Janet Joshiba G., Naushad Mu. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, vol. 5, no. 3, pp. 2782–2799.
7. Mona Abbasi, Edwin Safari, Majid Baghdadi, Mehran Janmohammadi. Enhanced adsorption of heavy metals in groundwater using sand columns enriched with graphene oxide: Lab-scale experiments and process modeling. *Journal of Water Process Engineering*, 2021, vol. 40. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101961>
8. Sarthak Gupta, Sireesha S., Sreedhar I., Patel Chetan M., Anitha K. L. Latest trends in heavy metal removal from wastewater by biochar based sorbents. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, vol. 38. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101561>
9. Gang Cao, Jiaxue Sun, Menghua Chen, Huimin Sun, Guilong Zhang. Co-transport of ball-milled biochar and Cd²⁺ in saturated porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, vol. 416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125725>
10. Xiaoqiang Cui, Jianwei Zhang, Minghui Pan, Qiang Lin, Muhammad Bilal Khan, Xiaoe Yang, Zhenli He, Beibei Yan, Guanyi Chen. Double-edged effects of polyvinyl chloride addition on heavy metal separation and biochar production during pyrolysis of Cd/Zn hyperaccumulator. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, vol. 416. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125793>
11. Boriskov D. E., Blinokhvatov A. A. Diatomites of the Penza region and their use as universal sorbents in water purification for the needs of the food industry. *Innovative Technique and Technology*. Penza, Publishing house “Frolov Dmitry Ivanovich”, 2018, no. 1 (14), pp. 47–49 (in Russian).
12. Maksatova A. M., Vezentsev A. I., Mikhailyukova M. O., Kalashnikova L. A. Physico-chemical bases of obtaining an adsorbent based on diatomite. *Bulletin of Modern Research*, 2017, no. 7-1 (10), pp. 162–169 (in Russian).
13. Boriskov D. E., Kuzmin A. A., Komarova N. A., Davydova M. A. Influence of the type of modification of diatomite on its sorption capacity. *Innovative Technique and Technologies*, 2019, no. 3 (20), pp. 68–74 (in Russian).
14. Klochkov E. P., Pavlenko V. I., Matyukhin P. V., Yastrebinskaya A. V. Modification of natural mineral systems for water purification from radionuclides. *Modern Problems of Science and Education*, 2012, no. 6, pp. 32–35 (in Russian).
15. Lisin S. A. *Modification of biogenic silica and methods of its use*. Thesis Diss. Cand. Sci. (Chem.). Kazan, 2004. 23 p. (in Russian).

Reference

1. Moore J. W., Ramamoorthy S. *Heavy metals in natural waters*. New York, Springer, 1983. 268 p.
2. Alykov N. M., Shachneva E. Yu., Archibasova D. E. Investigation of cadmium adsorption from aqueous solutions on modified sorbents. *Nauchnyu potentsial regionov na sluzhbu modernizatsii: mezhvuz. sb. nauch. st. Pod red. D. P. Anufriyeva* [Anufriyev D. P., ed. Scientific Potential of the Regions for the Service of Modernization: interuniv. coll.]. Astrakhan, AISI Publ., 2012, no. 2 (3). 170 p. (in Russian).
3. Forbes E. A., Posner A. M., Quirk J. P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb, and Zn on goethite. *J. Soil Sci.*, 1976, vol. 27, pp. 154–166.

Поступила в редакцию 04.05.2022; одобрена после рецензирования 31.05.22; принята к публикации 01.06.2022
The article was submitted 04.05.2022; approved after reviewing 31.05.22; accepted for publication 01.06.2022