



УДК 541

Кинетика сорбции тяжелых металлов из поверхностной воды на природном и модифицированном полиэтиленимином клиноптилолите Холинского месторождения

Кац Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.В.

Учреждение Российской Академии Наук Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского, Москва

Поступила в редакцию 01.10.2015 г.

Методом динамических выходных кривых изучена кинетика сорбции тяжелых металлов (ТМ) Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Sr^{2+} , CrO_4^{2-} из поверхностной воды pH 6.7 на природном Холинском (КЛТ) и модифицированном ПЭИ (ПЭИ-КЛТ) клиноптилолитах при совместном присутствии и низких концентрациях металлов в исследуемом растворе (1.0-0.3 мг/дм³). Рассчитаны сорбционные характеристики, используя внешнедиффузионную модель динамики сорбции для линейной изотермы.

Ключевые слова: поверхностная вода, природный и модифицированный клиноптилолит, тяжелые металлы, сорбционные характеристики.

The kinetic sorption of heavy metals from surface water on natural and modified polyethylenimine clinoptilolite of Holinsky deposit

Kats E.M., Nikashina V.A., Bichkova Ja.V.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

The kinetic sorption of heavy metals (HM) from surface water on natural clinoptilolite (CLT) and modified clinoptilolite (PEI-CLT) was investigated with a dynamic method. The dynamic experiments were carried out of all heavy metals simultaneously at their low concentrations. ISP-MS method was used for analysis the concentrations of HM in solutions. The breakthrough curves were carried out for 1,0g of sorbents under different line flow rate (0.01, 0.045 and 0.2 cm/sec). The sorption characteristics (the distribution coefficients of HM and film-diffusion coefficients) were calculated for CLT and PEI-CLT under different line flow rate of solution, using the film-diffusion kinetic model and line isotherm sorption. It was shown the satisfactory correspondence between theoretical and experimental breakthrough curves for sorption HM with investigated sorbents. The natural clinoptilolite CLT can be recommended for purification of surface water (pH 6.7) from Cd and Sr; PEI-CLT – from Cr, Cd, Ni, Zn.

Keywords: surface water, natural and modified clinoptilolite, heavy metals, sorption characteristics

Введение

Важность проблемы очистки вод от тяжелых металлов (ТМ) определяет большое количество работ, посвященных использованию дешевых природных сорбентов - клиноптилолитов (КЛТ) - для решения этой задачи. Однако, эта задача

крайне сложная из-за большого различия свойств цеолитов различных месторождений, сложности их структуры, а также форм нахождения тяжелых металлов в поверхностных водах различного состава. Изучение кинетики сорбции металлов природными цеолитами по данным литературы проводится, в основном, методом ограниченного объема из растворов с высокими концентрациями ТМ. В то время как одним из распространенных методов очистки вод является динамический, а содержание ТМ в природных водах, как правило, ниже 1 мг/дм^3 ТМ присутствуют в поверхностных водах в форме гидратированных катионов. Основными факторами, влияющими на форму нахождения металлов, являются рН раствора и процессы комплексообразования с неорганическими и органическими лигандами [1].

На КЛТ Сокирница (Украина) и КЛТ из Кубы при изучении сорбции ТМ авторы отмечают трехстадийность процесса кинетики сорбции. Первый этап сорбции происходит быстро и эффективно [2,3] и авторы связывают этот этап с процессами хемосорбции [4]. В ряде работ авторы описывают процесс константами скорости псевдо-первого и псевдо-второго порядка [2-4]. На цеолите австралийского месторождения при изучении кинетики сорбции меди при двух температурах (20° и 22°C) установлено, что внешнедиффузионная модель сорбции успешно описывает динамические опыты при использовании данных, полученных из динамических опытов [5]. На двух образцах греческого цеолита из раствора 0.01N Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} авторами показан внутريدиффузионный механизм кинетики сорбции и приводятся значения коэффициентов внутренней диффузии [5,6].

На модифицированных цеолитах ПГМГ-КЛТ и ПЭИ-КЛТ при изучении сорбции анионов CrO_4^{2-} [7] и $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ [8, 9] из поверхностных и более сложных по составу вод был установлен внешнедиффузионный механизм их сорбции. Сорбция CrO_4^{2-} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Sr^{2+} на природном Холинском КЛТ и модифицированном ПЭИ-КЛТ была изучена нами при различных значениях рН, ионной силы раствора и концентрации ТМ [10]. При рН 6-7 на ПЭИ-КЛТ по сравнению с КЛТ, сорбция металлов происходит за счет их комплексообразования с модификатором.

Рассматривая различные механизмы кинетики ионного обмена [11], авторы отмечают, что механизм химической кинетики может быть формально описан внешнедиффузионной моделью. Это позволяет использовать имеющиеся подходы к изучению кинетики сорбции ТМ на КЛТ и ПЭИ-КЛТ из поверхностных вод.

Целью настоящей работы является изучение кинетики сорбции тяжелых металлов (Cd, Ni, Zn, Cr, Sr) на КЛТ Холинского месторождения и ПЭИ-КЛТ методом динамических выходных кривых [11]. Из литературных данных следует, что в России имеются большое количество поверхностных вод с рН 6.5-7 [1]. Поэтому в статье рассматривается сорбция металлов из поверхностной воды (рН 6.7) при низких концентрациях ($C_0 < 1.0 \text{ мг/дм}^3$) и совместном присутствии ТМ.

Эксперимент

В работе исследованы природный клиноптилолит Холинского месторождения (КЛТ) и КЛТ, модифицированный полиэтиленгликолем - ПЭИ-КЛТ [12]. Сорбенты зернением 0,25-0,5 мм предварительно были переведены в Na-форму. В качестве исследуемого раствора выбрана бикарбонатная вода с рН 6.7, полученная разбавлением поверхностной воды р. Москвы в 3 раза, состава, N: Na^+ - 0.00009, K^+ - 0.000033, Mg^{2+} - 0.00043, Ca^{2+} - 0.0007, Cl^- - 0,0003, SO_4^{2-} - 0.0002, HCO_3^- - 0.00083. Содержание тяжелых металлов CrO_4^{2-} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Sr^{2+} , в исходном растворе, мг/дм^3 : (0.6-1.0); (0.3-0.4), 0.25; 0.2 и 0.06 соответственно. Как ранее нами было

показано, в области малых концентраций изотермы сорбции ТМ на обоих сорбентах имеют линейные участки [10].

Были получены воспроизводимые выходные кривые сорбции CrO_4^{2-} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} и Sr^{2+} на 1г сорбентов с различными линейными скоростями (0.18, 0.041, 0.01 см/с на КЛТ и 0.2, 0.045, 0.012 см/с на ПЭИ-КЛТ). Также были проведены опыты на других количествах сорбентов – 2.0, 0.75 и 0.5 г.

Расчет значений кинетических коэффициентов β , эффективных коэффициентов внутренней диффузии D , а также эффективных коэффициентов распределения Γ из полученных выходных кривых проводился сопоставлением известных решений, полученных для моделей динамики сорбции в области внешней или внутренней диффузии и линейной изотермы с полученными динамическими выходными кривыми по известным формулам [11].

Анализ содержания ТМ в пробах проводился методом ISP-MS в разное время на двух приборах. Погрешности измерений ТМ в растворах на каждом из них приведены в табл. 1.

Таблица 1. Погрешности измерений ТМ в растворе методом ISP-MS

Название прибора	Погрешности измерений, %				
	Sr	Cd	Cr	Ni	Zn
Element 2	0.9	1.1	1.0	1.1	1.8
X-Senes 11	1.0	1.3	2.0	3.1	3.5

Содержание металлов в сорбентах после завершения динамических опытов рассчитывали из выходных кривых сорбции ТМ, а также по данным их десорбции растворами 0,1N HCL или 2N NaCL в смеси с 0,1N HCL в статических условиях (время контакта 5-8 дней).

Обсуждение результатов

Анализ выходных кривых сорбции ТМ на ПЭИ-КЛТ при изменении скорости течения раствора в 20 раз, навески сорбента (0.5; 0.75; 1.0) г не выявило явлений взаимного вытеснения исследуемых ионов, что характерно для линейных областей изотерм сорбции металлов. Механизм их сорбции на ПЭИ-КЛТ связан с дополнительными процессами комплексообразования ТМ с модификатором [13] и, вследствие этого, с более высокими коэффициентами распределения [10].

На рис.1а и 1б для примера представлены экспериментальные выходные кривые сорбции исследуемых ТМ на КЛТ и ПЭИ-КЛТ, полученные в одинаковых условиях. Обращает на себя внимание значительная сорбция CrO_4^{2-} на ПЭИ-КЛТ и значительное ухудшение сорбции Sr^{2+} по сравнению с данными на КЛТ.

На выходных кривых сорбции ТМ на КЛТ для наименее сорбируемого иона Ni^{2+} наблюдаются некоторое вытеснение до $C/C_0 \sim 1.2-1.3$. По-видимому, этот факт является следствием того, что при малых временах сорбции одновременно с сорбцией загрязнителей происходит сорбция макрокомпонента Ca^{2+} и переводение исходной Na^+ -формы КЛТ в равновесную, в основном, в Ca^{2+} форму. При этом коэффициент распределения Γ_{Ca} на КЛТ значительно выше ($\Gamma \sim 750 \text{ см}^3/\text{г}$), чем на ПЭИ-КЛТ ($\Gamma \sim 250 \text{ см}^3/\text{г}$). Аналогичный результат был получен ранее из поверхностной воды с рН 7.5-8 при изучении кинетики сорбции NH_4^+ и Ca^{2+} ($\Gamma = 260 \text{ см}^3/\text{г}$ – на КЛТ и $\Gamma = 50 \text{ см}^3/\text{г}$ – на ПЭИ-КЛТ) [14].

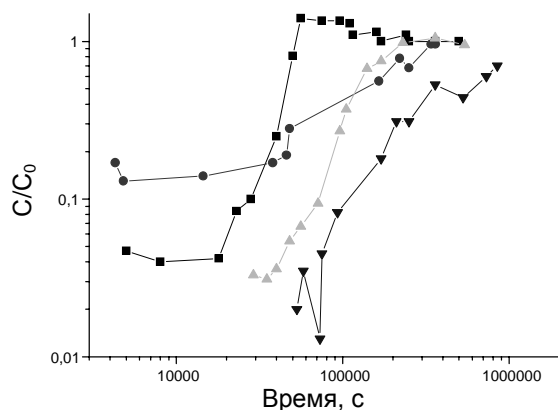


Рис.1 а. Выходные кривые сорбции ТМ на КЛТ (Ni - ■, Zn - ●, Cd - ▲, Sr - ▼).
Масса сорбента 1 г,
линейная скорость 0.01 см/с.

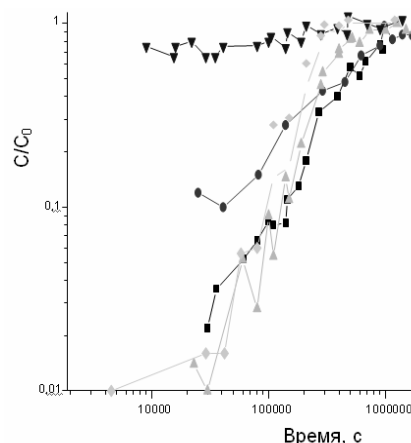


Рис. 1 б. Выходные кривые сорбции ТМ на ПЭИ-КЛТ (Zn - ●, CrO₄²⁻ - ◆, Ni - ■, Cd - ▲, Sr - ▼). Масса сорбента 1г;
линейная скорость – 0.012 см/с

Полученные выходные кривые сорбции ТМ (Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, CrO₄²⁻, Sr²⁺) на КЛТ и ПЭИ-КЛТ были сопоставлены с теоретическими кривыми для внешнедиффузионного и внутридиффузионного механизма сорбции. Было показано, что выходные кривые Cd²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, CrO₄²⁻ описываются внешнедиффузионным, а Sr²⁺ - внутридиффузионным механизмом сорбции.

Зависимости кинетических коэффициентов β ТМ от линейной скорости течения раствора V на КЛТ и ПЭИ-КЛТ, рассчитанные из сопоставления экспериментальных выходных кривых с теоретическими кривыми, приведены на рис.2 а, 2 б, 2в и 2г. Значения кинетических коэффициентов Cd²⁺ и Ni²⁺ на ПЭИ-КЛТ ниже соответствующих значений на КЛТ, рис. 2 а и рис. 2 б, что может быть связано с присутствием на поверхности КЛТ модификатора. Аналогичный результат был получен ранее при изучении кинетики сорбции на ПЭИ-КЛТ другого катиона - макрокомпонента поверхностной воды Ca²⁺ [14].

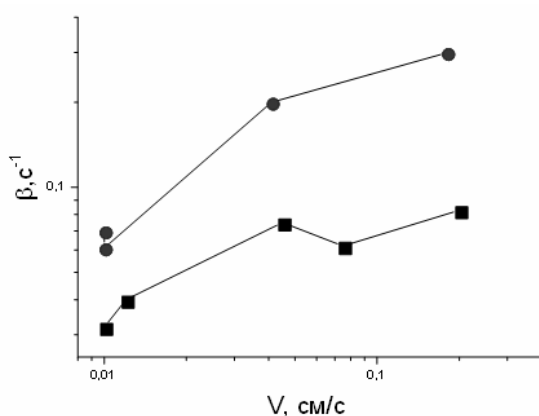


Рис. 2 а. Зависимость кинетических коэффициентов Cd на КЛТ (●) и ПЭИ-КЛТ (■) от линейной скорости.

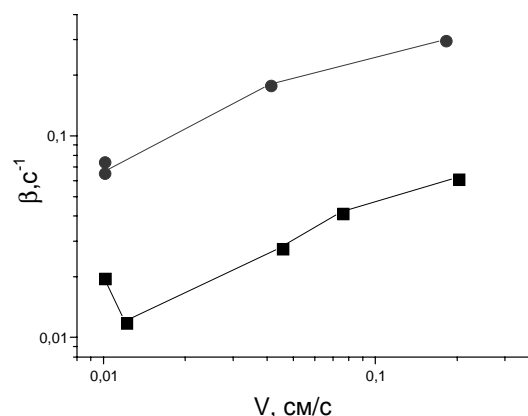


Рис. 2 б. Зависимость кинетических коэффициентов Ni на КЛТ (●) и ПЭИ-КЛТ (■) от линейной скорости.

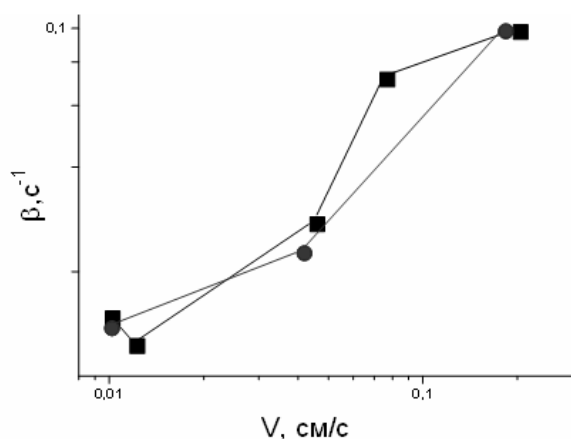


Рис. 2 в. Зависимость кинетических коэффициентов Zn от линейной скорости на КЛТ (●) и ПЭИ-КЛТ (■).

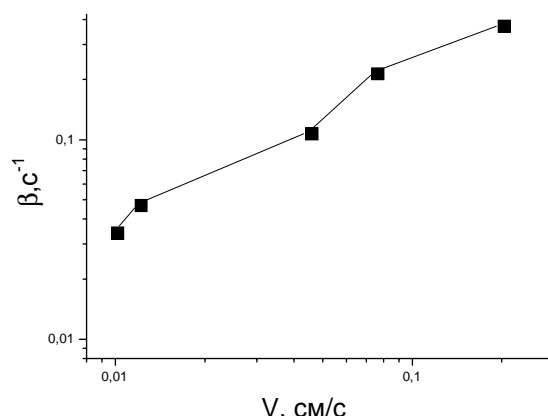


Рис. 2 г. Зависимость кинетических коэффициентов CrO_4^{2-} от линейной скорости на ПЭИ-КЛТ (■).

Значения внешнедиффузионных кинетических коэффициентов Zn^{2+} на обоих сорбентах – КЛТ и ПЭИ-КЛТ - практически совпали, рис 2 в. Такой результат может быть следствием низкой комплексообразующей способности Zn^{2+} с ПЭИ по сравнению с Ni^{2+} и Cd^{2+} [13] и трудностями проникновения в сорбент, связанными с особенностями состояния металла в растворе. Поэтому, лимитирующей стадией кинетики сорбции Zn^{2+} на обоих сорбентах является внешняя диффузия. Этот результат согласуется с данными литературы, где указывается, что Zn сорбируется только на поверхности зерен цеолита [15].

Из всех исследованных металлов CrO_4^{2-} является анионом и практически не сорбируется на КЛТ. При сорбции CrO_4^{2-} на ПЭИ-КЛТ показано, что лимитирующей стадией сорбции является внешнедиффузионная кинетика. Рассчитанные значения кинетических коэффициентов, рис 2 г, при его сорбции из поверхностной воды pH 6.7 на ПЭИ-КЛТ, согласуются с ранее полученными данными по сорбции CrO_4^{2-} из поверхностной воды pH 7.5 на другом модифицированном ПГМГ-КЛТ [7]. Коэффициент распределения по CrO_4^{2-} на ПЭИ-КЛТ немногим выше, чем на ПГМГ-КЛТ, несмотря на значительно более высокую полную анионообменную емкость ПЭИ-КЛТ. Это связано, по-видимому, с конкурирующей сорбцией OH^- ионов на слабоосновном модификаторе ПЭИ-КЛТ [12]. Кроме того, сорбция CrO_4^{2-} на ПЭИ-КЛТ может сопровождаться восстановительными процессами аналогично тому, как отмечается в литературе при сорбции CrO_4^{2-} иона на слабоосновных анионитах [16]. Было обнаружено, что в динамических опытах по сорбции хромат- иона на ПЭИ-КЛТ (в опытах с длительными перерывами) после перерыва сорбция CrO_4^{2-} продолжается ($m=0.5$ г, $v=0.01$ см/сек, $t_{\text{перер}}=108, 98, 80$ дней) емкости по выходным кривым CrO_4^{2-} составили 1.95 мг/г, 0.35 мг/г, 0.13 мг/г, 0.15 мг/г, соответственно.

Как следует из полученных зависимостей внешнедиффузионных кинетических коэффициентов ТМ от линейной скорости (рис.2а, 2б, 2в, с. 2 г), тангенс угла наклона близок к теоретическому значению (от 0.43 до 0.6).

Из выходных кривых сорбции Sr^{2+} на КЛТ, были рассчитаны эффективные сорбционные характеристики $\Gamma_{\text{эф}}$ и $D_{\text{эф}}$, приведенные в табл. 2-3. Сорбция Sr^{2+} на ПЭИ-КЛТ из поверхностной воды pH 6,7 также имеет место, однако, в изученном интервале линейных скоростей, как и в случае с другим двухзарядным катионом – Ca^{2+} [14], динамические выходные кривые характеризуются высокими проскоковыми

концентрациями ($C/C_0=0.8$ и более). Коэффициент распределения Sr^{2+} был рассчитан из данных десорбции и составил $\Gamma \sim 640 \text{ см}^3/\text{г}$.

Таблица 2. Эффективные коэффициенты внутренней диффузии Sr^{2+} на КЛТ

$V, \text{ см/с}$	0.18	0.041	0.01
$D_{\text{эф}}, \text{ см}^2/\text{с}$	$9.6 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 10^{-11}$	$4.5 \cdot 10^{-11}$

Таблица 3. Эффективные коэффициенты распределения ТМ на КЛТ и ПЭИ-КЛТ

ТМ	Коэффициенты распределения, $\Gamma_{\text{эф}}, \text{ см}^3/\text{г}$	
	КЛТ	ПЭИ-КЛТ
Sr^{2+}	$1.6 \cdot 10^4$	640*
Ni^{2+}	274	$3.6 \cdot 10^3$
Zn^{2+}	805	$2.3 \cdot 10^3$
Cd^{2+}	$1.2 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^3$
CrO_4^{2-}	-	$1.7 \cdot 10^3$

* Получено из данных десорбции Sr^{2+}

Как видно из данных табл.2, эффективные коэффициенты распределения ($\Gamma_{\text{эф}}$) Cd^{2+} и Ni^{2+} на ПЭИ-КЛТ выше соответствующих значений на КЛТ, что связано с дополнительными процессами комплексообразования Cd^{2+} и Ni^{2+} с модификатором ПЭИ [13].

Полученные сорбционные характеристики (равновесные и кинетические), были использованы для расчета динамики сорбции ТМ в дополнительных экспериментах на КЛТ (масса 2 г, скорость 0.02 см/сек) и ПЭИ-КЛТ (масса 0.5 г, скорость 0.024 см/сек). Расчет проводился с использованием решения динамики сорбции для внешнедиффузионной кинетики и линейной изотермы. На рис. 3а и 3б для примера приведены расчетные и экспериментальные выходные кривые сорбции Cd^{2+} на КЛТ и ПЭИ-КЛТ. Удовлетворительное соответствие расчетных выходных кривых с экспериментом подтверждают правильность выбранных моделей динамики сорбции ТМ на КЛТ и ПЭИ-КЛТ и полученных сорбционных характеристик.

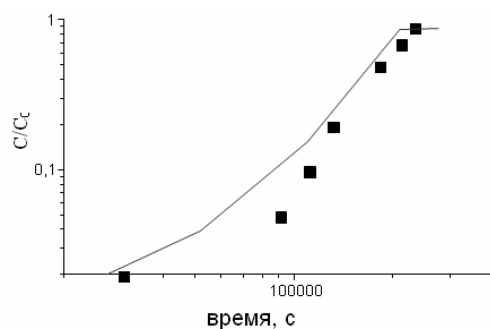


Рис.3 а. Сопоставление расчета динамики сорбции Cd (линии) на КЛТ с экспериментом (точки). Навеска 2 г, скорость 0.02 см/с.

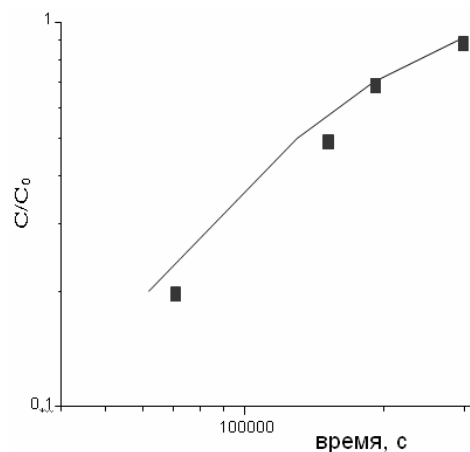


Рис.3 б. Сопоставление расчета динамики сорбции Cd (линии) на ПЭИ - КЛТ с экспериментом (точки). Навеска 0.5 г, скорость 0.024 см/с.

Полученные равновесные и кинетические характеристики в дальнейшем могут быть использованы для решения реальных задач очистки поверхностных вод рН 6.5 от ТМ и урана, как нами было это показано ранее[9], с использованием КЛТ и ПЭИ-КЛТ.

Заключение

На основании выполненной работы показано, что при рН 6.7, динамика сорбции тяжелых металлов на КЛТ и ПЭИ-КЛТ в интервале линейных скоростей от 0.01 до 0.15 см/сек, может быть описана внешнедиффузионной кинетикой и линейной изотермой. Правильность выбранной модели и полученных сорбционных характеристик подтверждена экспериментально. Природный КЛТ может быть рекомендован для очистки поверхностных вод при рН 6.7 от Cd^{2+} и Sr^{2+} ; а модифицированный ПЭИ-КЛТ - для очистки вод от CrO_4^{2-} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} .

Список литературы:

1. Никаноров А.М. // *Гидрохимия*. Ростов на Дону «НОК». 2008. 455 с.
2. C. Cabrera, C. Gabaldon, P. Marzal. // *J. Chem. Technol. and Biotechnol.* 2005. Vol.80. pp. 477-481.
3. Sprynskyy M., Buszewski B., Terzuk A. // *J. Colloid and Interface Science.* 2006. Vol. 304. pp. 21-28.
4. Arambula-Villazana V., Solache-Rios M., Olguin M.T. // *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry.* 2006. Vol. 55. pp. 237-245.
5. Woinarski A.Z. // *Process Safty and Environmenal Protection.* 2006. Vol. 84. (B2). pp. 109-116.
6. Inglezakis V.J., Logizion M.M, Grigoropoulou H.P. // *J. Colloid and Interface Science.* 2004. Vol.275., pp. 570-576.
7. Kats E.M., Nikashina V.A. // *In: Natural Zeolites for the Third Millenium, C. Colella and F.A. Mumpton, (eds).* 2000. pp. 387-393.
8. Никашина В.А. Кац Э.М. Серова И.Б. // Труды международной конференции «Радиоактивность после ядерных взрывов и аварий». Санкт-Петербург. Гидрометиздат. 2006, Т. 3, С. 449-454.
9. Кац Э.М, Никашина В.А., Серова И.Б. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Т.14. Вып. 3. С. 406-412.
10. Кац Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2013. Т. 13. Вып. 6. С. 808-815.
11. Сенявин М.М. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов «Наука» Москва. 1972. 175 с.
12. Никашина В.А. и др. // *ЖПХ.* 2001. Т.74. Вып. 9. С. 1410-1412.
13. Гембицкий П.А., Жук Д.С., Каргин В.А. Полиэтиленимин. М. Наука. 1971. 201 с.
14. Кац Э.М., Галкина Н.К., Серова И.Б. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2012. Т.12. Вып.3. С.363-369.
15. Stefanovic S.C. et al. // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2007. Vol. 105. pp. 251-259.
16. Евсикова Л.П. Автореферат диссертации. Воронеж 1968. 21 с.
17. Никашина В.А. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2010. Т. 10. Вып 6. С. 949-958.

References

1. Nikanorov A.M., Gidrokimiya, Rostov na Donu, «НОК», 2008, 455 p.
2. Cabrera C., Gabaldon C., Marzal P. *J Chem Technol and Biotechnol.*, 2005, Vol. 80, pp. 477-481.
3. Sprynskyy M., Buszewski B., Terzuk A., *J of Colloid and Interface Science.*, 2006, Vol.304, pp.21-28.
4. Arambula-Villazana V., Solache-Rios M., Olguin M.T., *Journal of Inclusion Phenomena*

and *Macrocyclic Chemistry*, 2006, Vol. 55, pp. 237-245.

5. Woinarski A.Z., *Process Safty and Environmenal Protection.*, 2006, Vol. 84 (B2), pp.109-116.

6. Inglezakis V.J, Logizion M.M, Grigoropoulou H.P., *J of Colloid and Interface Science*, 2004, Vol. 275, pp. 570-576.

7. Kats E.M., Nikashina V.A. in: *Natural Zeolites for the Third Millenium*. C. Colela and F.A.Mumpton (eds), 2000, pp. 387-393.

8. Nikashina V.A., Kats E.M., Serova I.B., *Trudy mezhdunarodnoi konferentsii «Radioaktivnost' posle yadernykh vzryvov i avarii»*, M., Sankt-Peterburg, Gidrometizdat., 2006, Vol. 3, pp. 449-454.

9. Kats E.M, Nikashina V.A Serova I.B, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 3, pp. 406-412.

10. Kats E.M., Nikashina V.A., Bychkova Ya.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 6, pp. 808-815.

11. Senyavin M.M. et., *Osnovy rascheta i optimizatsii ionoobmennyykh protsessov* M., «Nauka», 1972, 175 p.

12. Nikashina V.A. et al., *ZhPKh.*, 2001, Vol. 74, Issue. 9, pp. 1410.-1412.

13. Gembitskii P.A., Zhuk D.S., Kargin V.A. «*Polietilenimin*», M., Nauka, 1971, 201 p.

14. Kats E.M., Galkina N.K., Serova I.B., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2012, Vol. 12, No 3, pp.363-369.

15. Stefanovic S.C. et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, Vol.105, pp. 251-259.

16. Evsikova L.P., *Avtoreferat dissertatsii*, Voronezh, 1968. 21 p.

17. Nikashina V.A. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, Vol. 10, No 6, pp. 949-958.

Кац Эсфирь Моисеевна - научный сотрудник лаборатория сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Никашина Валентина Алексеевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатория сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва

Бычкова Яна Вячеславовна – канд. г.- м. наук, ИГЕМ РАН, Москва

Kats Esfir M – researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow

Nikashina Valentina .A - senior researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow

Bychkova Jana V. - senior researcher in IGEM RAS, Moscow