



УДК 541.183

## Сорбция тяжелых металлов Ni, Cd, Cr, Zn, Cu из поверхностной воды на природном и модифицированном клиноптилолитах

Кац Э.М., Никашина В.А., Бычкова Я.В.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН, Москва*

Поступила в редакцию 4.04.2013 г.

### Аннотация

Сорбция тяжелых металлов Ni, Cd, Zn, Cu и Cr (в виде  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) изучена экспериментально из поверхностных вод клиноптилолитом Холинского месторождения КЛТ и клиноптилолитом, модифицированным полиэтиленимином, КЛТ-ПЭИ. Рассмотрено влияние концентрации металлов, pH, ионной силы раствора по NaCl и размера зерен сорбентов на сорбцию металлов. Изучена сорбция и десорбция тяжелых металлов с использованием 0,2М HCl в динамических условиях. Показано, что в интервале pH от 5 до 7 КЛТ-ПЭИ характеризуется более высокими коэффициентами распределения металлов, чем КЛТ. Показано, что исследованные сорбенты, в особенности КЛТ-ПЭИ, могут быть использованы для очистки поверхностных вод различного состава от тяжелых металлов, а также для очистки иных растворов с более высокой ионной силой.

**Ключевые слова:** клиноптилолит, модифицирование полиэтиленимином, поверхностная вода, тяжелые металлы, коэффициент распределения

It has been experimentally studied the sorption of heavy metals Ni, Cd, Zn, Cu, and Cr (as  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) from the surface water on the natural clinoptilolite of Holinsky deposit (CLT) and on the same clinoptilolite modified by polyethyleneimine (PEI CLT-PEI). The influences of metal concentration, pH and ionic strength in solution, as well as the sorbent size on metal sorption were considered. The breakthrough curves of sorption and desorption of heavy metals with 0,2N HCl were obtained. It was shown that the metals distribution coefficients on CLT-PEI were higher, then ones on CLT when pH of solution was between 5-7. It was shown that the both sorbents, especially CLT-PEI, can be used for purification of different surface waters and solutions with higher ion force from heavy metals.

**Keywords:** clinoptilolite, modification by polyethyleneimine, surface waters, heavy metals, distribution coefficients

### Введение

Очистка поверхностных вод от тяжелых металлов (Ni, Cd, Cr, Zn, Cu) является одной из важных экологических задач. В силу разнообразия состава поверхностных вод разработаны различные схемы их классификации, рассмотрены возможные источники поступления и формы нахождения тяжелых металлов в поверхностных водах [1].

В литературе имеется много работ по изучению сорбции тяжелых металлов клиноптилолитами различных месторождений. Однако, как правило, исследования проводятся из индивидуальных растворов при высоких концентрациях металлов в

целях очистки сточных вод и изучения механизма их взаимодействия с сорбентом. Имеются отдельные исследования по сорбции тяжелых металлов на органоцеолитах [2, 3]. Отмечаются два возможных механизма сорбции тяжелых металлов на природных цеолитах (КЛТ): ионообменный [4, 5] и адсорбционный [6-8]. Практически отсутствуют работы по изучению сорбции тяжелых металлов при низких концентрациях металлов и при их совместном присутствии.

Целью работы является изучение сорбции тяжелых металлов Ni, Cd, Zn, Cu, Cr (в виде  $\text{CrO}_4^{2-}$ ), при их совместном присутствии и низких концентрациях из поверхностной воды природным клиноптилолитом (КЛТ) и КЛТ, модифицированным полиэтиленмином, КЛТ-ПЭИ.

## Эксперимент

В качестве поверхностной воды выбрана карбонатсодержащая вода реки Москвы состава в г-экв/л:  $\text{Na}^+$  - 0,00028,  $\text{K}^+$  - 0,0001,  $\text{Mg}^{2+}$  - 0,00036,  $\text{Ca}^{2+}$  - 0,0023,  $\text{Cl}^-$  - 0,0001,  $\text{SO}_4^{2-}$  - 0,0006,  $\text{HCO}_3^-$  - 0,0025; pH 7,5 (раствор 1); вода, полученная разбавлением раствора 1 в 3 раза с pH 6,7 (раствор 2), а также вода, полученная добавлением к раствору 2 необходимого количества HCl до pH 3,6 (раствор 3). Исследована сорбция тяжелых металлов также из более концентрированных растворов, полученных добавлением NaCl в исходные растворы (от 0,01 до 0,2 г-экв/л).

В качестве основных исследуемых металлов выбраны Ni, Cd, Zn, Cu, вводимые в исследуемые растворы в виде двухзарядных ионов, а также Cr в виде  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Для сравнения также рассмотрена сорбция ионов  $\text{Sr}^{2+}$ , постоянно присутствующих в поверхностных водах.

Исследован природный КЛТ Холинского месторождения и КЛТ Тедзами (Грузия) и их модифицированные формы (КЛТ-ПЭИ) [9], зернением <0,25; 0,25-0,5; 1-3 мм. Предварительно исследуемые КЛТ и КЛТ-ПЭИ были переведены в Na-форму.

Сорбцию тяжелых металлов изучали в статических условиях при изменении объема раствора и массы сорбента -  $V/m$  от  $10^3$  мл/г до  $8 \cdot 10^3$  мл/г, ионной силы раствора от 0,01 до 0,2 г-экв/л, времени контакта - 22, 60 и 100 дней и pH раствора. Динамические опыты проводили для исходных растворов при pH 3,6; 6,7 и 7,5 в одинаковых условиях ( $M=0,5$ г,  $S=0,57$  см<sup>2</sup>,  $v=0,01$ см/сек). Количественной характеристикой сорбции тяжелых металлов был коэффициент распределения  $\Gamma_i$ , полученный в статических или в динамических условиях. Для изучения зависимости сорбции тяжелых металлов от зернения использован раствор 2 с pH 6,7. В динамических условиях изучена десорбция тяжелых металлов раствором 0,2 М HCl (0,5 г сорбента, 0,022-0,026 см/сек).

Концентрации металлов в исходных растворах в статических опытах составляли 2-4 мг/л; в динамических опытах – 0,1 - 0,5 мг/л. Анализ содержания металлов в растворах проводили методом ICP-MS после предварительного консервирования проб перегнанной концентрированной  $\text{HNO}_3$  марки ОСЧ в соотношении 1:100. Пределы обнаружения тяжелых металлов в растворах составили менее 0,001 мг/л.

## Обсуждение результатов

Значения коэффициентов распределения ( $\Gamma_i$ ) исследуемых металлов (Ni, Cd, Cr, Zn, Cu), а также иона  $\text{Sr}^{2+}$  рассчитаны для линейных участков изотерм сорбции при исходном pH 6,7 на КЛТ и КЛТ-ПЭИ и представлены в таблице 1. Видно, что на КЛТ-ПЭИ получены более высокие значения  $\Gamma_i$  металлов, чем на КЛТ. Высокие значения  $\Gamma_i$  по  $\text{CrO}_4^{2-}$  на модифицированном цеолите ( $4,2 \cdot 10^3$  мл/г) обусловлены анионообменными свойствами КЛТ-ПЭИ [9, 10]; значения  $\Gamma_i$  по Cu, Ni и Zn уменьшаются в ряду в соответствии со значениями констант устойчивости их комплексов с ПЭИ [11]. Коэффициент распределения  $\text{Sr}^{2+}$  на КЛТ-ПЭИ меньше, чем на КЛТ, за счет присутствия модификатора, так же как и в случае иона  $\text{Ca}^{2+}$  [12, 13].

Наряду с данными, полученными на Na-формах сорбентов, было рассмотрено влияние других исходных форм на значения коэффициентов распределения металлов. Показано, что при малых временах контакта измеряемые (неравновесные) коэффициенты распределения уменьшаются в зависимости ионной формы в ряду  $\text{RNa} > \text{RNH}_4 > \text{RH} > \text{RCa}$ , но при увеличении времени контакта влияние исходной ионной формы снижается за счет постепенного перехода любой исходной формы сорбента в равновесную форму.

Таблица 1. Коэффициенты распределения исследуемых металлов (Ni, Cd, Cr, Zn, Cu), а также  $\text{K}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  на Na-формах КЛТ и КЛТ-ПЭИ из поверхностной воды (зернение сорбентов 0,25-0,5 мм, раствор 2, pH 6,7)

Ионы	Коэффициенты распределения, $\Gamma_i$ , мл/г			
	КЛТ		КЛТ-ПЭИ	
	Время контакта		Время контакта	
	22 дня	90 дня	22 дня	90 дня
Cu	$7.5 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^4$	$1.6 \cdot 10^4$	$2.5 \cdot 10^4$
Zn	$2 \cdot 10^3$	$2.7 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$
Ni	$6.5 \cdot 10^2$	$8.7 \cdot 10^2$	$4.2 \cdot 10^3$	$7.4 \cdot 10^3$
Cd	$6.5 \cdot 10^2$	$1.6 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^3$	$2.2 \cdot 10^3$
Sr	$10^4$	$2 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^3$	$4.1 \cdot 10^3$
$\text{CrO}_4^{2-}$	$10^2$	$10^2$	$4.2 \cdot 10^3$	$7.5 \cdot 10^3$

Поскольку в природе существует множество различных по составу поверхностных вод, различающиеся по pH и по суммарному солесодержанию [1], то представляло интерес получить зависимости коэффициентов распределения исследуемых металлов от равновесного значения pH. Данные при значениях pH в интервале от 4,5 до 7 были получены для исходных растворов 2 и 3 с солесодержанием 0,001-0,0015 г-экв/л; а данные при значениях pH 7-8 – на исходном растворе 1 с солесодержанием 0,003N при времени контакта 60 дней (рис. 1).

Из данных рис. 1 видно, что в слабокислых средах величины  $\Gamma_i$  на КЛТ-ПЭИ близки к данным на КЛТ или несколько ниже. Снижение коэффициентов распределения может быть связано с модификатором. В интервале значений pH от 5 до 7 значения  $\Gamma_i$  на КЛТ-ПЭИ значительно выше, чем на КЛТ, что обусловлено комплексообразованием металлов с функциональными группами модификатора ПЭИ [10]. Ранее было показано, что наилучшие условия образования комплексов металлов соответствуют частичной ионизации функциональных групп слабоосновных анионитов [14]. Похожий характер зависимости  $\Gamma_i$  меди от pH в концентрированных растворах был получен ранее на слабоосновных анионитах [15].

В интервале pH от 7 до 8  $\Gamma_i$  на КЛТ-ПЭИ снижаются по сравнению с данными при pH 5 - 7 из-за ухудшения условий комплексообразования металлов в сорбенте. На КЛТ наблюдается возрастание  $\Gamma_i$  металлов, по-видимому, в связи с образованием в растворе гидроксоформ металлов и возможной их адсорбцией.

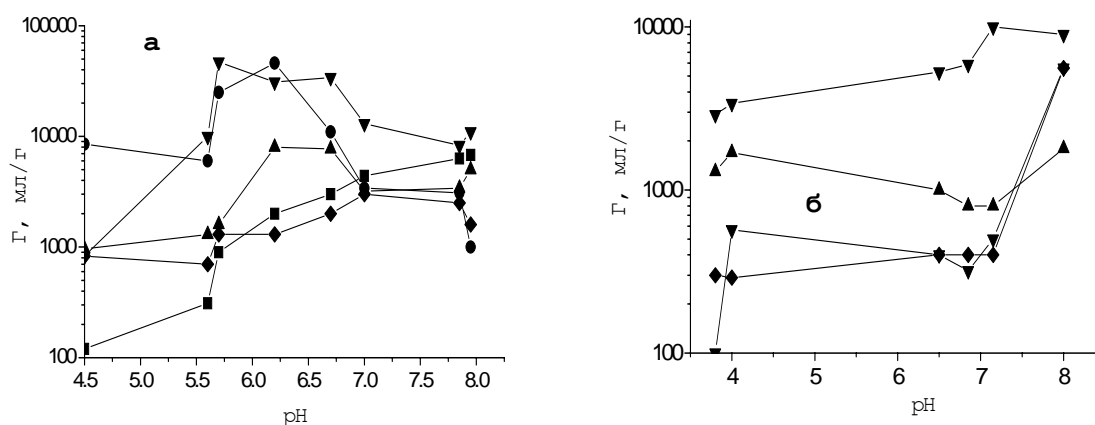


Рис. 1. Коэффициенты распределения тяжелых металлов для различных значений pH на КЛТ-ПЭИ (рис. 1а) и КЛТ (рис. 1б). Время контакта – 60 дней. ( $\text{CrO}_4^{2-}$  - ●, Ni - ▲, Cd - ■, Zn - ◆, Cu - ▼)

Рассмотрено влияние ионной силы раствора в интервале от 0,001 до 0,2 г-экв/л на значения  $\Gamma_i$ . Как видно из данных таблицы 2, значения  $\Gamma_i$  на обоих сорбентах уменьшаются с увеличением ионной силы до  $C_{\text{NaCl}} \sim 0,01$  г-экв/л. В интервале ионной силы от  $C_{\text{NaCl}} \sim 0,01$  до 0,2 г-экв/л  $\Gamma_i$  на КЛТ уменьшаются незначительно, а на КЛТ-ПЭИ – эти значения практически не изменяются и сохраняются для разных металлов на уровне от  $10^3$  мл/г до  $3 \cdot 10^4$  мл/г. Возможно, это связано с недостаточной конкурирующей способностью иона  $\text{Na}^+$  или с изменением форм нахождения металлов в растворе. Для металлов, присутствующих в растворе в ионных формах  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\Gamma_i$  закономерно уменьшаются, табл. 2.

Таблица 2 Коэффициенты распределения тяжелых металлов на КЛТ и КЛТ-ПЭИ в зависимости от ионной силы раствора. Раствор 2, pH 6,7, V/m =  $1,5 \sim 10^3$  мл/г. Время контакта 24 дня

$\mu$ , гэкв/л	Коэффициенты распределения, $\Gamma_i$ , мл/г										
	КЛТ					КЛТ-ПЭИ					
	Cu	Zn	Ni	Cd	Sr	Cu	Zn	Ni	Cd	Cr	Sr
0.001	$7.5 \cdot 10^3$	$2.10^3$	650	650	$1.10^4$	$1.6 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^3$	$4.2 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^3$	$4.210^3$	$3 \cdot 10^3$
0.011	$2.7 \cdot 10^3$	$4.2 \cdot 10^2$	200	-	$10^4$	$7.3 \cdot 10^3$	$2.3 \cdot 10^3$	$2.1 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^3$	$6.8 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$
0.021	$3.4 \cdot 10^3$	$6.2 \cdot 10^2$	-	120	$4 \cdot 10^3$	$2.2 \cdot 10^4$	-	$1.4 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^3$	$4.1 \cdot 10^3$	$10^3$
0.051	$4.3 \cdot 10^3$	$2.10^2$	110	-	$2 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^4$	-	$10^3$	$1.1 \cdot 10^3$	$4.1 \cdot 10^3$	$10^3$
0.10	$3.4 \cdot 10^3$	$2.10^2$	110	60	$10^3$	$3.1 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^2$
0.20	-	-	-	-	-	$2.9 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$	$5.6 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^2$

Методом ограниченного объема была изучена зависимость сорбции ионов тяжелых металлов, а также типичных ионов  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  от времени для различных зернений КЛТ и КЛТ-ПЭИ. Для этого использован КЛТ (Тедзами) двух фракций: (1-3) мм и (0,1- 0,25) мм, а также образец КЛТ-ПЭИ, полученном на его основе, двух фракций: <0,5 мм и (1-3) мм. Перемешивание 0,15 г сорбента с 250 мл раствора

проводилось одновременно на встряхивающем аппарате в одинаковых условиях. На рис. 2 представлены экспериментальные данные по сорбции Cu и Cr от времени для различных зернений КЛТ-ПЭИ; аналогичные данные по сорбции Cu и Sr<sup>2+</sup> на КЛТ, рис. 3. Эти металлы выбраны для сравнения, поскольку их коэффициенты распределения на КЛТ-ПЭИ и КЛТ близки (табл. 1). Из сравнения данных на рис. 2 и 3 видно, что заметная зависимость сорбции от зернения наблюдается для сорбции аниона CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> на КЛТ-ПЭИ и катиона Sr<sup>2+</sup> на КЛТ, протекающих по ионообменному механизму [8, 10, 12]. Для Cd наблюдается некоторая зависимость сорбции от зернения. Сорбция Cu, Ni и Zn для исследованных времен сорбции на обоих сорбентах практически не зависит от их зернения. Этот факт, а также данные по незначительной зависимости  $\Gamma_i$  от ионной силы (табл. 2) указывают на преобладание другого, более сложного механизма сорбции тяжелых металлов на КЛТ-ПЭИ и КЛТ по сравнению с ионами CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и Sr<sup>2+</sup>.

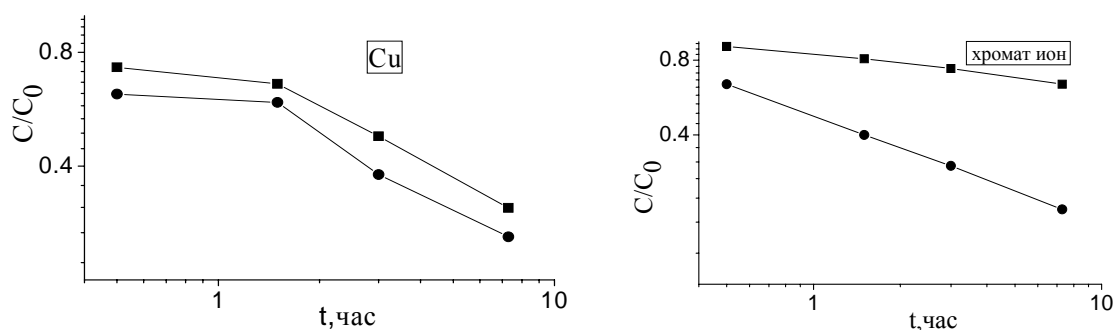


Рис. 2. Зависимости относительных концентраций меди и хромат иона от времени сорбции на КЛТ-ПЭИ для различных зернений (1-3 мм - ■, < 0,5 мм - ●)

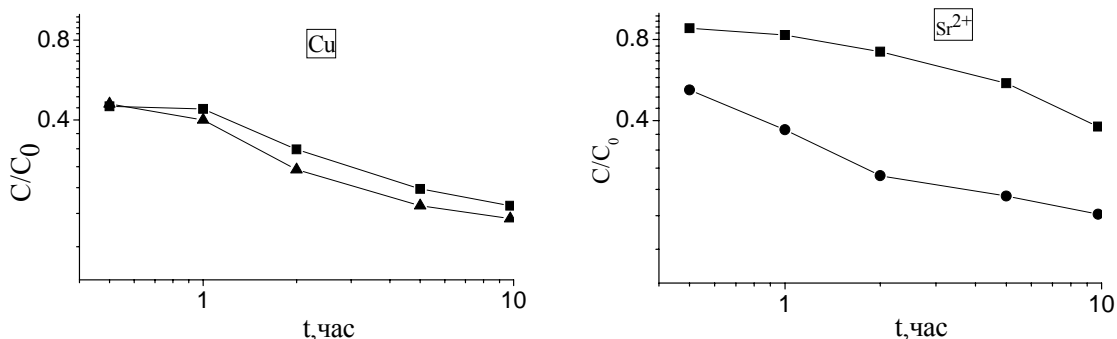


Рис. 3. Зависимости относительных концентраций меди и стронция от времени сорбции на КЛТ для различных зернений (1-3 мм - ■, 0,1- 0,5мм - ●)

Были получены динамические выходные кривые сорбции Ni, Cd, Cr, Zn на КЛТ-ПЭИ и КЛТ для исходных растворов при pH 3,6, pH 6,7 и pH 7,5. Динамические условия обеспечивали постоянство состава исходного раствора, его pH и, следовательно, форм нахождения металлов в растворе. Значения эффективных коэффициентов распределения ( $\Gamma_{эф}$ ), полученные как средние между данными сорбции и десорбции, приведены в табл. 3. С увеличением pH раствора от pH 3,6 до 7,5 значения  $\Gamma_{эф}$  для Cd, Ni и, в особенности, Zn на КЛТ возрастают. Коэффициент распределения Cr<sup>-</sup> на КЛТ-ПЭИ при pH 7,5 ниже, чем при pH 6,7, как уже отмечалось, из-за конкурирующей сорбции OH<sup>-</sup> ионов на слабоосновном модификаторе ПЭИ. Основные преимущества КЛТ-ПЭИ цеолита по сравнению с КЛТ при pH 3,6 – это возможность эффективно извлекать Cr и Cu. Значения  $\Gamma_{эф}$  для

pH 6,7 (табл. 3) сопоставимы с данными статических опытов (табл. 1). Из данных рис. 4. видно, что выходные кривые тяжелых металлов для pH 6,7 на КЛТ-ПЭИ более крутые и сдвинуты в область больших времен сорбции по сравнению с данными на КЛТ.

Таблица 3. Эффективные коэффициенты распределения тяжелых металлов, ионов водорода и калия из поверхностной воды с pH 3,6, 6,7 и 7,5 на КЛТ-ПЭИ и КЛТ

Компоненты	Эффективные коэффициенты распределения, $\Gamma_{эф}$ , мл/г					
	pH 3,6		pH 6,7		pH 7,5	
	КЛТ	КЛТ-ПЭИ	КЛТ	КЛТ-ПЭИ	КЛТ	КЛТ-ПЭИ
Cd	$4.5 \cdot 10^2$	$2.4 \cdot 10^2$	$7.9 \cdot 10^2$	$3.9 \cdot 10^3$	$2.7 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^4$
Cr	$10^2$	$2 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^2$	$2.9 \cdot 10^3$	60	$3.1 \cdot 10^2$
Cu	$5 \cdot 10^2$	$>1.8 \cdot 10^3$	$>4.4 \cdot 10^3$	*	$>4 \cdot 10^3$	*
Ni	60	70	$4 \cdot 10^2$	$>7.9 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^3$	$>7.2 \cdot 10^3$
Zn	$3 \cdot 10^2$	$4.1 \cdot 10^2$	$1.9 \cdot 10^3$	$>5.2 \cdot 10^3$	$>1 \cdot 10^4$	$>1.4 \cdot 10^4$
H <sup>+</sup>	$1.2 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^3$	-	-	-	-
K	$2.2 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$2.9 \cdot 10^3$	$1.2 \cdot 10^3$	$2.5 \cdot 10^3$	-

>- неполная выходная кривая; \* - компонент еще не вышел

Из литературы известно, что концентрированные растворы солей эффективно вытесняют из цеолитов такие типичные катионы и анионы, как  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , но малоэффективны при вытеснении тяжелых металлов. Тяжелые металлы Ni, Cd, Zn, Cu эффективно вытесняются с КЛТ с помощью растворов HCl с концентрацией 0,1 - 0,3 г-экв/л и при этом природный цеолит выдерживает более 8 циклов динамики сорбции и десорбции при концентрации HCl 0,3 г-экв/л [16, 17]. Поэтому для десорбции тяжелых металлов с КЛТ-ПЭИ и КЛТ был выбран раствор HCl с концентрацией 0,2 г-экв/л. Десорбция тяжелых металлов проводилась в динамических условиях, затем сорбент выгружали из колонны и продолжали десорбцию в статических условиях дополнительным объемом раствора.

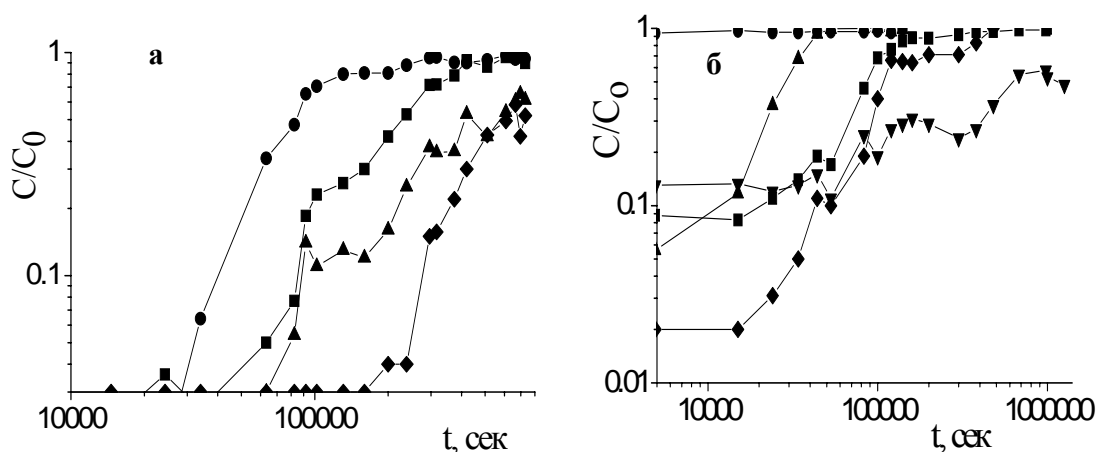


Рис. 4. Динамические выходные кривые сорбции тяжелых металлов на КЛТ-ПЭИ (а) и КЛТ (б). Раствор 2, pH 6,7 (Cr - ●, Ni - ▲, Cd - ■, Zn - ◆).

Было показано, что кривые десорбции металлов на КЛТ и КЛТ-ПЭИ близки между собой и основное количество металлов вытесняется в 10 мл раствора. Однако,

полнота десорбции в динамических условиях на КЛТ-ПЭИ выше (90-100%, исключение составляет Cr - 70%), чем на КЛТ (85-90%, исключение составляют Zn - 20 % и Cd -60%). Такой результат, по-видимому, связан с тем, что тяжелые металлы на КЛТ-ПЭИ концентрируются, в основном, в слое модификатора, о чем свидетельствует и окраска отработанного сорбента; на КЛТ тяжелые металлы проникают вглубь зерна цеолита.

### Заключение

Сорбция на КЛТ-ПЭИ в интервале pH 5-7 характеризуется более высокими коэффициентами распределения тяжелых металлов, чем на КЛТ.

КЛТ и, в особенности, КЛТ-ПЭИ могут быть использованы для очистки от тяжелых металлов поверхностных вод различного состава, а также растворов с более высокой ионной силой.

### Список литературы

1. Никаноров А.М. Гидрохимия. Ростов на Дону: НОК. 2008 г. 455 с.
2. Huggerty G.M, Bowman R.S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. // *Envir. Sci. Technol.* 1994. V.28. No 3. P. 452-458.
3. Кац Э.М. Никашина В.А. Математическое моделирование ионообменной сорбции хромат-ионов на органоцеолите из поверхностных питьевых вод. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. Вып. 3. С. 373-379.
4. Inglezakis V.J., Loizidou M.M., Grigoropoulou H.P. Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility. // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 275. No 2. P. 570-576.
5. Arambula-Villazana V, Solache-Rios M., Olguin M.T. Sorption of cadmium from aqueous solutions at different temperatures by Mexican HEU-type zeolite rich tuff. // *J. Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry.* 2006. V. 55. No 3-4. P. 237 - 245.
6. Davila-Rangel J.I., Solache-Rios M. Sorption of cobalt by two Mexican clinoptilolite rich tuffs zeolitic rocks and kaolinite. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2006. V. 270. No 2. P. 465 - 471.
7. Cabrera C., Gabaldon C., Marzal P. Sorption characteristics of heavy metal ions by natural zeolite. // *J. Chem. Tech. Bio Tech.* 2005. V. 80. No 4. P. 477-481.
8. Sprynsky M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namiesnik J. Study of the selection mechanism of heavy metals ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$ ) adsorption on clinoptilolite. // *J. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 304. P. 21-28.
9. Никашина В.А., Гембицкий П.А., Кац Э.М., Бокша Л.Ф., Галузинская А.М. Оргноминеральные сорбенты на основе клиноптилолитсодержащих туфов и полиэтиленамина. // *Журн. прикл. химии.* 2001. Т. 74. Вып. 9. С. 1410-1412.
10. Никашина В.А., Кац Э.М., Серова И.Б. Сорбция урана органоцеолитами из карбонат-содержащих поверхностных вод. // Труды Межд. конф. "Радиоактивность после ядерных взрывов и аварий", Москва, 5-6 декабря 2005 года. Санкт-Петербург: ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ. . 2006. Т. 3. С. 449-454.
11. Гембицкий А.П., Жук Д.С., Каргин В.А. Полиэтиленмин. Москва: Наука. 1971. С. 97-100.
12. Никашина В.А., Тюрина В.А., Миронова Л.И. Особенности равновесия и кинетики обмена на природном клиноптилолите. // Геология, физико-химические

свойства и применение природных цеолитов. Тбилиси: Мецниереба. 1985 г. С. 228-230.

13. Кац Э.М. Галкина Н.К., Серова И.Б. Особенности катионного обмена ионов аммония и кальция на модифицированном полиэтиленгликолем клиноптилолите из поверхностной воды. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т.12. Вып.3. С.363-369.

14. Валова (Копылова) В.Д. Закономерности комплексообразования ионитов с ионами переходных металлов и свойства их комплексов. Автореф. дисс. ... докт. хим. наук. М.: НИИПМ. 1977 г. 47 с.

15. Кац Э.М. Вульфсон Е.К. Сорбция меди и сопутствующих микрокомпонентов из морской воды селективными ионитами. // Журн. прикл. химии. Т. 63. № 10. 1990. С. 2192-2198

16. Миронова Л.И., Юркова Л.С., Никашина В.А. Исследование регенерации цеолита типа А // Изв. АН СССР, серия химическая. 1982. № 6. С. 1218 – 1221.

17. Миронова Л.И., Никашина В.А. Применение клиноптилолита для извлечения меди из морской воды. // Геология, физико-химические свойства и применение природных цеолитов. Тбилиси: Мецниереба. 1985 г. С. 231-234.

---

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

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

**Бычкова Яна Вячеславовна** – к.г.-м.н., зав. лаб. ИГЕМ РАН, Москва

**Kats Esfir M.** – researcher in Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, [nikashina@geokhi.ru](mailto:nikashina@geokhi.ru)

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

**Bichkova Jana V.** - senior researcher in IGEM RAS, Moscow