

Т. П. Белова (к.т.н., доц., в.н.с.), З. И. Хижко (м.н.с.)

СОРБЦИЯ ИОДИД-ИОНОВ ПРИРОДНЫМИ ЦЕОЛИТАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ИОНАМИ СЕРЕБРА

Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения РАН
683002, г. Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, д. 30, а/я 56; e-mail: nigtс@nigtс.ru

T. P. Belova, Z. I. Khizhko

SORPTION OF IODIDE IONS BY USE OF AG-MODIFIED NATURAL ZEOLITES

Research Geotechnological Center of the Far Eastern Branch of the RAS
30, Severo-Vostochnoye shosse Str., 683002, Petropavlovsk-Kamchatskiy, Russia; e-mail: nigtс@nigtс.ru

Установлены оптимальные условия модификации цеолитов морденит-клиноптилолитового и гейландит-клиноптилолитового типов ионами серебра и определены их сорбционные характеристики по отношению к иодид-ионам. На основании экспериментальных данных установлено, что оптимальным временем контакта цеолитов с растворами серебра при модификации является 24 часа. Процесс модификации удовлетворительно описывается кинетическим уравнением псевдвторого порядка. Для описания процессов сорбции иодид-ионов модифицированными формами изученных цеолитов могут быть использованы кинетические модели как псевдопервого, так и псевдвторого порядков. Низкие значения коэффициентов диффузии свидетельствуют о том, что лимитирующим фактором является процесс внутренней диффузии ионов серебра при модификации или иодид-ионов при сорбции. Серебросодержащие цеолиты могут использоваться для очистки загрязненных вод от иодид-ионов, в том числе и радиоактивных. Отработавшие твердые сорбенты подлежат утилизации стандартными методами.

Ключевые слова: иодид-ионы; кинетика; константа скорости сорбции; коэффициент диффузии; минеральные сорбенты; порядок реакции; серебро; сорбционная емкость; сорбция; цеолит

Как известно, наибольшую опасность с точки зрения неожиданного и неконтролируемого загрязнения радиоактивными отходами окружающей среды представляют атомные станции – выбросы радиоэлементов происходят и при нормальной работе станции, и при чрезвычайных ситуациях, и при переработке отходов ядерного топлива.

Продуктами отработанного ядерного топлива, в том числе, являются изотопы иода I^{129} и I^{131} .

Дата поступления 17.10.25

The aim of this study is to determine the optimal conditions for modifying mordenite-clinoptilolite and heulandite-clinoptilolite zeolites using silver ions, as well as to characterize their sorption properties with respect to iodide ions. Based on experimental data, it was found that 24 hours is the optimal time for contact between zeolites and silver solutions during the modification process. The modification process can be satisfactorily described using a pseudo-second-order kinetic equation. Both pseudo-first- and pseudo-second-order kinetics models can be used to describe iodide ion sorption processes by modified forms of zeolites under study. The low values of the diffusion coefficients indicate that the process of internal diffusion of silver ions during modification or iodide ions during sorption can be referred to as limiting factor. Silver-containing zeolites have the potential to be used for the purification of polluted waters from iodide ions, including those containing radioactive isotopes. After use, spent solid sorbents should be disposed of in accordance with standard procedures.

Key words: iodide ions; kinetics; sorption rate constant; diffusion coefficient; mineral sorbents; reaction order; silver; sorption capacity; sorption; zeolite

Изотоп I^{129} представляет большую опасность ввиду долгого периода полураспада ($1.57 \cdot 10^7$ лет). В системах очистки газов 94–99 % иода улетучивается ¹, однако механизм очищения воды от иода несовершенен и требует доработки.

Для удаления радиоиода из жидких отходов используется сорбция на различных сорбентах. В последнее время в литературе обсуждаются методы получения сорбентов, полученных модификацией органической или минеральной матрицы

элементным серебром или его соединениями. Например, разработан метод ² получения катионита с нановключениями серебра. В основе метода лежит химическая реакция, проводимая в матрице катионита КУ-2-8: через катионит в натриевой форме сначала пропускают нитрат серебра, а затем восстанавливают серебро борогидридом натрия. Таким образом формируется слой наночастиц серебра на поверхности гранул катионита. Созданный нанокомпозитный катионит, сохраняя ионообменные свойства, проявляет антибактериальное действие, что является важным в процессе водоподготовки.

Исследована кинетика сорбции иодид-ионов ³ анионитом АВ-17-8 в хлоридной форме как из низко, так и из высокоминерализованных растворов. В качестве фоновых растворов использовали хлорид натрия в различных концентрациях. Результаты показали, что процесс сорбции контролируется гелевой диффузией.

Хорошо показали себя сорбенты на основе минеральной матрицы. Натуральные минеральные сорбенты халькоцит и макинавит, имеющие в своем составе медь и железо соответственно, без предварительной обработки хорошо справляются с сорбцией радиоиода ⁴. Синтезированные цеолитоподобные сорбенты ⁵ и керамические матрицы ⁶ также показали высокую сорбционную емкость при сорбции галогенид-ионов из жидких радиоактивных отходов.

Достаточно часто встречается модификация натуральных цеолитов различными металлами, такими как серебро и медь, для увеличения сорбционной емкости. Так, модификация серебром бентонита используется для удержания иодид-ионов ⁷, а насыщение серебром морденита – для сорбции паров метилиодида ⁸. По данным ⁹, рекомендовано использование соединения иода с серебром как наиболее надежное для иммобилизации иода за счет низкого произведения растворимости иодида серебра.

Высокую сорбционную способность по отношению к иодид-ионам показал сорбент на основе бентонитовой глины с нанесенным на поверхность хлоридом серебра ¹⁰. Обмен хлорид-ионов на иодид-ионы в фазе сорбенты основан на разнице в значениях произведения растворимости, у иодида серебра это значение ниже, но полученный сорбент обладает высокой устойчивостью в агрессивных средах.

Для поглощения летучих соединений иода предложен сорбент ¹¹, полученный пропиткой силикагеля растворами нитратов серебра и никеля и последующим восстановлением части ионов серебра до металлического обработкой раствором аммиака. Дальнейшее прокалывание при темпера-

туре 275–300 °С приводит к образованию в фазе силикагеля высокодисперсного оксида никеля и металлического серебра. Эффективность поглощения летучих соединений радиоактивного иода из паровоздушной смеси достигает 99.99%.

Целью настоящей работы является установление оптимальных условий модификации цеолитов морденит-клиноптилолитового и гейландит-клиноптилолитового типов ионами серебра и определение их сорбционных характеристик по отношению иодид-ионам.

Материалы и методы

Для исследований были взяты навески натуральных и модифицированных цеолитов Ягоднинского (№1) и Середочного (№2) месторождений Камчатского и Хабаровского краев соответственно. Их подробный состав был ранее нами описан ¹². Модификация цеолитов осуществлялась в статическом режиме растворенной в воде навеской нитрата серебра (ч.д.а., ГОСТ 1277-75), концентрация раствора по серебру составила 30±5 мг/л. Отношение Т:Ж = 1:50. В целях равномерной сорбции цеолитом нитрата серебра был использован лабораторный шейкер-инкубатор ES-20/80 («Bio-San2, Латвия») скорость вращения 150 об/мин, температура 25 °С. Время контакта 24 ч. Для насыщения цеолитов иодом была взята навеска KI (х.ч., ГОСТ 4232-77), концентрация раствора по иоду составила 102±7 мг/л. Для сорбции иода модифицированными цеолитами использовались те же параметры, что и для сорбции серебра. В исследовании кинетики сорбции иода модифицированными серебром цеолитами диапазон времени контакта цеолитов с раствором иодида калия составил от 0.5 до 24 ч. Концентрацию иода определяли по методу Фольгарда обратным титрованием: к раствору иодистого калия прибавляли избыток нитрата серебра и титровали роданидом аммония в присутствии железоаммонийных квасцов в качестве индикатора до окрашивания титруемого раствора в красный цвет.

Результаты и их обсуждение

В исследовании процесса сорбции применялись модели псевдопервого и псевдовторого порядков (уравнения 1 и 2 соответственно) ^{13–15}.

$$A_t = A_{eq} (1 - e^{-k_1 t}); \quad (1)$$

$$A_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 A_{eq}^2} + \frac{t}{A_{eq}}}, \quad (2)$$

где A_t и A_{eq} – сорбционная емкость в момент времени t и в состоянии равновесия соответственно, ммоль/г;

k_1 – константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка, c^{-1} ;

k_2 – константа скорости сорбции псевдовторого порядка, г/(ммоль·с).

График зависимости $\ln(1-F)$ от t , построенный для подтверждения модели псевдопервого порядка (уравнение 1), имеет прямолинейный характер. Параметр F , выраженный как отношение A_t к A_{eq} , характеризует степень достижения равновесия системой.

При расчетах по модели псевдовторого порядка (уравнение 2) константа скорости сорбции порядка k_2 рассчитывается из графика зависимости в линейных координатах (t/A_t от t).

Для получения модифицированного серебром сорбента навески исходного цеолита находились в контакте с раствором нитрата серебра в течение 24 ч. В результате проведения процедуры насыщения цеолита ионами серебра методом отдельных навесок получено несколько образцов модифицированных цеолитов, содержащих различное количество ионов серебра. Это позволило предварительно оценить эффективность сорбции иодид-ионов сорбентами в зависимости от степени насыщения серебром. Было выбрано по два образца каждого типа цеолитов: цеолит, насыщенный ионами серебра в течение 4-х и 24-х ч. Цеолит месторождения №1, насыщенный ионами серебра в течение 4-х ч, имеет емкость по серебру 0.010 ± 0.0015 мг-экв/г, в течение 24-х ч – 0.014 ± 0.0021 мг-экв/г. Емкость цеолита месторождения №2 спустя четыре часа – 0.007 ± 0.0011 мг-экв/г, а через 24 ч – 0.010 ± 0.0015 мг-экв/г. Ионы серебра и иодид-ионы реагируют в стехиометрическом соотношении 1:1, поэтому в идеальном случае значения сорбционной емкости по серебру должны быть равны значению сорбционной емкости по иодид-иону. Затем все четыре сорбента были приведены в контакт с раствором иодида калия, концентрация которого была заведомо больше, чем теоретически рассчитанная. Через 24 ч сорбент отделили от раствора и произвели расчет. Оказалось, что цеолит месторождения №1 при емкости по серебру 0.010 ± 0.0015 мг-экв/г поглощает 88.2%, а при емкости по серебру 0.014 ± 0.0021 мг-экв/г – 90.8% иодид-иона от теоретического. Цеолит месторождения №2 в целом имеет более низкую сорбционную емкость, и реализация сорбционной емкости по иодид-иону ниже, чем у цеолита месторождения №1. Так, при емкости по серебру 0.007 ± 0.0011 мг-экв/г сорбционная емкость реализуется на 68.7%, а при емкости по серебру 0.010 ± 0.0015 мг-экв/г это значение повышается

незначительно и составляет 69.6% от теоретической. Исходя из полученных данных, был сделан вывод, что оптимальным временем насыщения исходных форм цеолитов ионами серебра является 24 ч.

На рис. 1А показан график зависимости $\ln(1-F) - f(t)$, являющийся логарифмическим видом уравнения (1), описывающего сорбционный процесс по модели псевдопервого порядка. Для обработки экспериментальных данных было сделано упрощение, и кривая представлена двумя прямолинейными участками. Для каждого прямолинейного участка проведена линия тренда и приведено соответствующее уравнение. Обращают на себя внимание высокие значения коэффициентов корреляции – в диапазоне 0.929–0.998. Коэффициент при x равен константе скорости сорбции по модели псевдопервого порядка.

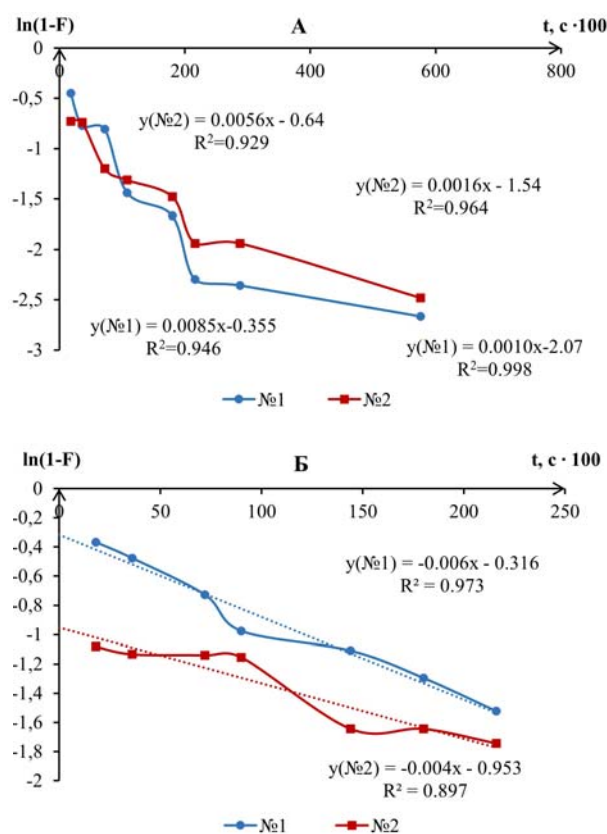


Рис. 1. График зависимости $\ln(1-F)=f(t)$ уравнения псевдопервого порядка: А – модификация ионами серебра; Б – сорбция иодид-ионов; №1 – цеолит Ягоднинского месторождения; №2 – цеолит Середочного месторождения

На графике рис. 2А приведены экспериментальные данные в линейных координатах $t/A - f(t)$ уравнения (2) псевдовторого порядка. По модели псевдовторого порядка рассчитаны константы скорости k_2 . Коэффициенты корреляции практически равны между собой для цеолитов обоих месторождений, их значение составляет 0.996–0.998. Следует отметить, что модель псевдовторого по-

Экспериментальные данные модификации цеолитов и сорбционные свойства серебро содержащих цеолитов по отношению к иодид-ионам

Цеолит	$k_1, \text{с}^{-1}$	R^2	$k_2, \text{г/ммоль} \cdot \text{с}$	R^2	$D_{\text{eff}}, \text{см}^2/\text{с}$	R^2
Модификация исходной формы						
№1	$8.5 \cdot 10^{-5}$	0.946	$1.6 \cdot 10^{-2}$	0.998	$1.19 \cdot 10^{-9}$	0.924
	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.998	—	—	$9.82 \cdot 10^{-12}$	0.890
№2	$5.6 \cdot 10^{-5}$	0.929	$2.4 \cdot 10^{-2}$	0.996	$2.16 \cdot 10^{-9}$	0.928
	$1.6 \cdot 10^{-5}$	0.964	—	—	$5.34 \cdot 10^{-11}$	0.938
Сорбция иодид-ионов модифицированной формой цеолитов						
№1	$5.6 \cdot 10^{-5}$	0.973	$6.15 \cdot 10^{-3}$	0.997	$1.12 \cdot 10^{-9}$	0.990
	—	—	—	—	$8.84 \cdot 10^{-11}$	0.967
№2	$3.8 \cdot 10^{-5}$	0.897	$1.88 \cdot 10^{-2}$	0.996	$4.40 \cdot 10^{-9}$	0.930
	—	—	—	—	$6.14 \cdot 10^{-11}$	0.925

рядка более адекватно описывает процесс модификации цеолитов изученных месторождений ионами серебра по сравнению с моделью псевдопервого порядка.

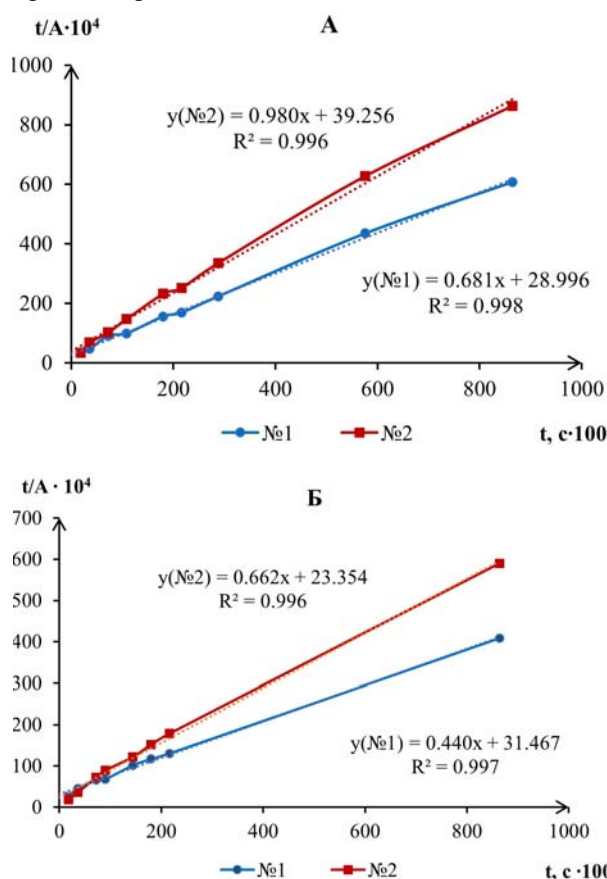


Рис. 2. Графическое представление экспериментальных данных в линейных координатах кинетического уравнения псевдовторого порядка: А – модификация ионами серебра; Б – сорбция иодид-ионов; №1 – цеолит Ягоднинского месторождения; №2 – цеолит Середочного месторождения

На рис. 3А приведены данные, позволяющие рассчитать коэффициент диффузии D_{eff} и определить лимитирующую стадию. Как видно из графика, точка перегиба также располагается в области, когда сорбционная емкость реализована на 90% от

максимальной, а время контакта составляет 6 ч. Таким образом, при модификации цеолитов ионами серебра спустя 6 ч контакта твердой фазы с раствором начинает преобладать внутридиффузионный процесс. Коэффициенты диффузии понижаются на 2-3 порядка (табл. 1).

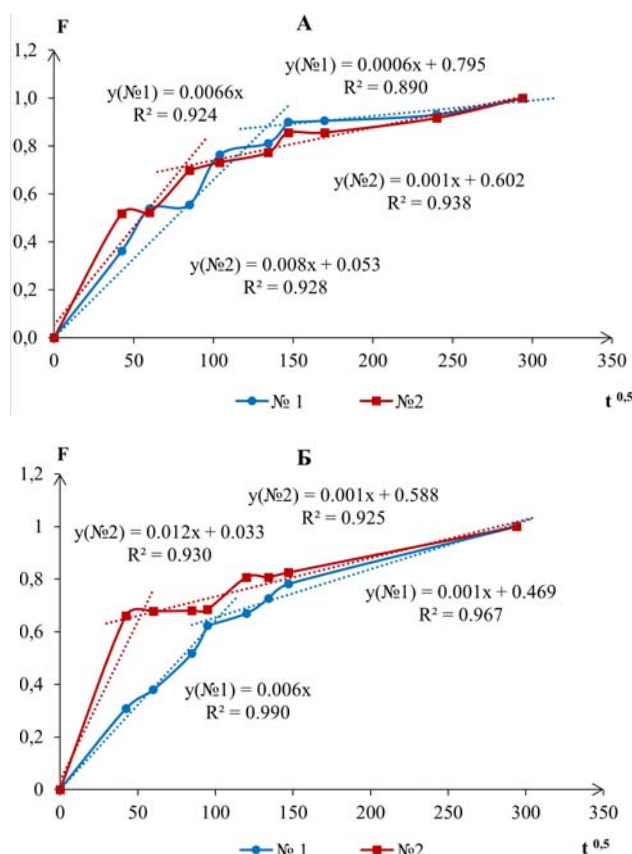


Рис. 3. Зависимость степени насыщения от времени протекания процесса: А – модификация ионами серебра; Б – сорбция иодид-ионов; №1 – цеолит Ягоднинского месторождения; №2 – цеолит Середочного месторождения

Модифицированные формы цеолитов были испытаны в лабораторных условиях на предмет поглощения иодид-ионов из растворов иодида калия. Кинетика сорбции иодид-ионов может быть описана как с помощью модели псевдопервого по-

рядка, так и с помощью модели псевдоторого порядка. Графики (рис. 1Б и рис. 2Б) линейны, коэффициенты корреляции R^2 имеют высокие значения от 0.897 до 0.997. Константы скорости сорбции k_1 псевдоторого порядка равны $5.6 \cdot 10^{-5}$ и $3.8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ при сорбции модифицированными цеолитами №1 и №2 соответственно. Константы скорости сорбции иодид-ионов k_2 (г/ммоль·с) псевдоторого порядка имеют значения $6.15 \cdot 10^{-3}$ и $1.88 \cdot 10^{-2}$ соответственно.

Таким образом, оптимальным временем модификации цеолитового сырья ионами серебра является 24 ч. Сорбционная емкость цеолита №1 по ионам серебра в полтора раза выше, чем цеолита №2 в одинаковых условиях. Процесс модифи-

кации более адекватно описывается кинетическим уравнением псевдоторого порядка. Для описания процессов сорбции иодид-ионов модифицированными формами изученных цеолитов могут быть использованы кинетические модели как псевдоторого, так и псевдоторого порядков.

Модификация цеолитов ионами серебра и сорбция иодид-ионов модифицированными формами лимитируются внутридиффузионными процессами, о чем свидетельствуют низкие значения коэффициентов диффузии.

Цеолитсодержащее сырье может с успехом применяться для очистки загрязненных вод от иодид-ионов, в том числе и радиоактивных.

Литература

1. Robshaw T.J., Turner J., Tuck O., Pyke C., Kearney S., Simoni M., Sharrad C. A., Walkley B., Mark D. Odgen Functionality screening to help design effective materials for radioiodine abatement // *Front. Chemistry*. – 2022. – V.10. – P.997147.
2. Гарипов И.Т., Юлдашев А.Б., Хайдаров Р.Р., Гапурова О.У., Садиков И.И., Прудникова С.В., Евграфова С.Ю. Получение и применение катионита с нановключениями серебра // *Управление техносферой: электрон. журнал*. – 2020. – Т.3, №3. – С. 386-400.
3. Строева Э.В., Стряпков А.В., Кiekпаев М.А. Исследование кинетики сорбции иода из водных растворов методом прерывания // *Вестник ОГУ*. – 2004. – №4. – С.108-110.
4. Park Ch-K., Park T.-J., Lee S.-Y., Lee J.-K. Sorption characteristics of iodide on chalcocite and mackinawite under pH variations in alkaline conditions // *Nuclear Engineering and Technology*. – 2019. – V.51(4). – Pp.1041-1046.
5. Шилина А.С., Бахтин В.Д., Бурухин С.Б., Асхадуллин С. Р. Сорбция катионов тяжелых металлов и радионуклидов из водных сред новым синтетическим цеолитоподобным сорбентом // *Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика*. – 2017. – №1. – С.116-126.
6. Котельников А.Р., Ахмеджанова Г.М., Сук Н.И., Мартынов К.В., Гавлина О.Т., Суворова В.А. Синтез минералов и полиминеральных матриц для иммобилизации элементов РАО // *Геохимия*. – 2019. – Т.64, №10. – С.1047-1063.
7. Малышев А.В., Бубнов А.С., Прядко А.В., Тюпина Е.А. Исследование функциональных свойств бентонита, модифицированного металлическим серебром, как компонента инженерного барьера безопасности в хранилищах радиоактивных отходов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2023. – Т.37, №9(271). – С.15-17.
8. Goettshe H., Raja K., Sabharwall P., Vivek U. Treatment of Off-Gass Emissions Kinetics of Silver Mordenite Catalyzed Methyl Iodide Decomposition // *Chemical Engineering Journal Advances*. – 2022. – V.10. – P.100290.
9. Истомин И. А. Опыт эксплуатации системы йодной очистки на радиохимическом производстве // *Universum: химия и биология*. – 2022. – №12-3(102). – С.46-51.

References

1. Robshaw T.J., Turner J., Tuck O., Pyke C., Kearney S., Simoni M., Sharrad C. A., Walkley B., Mark D. [Odgen Functionality screening to help design effective materials for radioiodine abatement]. *Front. Chemistry*, 2022, vol.10, p.997147.
2. Garipov I.T., Yuldashev A.B., Khaydarov R.R., Gapurova O.U., Sadikov I.I., Prudnikova S.V., Evgrafov S.Yu. *Poluchenie i primeneniye kationita s nanovklyucheniymi serebra* [Preparation and application of the cationite with the silver nanoclusions]. *Upravleniye tehnosferoy: elektron. zhurnal*. [Management of the Technosphere. The electronic journal], 2020, vol.3, pp.386-400.
3. Stroeve E.V., Stryapkov A.V., Kiekpaev M.A. *Issledovanie kinetiki sorbtzii ioda iz vodnykh rastvorov metodom preryvaniya* [Research of kinetics of iodine's sorption out of grouts by the method of breaking]. *Vestnik OGU* [OSU Bulletin], 2004, no.4, pp.108-110.
4. Park Ch-K., Park T.-J., Lee S.-Y., Lee J.-K. Sorption characteristics of iodide on chalcocite and mackinawite under pH variations in alkaline conditions. *Nuclear Engineering and Technology*, 2019, vol.51(4), pp.1041-1046. doi: 10.1016/j.net.2019.01.014
5. Shilina A.S., Bahtin V.D., Burukhin S.B., Ashadullin S.R. *Sorbtziya kationov tyazhelykh metallov i radionuklidov iz vodnykh sred novym sinteticheskim tseolitopodobnym sorbentom* [Sorption of cations the heavy metals and radionuclides from the aqueous medium with new synthetic zeolite-similar sorbent]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Yadernaya energetika* [News of Higher Education Institutions. Nuclear Energy], 2017, no.1, pp.116-126.
6. Kotelnikov A.R., Akhmedzhanova G.M., Suk N.I., Martynov K.V., Gavlina O.T., Suvorova V.A. *Sintez mineralov i polimineral'nykh matric dlya immobilizatsii elementov RAO* [Synthesis of minerals and polymineral matrixes for immobilization of radioactive wastes elements]. *Geokhimiya* [Geochemistry International], 2019, vol.64, no.10, pp.1047-1063.
7. Malyshev A.V., Bubnov A.S., Pryadko A.V., Tyupina E.A. *Issledovanie funktsional'nykh svoystv bentonita, modifitsirovannogo metallicheskim srebrom, kak komponenta inzhenernogo bar'era bezopasnosti v khranilishkh radioaktivnykh otkhodov* [Investigation of a sorbent for anionic forms of radioactive iodine

10. Тюпина Е.А., Прядко А.В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного йода // Сорбционные и хроматографические процессы.– 2023.– Т.23, №1.– С.74-85.
11. Патент №2346347 РФ. Сорбент для улавливания летучих форм радиоактивного йода на основе силикагеля / Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А., Румер И.А. //Б.И.– 2009.– №4.
12. Белова, Т.П., Хижко З.И. Устойчивость природных цеолитов при сорбции золота из модельных растворов при различных значениях pH // Ученые записки Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского. Биология. Химия.– 2023.– Т.9, №2.– С.251-258.
13. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф. Крюков В.Л. Ионообменные свойства природных высококремнистых цеолитов.– М.: Наука, 1988.– С. 7, 32, 34.
14. Khan S., Idrees M., Bilal M. Revealing and elucidating chemical speciation mechanisms for lead and nickel adsorption on zeolite in aqueous solutions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.– 2021.– V.623.– P.126711.
15. Ogunlalu O., Oyekunle I.P., Aderibigbe A.D., Iwuozor K.O., Emenike E.C. Trends in the mitigation of heavy metal ions from aqueous solutions using unmodified and chemically-modified agricultural waste adsorbents // Current Research in Green and Sustainable Chemistry.– 2021.– V.4.– P.100188.
8. Goettshe H., Raja K., Sabharwall P., Vivek U. [Treatment of Off-Gass Emissions Kinetics of Silver Mordenite Catalyzed Methyl Iodide Decomposition]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, vol.10, p.100290.
9. Istomin I.A. *Opyt ekspluatatsii systemy iodnoy ochistki na radiokhimicheskoy proizvodstve* [Experience in iodine retention system operation under radiochemical production conditions]. *Universum: khimiya i biologiya* [Universum: chemistry and biology], 2022, no.12-3(102), pp.46-51.
10. Tyupina E.A., Pryadko A.V. *Sorbent na osnove bentonita, modifitsirovannogo khloridom serebra metodom osazhdeniya, dlya fiksatsii anionnykh form radioaktivnogo ioda* [Bentonite-based sorbent modified with silver chloride with precipitation technique for capturing anionic radioiodine species]. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy* [Sorption and chromatography processes], 2023, vol.23, no.1, pp.74-85.
11. Kulyukhin S.A., Mizina L.V., Konovalova N.A., Rumer I.A. *Sorbent dlya ulavlivaniya letuchikh form radioaktivnogo ioda na osnove silikagelya* [Silica gel-based sorbing agent for radioiodine recovery]. Patent RF no. 2346347, 2009.
12. Belova T.P., Khizhko Z.I. *Ustoychivost' prirodnnykh tseolotov pri sorbsii zlota iz model'nykh rastvorov pri razlichnykh znacheniyakh pH* [Stability of natural zeolites in sorption of gold from model solutions at different pH values]. *Uchenye zapiski Krymskogo federal'nogo universiteta imeni V.I. Vernadskogo. Biologiya. Khimiya* [Scientific Notes of V.I. Vernadsky Crimean Federal University. Biology. Chemistry], 2023, vol.9, no.2, pp.251-258.
13. Chelishhev N.F., Volodin V.F. Kryukov V.L. *Ionoobmennyye svoystva prirodnnykh vysokokremnistykh tseolotov* [Ion-exchange properties of natural high-silica zeolites]. Moscow, Nauka Publ, 1988, pp.7, 32, 34
14. Khan S., Idrees M., Bilal M. [Revealing and elucidating chemical speciation mechanisms for lead and nickel adsorption on zeolite in aqueous solutions]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, vol.623, p.126711.
15. Ogunlalu O., Oyekunle I.P., Aderibigbe A.D., Iwuozor K.O., Emenike E.C. [Trends in the mitigation of heavy metal ions from aqueous solutions using unmodified and chemically-modified agricultural waste adsorbents]. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 2021, vol.4, p.100188.