

## СТАТЬИ

УДК 622.772:544.723  
DOI 10.17513/use.38059

## КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ ЗОЛОТА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЦЕОЛИТАМИ

Белова Т.П.

*Научно-исследовательский геотехнологический центр Дальневосточного отделения  
Российской академии наук, Петропавловск-Камчатский, e-mail: tpbel@yandex.ru*

Экспериментально исследована кинетика сорбции золота цеолитами двух различных месторождений: цеолитом Ягоднинского месторождения Камчатского края и Середочного месторождения Хабаровского края. В состав цеолитового туфа Ягоднинского месторождения входит около 70% клиноптилолита и около 10% морденита. Кремнеземистый модуль  $Si/Al = 5,25$ ;  $Ca/(Na+K) = 0,89/4,97$ . По минеральному составу цеолитовый туф Середочного месторождения на 65–70% представлен клиноптилолитом и изоструктурным ему гейландитом, имеет соотношение  $Si/Al = 3,15$ ;  $Ca/(Na+K) = 2,86/4,10$ . Практически достигнутая сорбционная емкость цеолитов из индивидуальных модельных растворов золота равна 0,57 ммоль/кг и 1,02 ммоль/кг для цеолитов Ягоднинского и Середочного месторождений соответственно. Для расчетов кинетических характеристик применяли модели псевдопервого и псевдovторого порядков. Константы скорости по модели псевдопервого порядка имеют значения  $1,0-9,2 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  и  $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  при сорбции цеолитами Ягоднинского и Середочного месторождений соответственно. По модели псевдovторого порядка значения констант скорости сорбции составляют  $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{ммоль}^{-1}$  и  $1,4 \cdot 10^{-8} - 1,15 \cdot 10^{-10} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{ммоль}^{-1}$  при сорбции цеолитами Ягоднинского и Середочного месторождений соответственно. Рассчитанные коэффициенты диффузии, в зависимости от глубины протекания процесса имеют значения  $1,47 \cdot 10^{-9} - 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$  при сорбции золота цеолитом Ягоднинского месторождения и  $1,6 \cdot 10^{-10} - 9,6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$  при сорбции цеолитом Середочного месторождения. Низкие значения коэффициентов диффузии подтверждают, что лимитирующей является внутридиффузионная стадия сорбции.

**Ключевые слова:** цеолит, клиноптилолит, гейландит, морденит, золото, коэффициент внутренней диффузии

## KINETICS OF GOLD ION SORPTION FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY ZEOLITES

Belova T.P.

*Research Geotechnological Center of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences,  
Petropavlovsk-Kamchatsky, e-mail: tpbel@yandex.ru*

The kinetics of gold sorption by zeolites from two different deposits – Yagodninsky deposit (Kamchatka) and Seredochny deposit (Khabarovsk) – is experimentally studied. Zeolitic tuff of the Yagodninsky deposit contains about 70% of clinoptilolite and about 10% of mordenite. Silica modulus is as follows:  $Si/Al = 5,25$ ;  $Ca/(Na+K) = 0,89/4,97$ . According to the mineral composition, the zeolite tuff of the Seredochny deposit is 65-70% represented by clinoptilolite and gaylandite which is isostructural to it, and it has  $Si/Al = 3,15$  and  $Ca/(Na+K) = 2,86/4,10$  ratios. Practically reached sorption capacity of zeolites from individual model solutions of gold is 0,57 meq/kg and 1,02 meq/kg for zeolites of Yagodninsky and Seredochny deposits, respectively. Pseudo-first and pseudo-second order models are used for calculations of kinetic characteristics. According to the model of pseudo-first order the rate constants have values  $1,0 - 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  and  $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  in sorption by zeolites of Yagodninsky and Seredochny deposits, respectively. According to the model of pseudo-second order the values of rate constants of sorption are  $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$  and  $1,4 \cdot 10^{-8} - 1,15 \cdot 10^{-10} \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mmol}^{-1}$  in sorption by zeolites of Yagodninsky and Seredochny deposits, respectively. Depending on the depth of the process the calculated diffusion coefficients have values  $1,47 \cdot 10^{-9} - 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$  in sorption by zeolite of Yagodninsky deposit and  $1,6 \cdot 10^{-10} - 9,6 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$  in sorption by zeolite of Seredochny deposit. The low values of the diffusion coefficients indicate that the limiting stage of sorption is the intra-diffusion stage.

**Keywords:** zeolite, clinoptilolite, haylandite, mordenite, gold, internal diffusion coefficient

Цеолиты – это водные алюмосиликаты. Часто их называют молекулярными ситами из-за наличия в структуре пустот, пор и каналов различного размера, сопоставимого с размерами молекул. Благодаря развитой внутренней поверхности цеолиты обладают сорбционными свойствами. Цеолиты поглощают газы, влагу за счет физической сорбции, но для них характерен и ионный обмен. В качестве обменных катионов выступают ионы щелочных и щелочноземельных металлов [1, с. 7; 2, 3]. Цеолиты известны с давних времен, но начало широкого практического использования отно-

сят к 1960-м гг. Среди цеолитов, имеющих практическое значение, стоит выделить клиноптилолит и изоструктурный ему гейландит, морденит, шабазит, филлипсит.

Применение цеолитов в процессах водоочистки с целью сохранения экологической обстановки в районах добычи и переработки полезных ископаемых приводит к предотвращению загрязнения поверхностных вод ионами токсичных металлов [4]. Но извлечение ионов целевых металлов из сточных вод представляет большой научный и практический интерес с точки зрения повышения рентабельности произ-

водства [5]. В частности, при переработке труднообогатимого золотосодержащего сырья методом цианирования некоторое количество комплексных соединений золота и серебра остается в кеках выщелачивания [6]. Под действием атмосферных факторов формируются дренажные воды, содержащие ионы золота и других ценных химических элементов.

Целью настоящей работы является установление кинетических характеристик сорбции золота цеолитами Ягоднинского месторождения Камчатского края и Середочного месторождения Хабаровского края.

Адсорбция на границе твердая фаза – жидкость представляет собой сложный многостадийный физико-химический процесс. В настоящий момент выделяется пять основных стадий [1, с. 32; 2, 7]: внешняя диффузия, сопровождающаяся массообменом на поверхности сорбента; внутренняя диффузия – массообмен в порах сорбента; химическая реакция ионного обмена; диффузия обмениваемых ионов из глубины твердой фазы к поверхности; диффузия противоионов в фазу раствора. Невозможно провести границу между перечисленными стадиями, существуют переходные кинетические области, например смешанно-диффузионная.

#### Материалы и методы исследования

Эксперименты по установлению кинетических характеристик сорбции золота цеолитом Ягоднинского месторождения Камчатского края и Середочного месторождения Хабаровского края вели методом отдельных навесок при стандартных условиях – температуре  $25 \pm 2$  °С. Пробоподготовку цеолитов выполняли на дробильно-мельничном оборудовании фирмы «Fritsch» (Германия): измельчение проводили на щековой дробилке; рассеивание по фракциям – на вибрационном каскаде сит. Выделенные фракции отмывали дистиллированной водой для удаления пылевидных частиц, затем сушили на воздухе. Модельный раствор золота с содержанием 10 мг/л готовили разбавлением из государственного стандартного образца (ГСО 8429-2003 концентрация золота 1,0 мг/мл, фон соляная кислота). Для этого аликвоты основного стандартного раствора разбавляли дистиллированной водой. Навески цеолита приводили в контакт с модельными растворами, по истечении заданного времени раствор отделяли от твердой фазы фильтрованием. В фильтрах анализировали остаточное содержание золота методом

ICPE-9000 с индуктивно-связанной плазмой фирмы «Shimadzu», (Япония).

#### Результаты исследования и их обсуждение

В работе использовали цеолиты Середочного месторождения Хабаровского края и Ягоднинского месторождения Камчатского края. По минеральному составу цеолитовый туф Середочного месторождения на 65–70% представлен гейландитом и клиноптилолитом, имеет соотношение  $Si/Al = 3,15$ ;  $Ca/(Na+K) = 2,86/4,10$ . По классификации [8] к гейландиту относят минералы с  $Ca > (Na+K)$  и  $Si/Al > 2,47-3,73$ . К клиноптилолиту – минералы с  $Ca < (Na+K)$  и  $Si/Al > 3,73-5,25$ . По первому признаку щелочные металлы преобладают над содержанием кальция как в клиноптилолите, по второму признаку – кремнеземистый модуль 3,15 соответствует гейландиту. Ввиду различающихся физико-химических свойств распределение гейландита и клиноптилолита по фракциям при расसेве тоже различно, что подтверждается ранее проведенным рентгеноструктурным анализом. В состав Цеолитового туфа Ягоднинского месторождения входит около 70% клиноптилолита и около 10% морденита. Кремнеземистый модуль  $Si/Al = 5,25$ ;  $Ca/(Na+K) = 0,89/4,97$ . Высокое значение отношения кремния к алюминию косвенно подтверждает присутствие морденита, что ранее подтверждено данными рентгеноструктурного анализа [9]. Морденит, клиноптилолит и изоструктурный ему гейландит представлены поликатионными Na-K-Ca-формами. Обменными катионами являются ионы  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $Ca^{2+}$ . В табл. 1 приведен состав цеолитовых туфов по данным силикатного анализа.

Для описания кинетики сорбции использовали модели псевдопервого порядка (уравнение 1) и псевдovторого порядка (уравнение 2) [2, 10, 11], интегральные уравнения которых имеют вид

$$a_t = a_{eq} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

$$a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 a_{eq}^2} + \frac{t}{a_{eq}}} \quad (2)$$

где  $a_t$  и  $a_{eq}$  – сорбционные емкости в момент времени  $t$  и в состоянии равновесия соответственно, ммоль/г;  $k_1$  – константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка,  $1/c$ ;  $k_2$  – константа скорости сорбции псевдovторого порядка, г/(ммоль·с).

Таблица 1

Химический состав по данным силикатного анализа цеолитовых туфов  
Ягоднинского и Середочного месторождений

Определяемые показатели	Месторождение	
	Середочное, мас. доля, %	Ягоднинское, мас. доля, %
Оксид натрия (Na <sub>2</sub> O)	0,95	2,45
Оксид магния (MgO)	1,2	0,3
Оксид алюминия (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	16,5	12,5
Оксид кремния (SiO <sub>2</sub> )	58,8	69
Оксид фосфора (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	<0,01	<0,01
Оксид калия (K <sub>2</sub> O)	4,1	3,8
Оксид кальция (CaO)	4,0	1,25
Оксид титана (TiO <sub>2</sub> )	0,63	0,34
Оксид марганца (MnO)	0,057	0,06
Оксид железа (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sub>общ.</sub> )	3,7	1,15
Потери при прокаливании (ППП)	10,0	5,45
Вода гигроскопическая	1,7	3,7

Уравнение (1), описывающее модель псевдопервого порядка, в координатах –  $\ln(1-F)$  от  $t$  имеет прямолинейный характер. Здесь  $F$  – степень достижения равновесия, которую рассчитывали по формуле  $F = a_1/a_{eq}$ . На графиках (рис. 1), построенных по экспериментальным данным, наблюдаем, что в случае сорбции золота на цеолите Ягоднинского месторождения (линия 1) имеется точка перегиба при степени достижения равновесия на 65%, а в случае сорбции на цеолите Середочного месторождения (линия 2) зависимость прямолинейна во всем диапазоне. Коэффициенты корреляции  $R^2$  имеют высокие значения, приближающиеся к единице. Коэффициенты перед  $x$  численно равны константам скорости сорбции  $k_1$  по модели псевдопервого порядка. Константа скорости псевдопервого порядка при сорбции золота цеолитом Ягоднинского месторождения до степени заполнения 65% имеет значение  $9,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  ( $R^2 = 0,989$ ), затем ее значение уменьшается и становится равным  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  ( $R^2 = 1,0$ ). При сорбции золота цеолитом Середочного месторождения на всем протяжении наблюдения  $k_1 = 3,0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  ( $R^2 = 0,995$ ).

Обработка экспериментальных данных по модели псевдопервого порядка (уравнение 2) методом построения графика в координатах  $t/a_1$  от  $t$ , позволяет рассчитать  $k_2$ , г/(ммоль·с) – константу скорости псевдопервого порядка. На графике (рис. 2) линия 1,

описывающая кинетику сорбции золота на цеолите Ягоднинского месторождения, линейна на всем участке, в то время как кинетика сорбции на цеолите Середочного месторождения имеет точку перегиба при степени заполнения 31%, далее происходит замедление процесса. Константа скорости псевдопервого порядка при сорбции золота из модельных растворов цеолитом Ягоднинского месторождения  $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1} \text{ ммоль}^{-1}$  ( $R^2 = 0,999$ ). При сорбции золота цеолитом Середочного месторождения до степени завершения процесса 31% значение константы скорости псевдопервого порядка имеет величину  $1,4 \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1} \text{ ммоль}^{-1}$  ( $R^2 = 0,999$ ), затем падает на два порядка и становится равной  $1,15 \cdot 10^{-10} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1} \text{ ммоль}^{-1}$  ( $R^2 = 1,0$ ).

Для расчета коэффициентов диффузии  $D_{ef}$  по экспериментальным данным строили графические зависимости (рис. 3) степени завершения процесса  $F$  от корня квадратного из времени. Было сделано допущение и расчеты проведены исходя из уравнения (3) для сферических частиц [1, с. 34; 2, 10]:

$$F = \frac{6}{r} \sqrt{\frac{D_{ef} t}{\pi}},$$

$$D_{ef} = \frac{\pi r^2}{36} \cdot \text{tg}^2 \alpha, \quad (3)$$

где  $\alpha$  – угол наклона прямой в координатах  $F - \sqrt{t}$ .

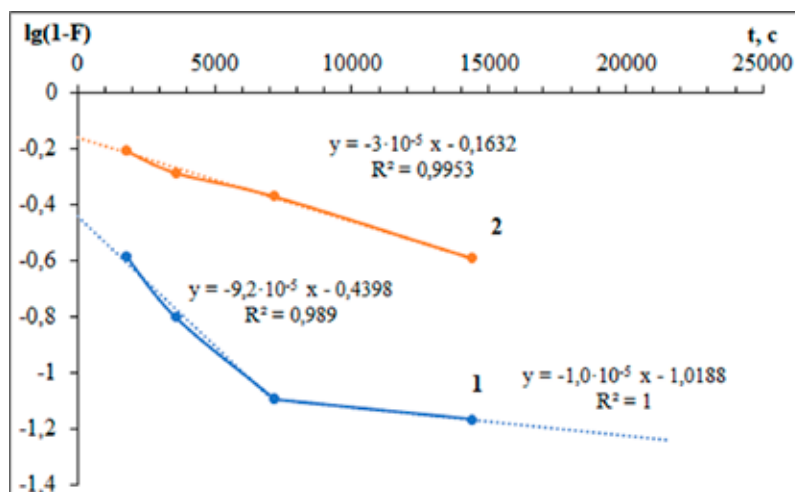


Рис. 1. Линейная форма кинетического уравнения псевдопервого порядка: 1– цеолит Ягоднинского месторождения; 2– цеолит Середочного месторождения

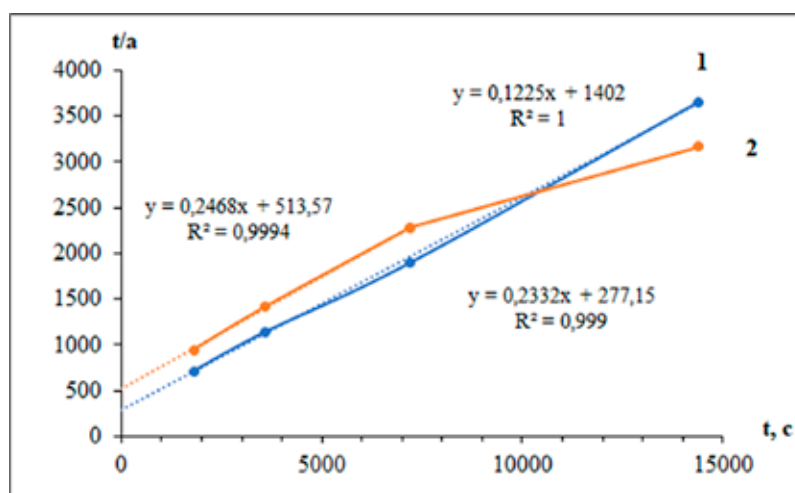


Рис. 2. Линейная форма кинетического уравнения псевдвторого порядка, зависимость  $t/a$  от времени  $t$ : 1 – цеолит Ягоднинского месторождения; 2 – цеолит Середочного месторождения

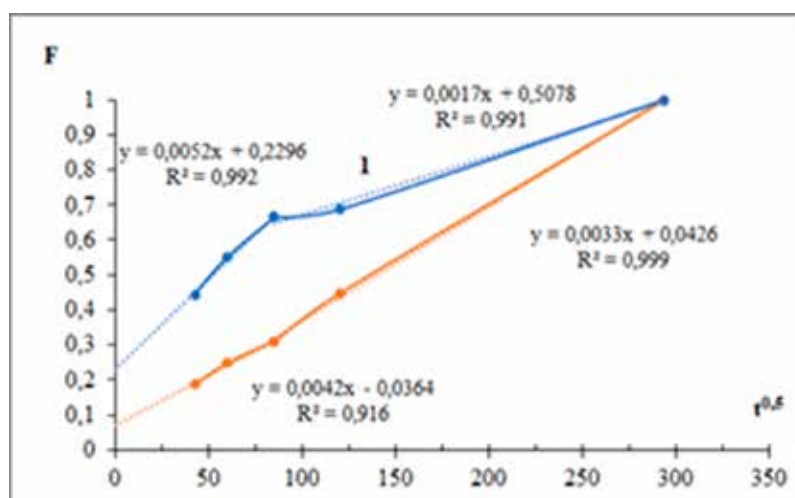


Рис. 3. Зависимость степени завершения процесса сорбции от квадратного корня времени: 1– цеолит Ягоднинского месторождения; 2– цеолит Середочного месторождения

Таблица 2

Сорбционные характеристики цеолитов Ягоднинского месторождения Камчатского края и Середочного месторождения Хабаровского края

Месторождение	a, ммоль/кг практ.	Степень завершенности, %	$k_1 \cdot 10^5$ , с <sup>-1</sup>	$k_2 \cdot 10^8$ , г · с <sup>-1</sup> ммоль <sup>-1</sup>	$D_{ef} \cdot 10^{10}$ , см <sup>2</sup> /с	
					r = 0,025 см	r = 0,0125 см
Ягоднинское	0,57	65	9,2	3,8	14,7	3,7
		100	1,0		1,6	0,39
Середочное	1,02	31	3,0	1,4	9,6	2,4
		100		115	5,9	1,6

Критериями оценки кинетики протекающей гетерогенного процесса может служить величина коэффициента диффузии  $D_{ef}$ . Значения коэффициентов диффузии, имеющие порядок  $10^{-5} - 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с, характерны для движения свободных ионов. На границе раздела фаз (внешнедиффузионная кинетика) порядок коэффициентов диффузии обычно  $10^{-7} - 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с, внешнедиффузионная кинетика характеризуется коэффициентами диффузии  $10^{-8} - 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/с и меньше. В табл. 2 приведены сорбционные характеристики исследованных цеолитов при сорбции золота из модельных растворов. Значение практической сорбционной емкости цеолита Ягоднинского месторождения по золоту составило 0,57 ммоль/кг, сорбционная емкость цеолита Середочного месторождения в 1,8 раза выше и имеет значение 1,02 ммоль/кг.

Графическая зависимость  $F - \sqrt{t}$  (рис. 3) мультилинейна [2], для расчета коэффициентов внутренней диффузии использовали уравнение 3, Рассчитанные коэффициенты диффузии для радиусов зерен цеолита 0,025 и 0,0125 см приведены в табл. 2. Коэффициенты диффузии ионов золота на зернах цеолита Ягоднинского месторождения до степени завершенности процесса 65% имеют значения  $1,47 \cdot 10^{-9} - 3,7 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с соответственно. Далее значения коэффициентов диффузии при  $r = 0,025$  см становится равным  $1,6 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с, а для гранул цеолита  $r = 0,0125$  см –  $3,9 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/с. При сорбции золота цеолитом Середочного месторождения до степени завершенности процесса 31% значения коэффициента диффузии равны  $2,4 - 9,6 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с, при  $r = 0,0125$  см и  $r = 0,025$  см соответственно. Затем незначительно снижается, вплоть до завершения процесса  $D_{ef} = 5,9 - 1,6 \cdot 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с, при  $r = 0,0125$  см и  $r = 0,025$  см соответственно.

Как ранее было указано, при расчете  $D_{ef}$  было сделано допущение, что частицы име-

ют сферическую форму, однако при сорбции природными материалами необходимо иметь в виду, что частицы природных материалов не имеют правильной сферической формы и при более точных расчетах нужно вводить поправочный коэффициент, так называемый фактор формы. Однако в случае сорбции цеолитами оценка фактора формы обычно затруднена из-за развитой внутренней поверхности цеолитов, наличия в их структуре пустот, пор и каналов. Исходя из полученных экспериментальных данных, не удалось выделить внешнедиффузионную область протекания процесса сорбции и определить коэффициент внешней диффузии, вероятно, эта область лежит в интервале времени от начала эксперимента до 30 мин в это время возможно образование агрегатов коллоидных частиц, затем смешанно-диффузионный механизм довольно быстро переходит во внутридиффузионный. Экспериментальное исследование кинетики сорбции ионов золота из модельных растворов цеолитами Ягоднинского и Середочного месторождений показывает, что лимитирующей стадией является диффузия ионов в кристаллической решетке минералов.

### Выводы

На основании приведенных экспериментальных исследований по сорбции золота из слабокислых модельных растворов цеолитами Ягоднинского месторождения Камчатского края и Середочного месторождения Хабаровского края можно сделать выводы:

1. Природные формы цеолитов Ягоднинского месторождения Камчатского края и Середочного месторождения Хабаровского края представляют собой перспективные сорбенты для извлечения золота из дренажных вод, образующихся при хранении кеков выщелачивания золотоизвлекательных фабрик.

2. Для описания кинетики сорбции золота цеолитами применимы модели псевдопервого и псевдвторого порядков, что подтверждается высокими значениями коэффициентов корреляции. Константы скорости по модели псевдопервого порядка имеют значения  $1,0 - 9,2 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  и  $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  при сорбции цеолитами Ягоднинского и Середочного месторождений соответственно. По модели псевдвторого порядка значения констант скорости сорбции составляют  $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1} \text{ ммоль}^{-1}$  и  $1,4 \cdot 10^{-8} - 1,15 \cdot 10^{-10} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1} \text{ ммоль}^{-1}$  при сорбции цеолитами Ягоднинского и Середочного месторождений соответственно.

3. Рассчитанные коэффициенты диффузии, в зависимости от глубины протекания процесса имеющие значения  $- 1,47 \cdot 10^{-9} - 3,9 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$  при сорбции золота цеолитом Ягоднинского месторождения и  $1,6 \cdot 10^{-10} - 9,6 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$  при сорбции цеолитом Середочного месторождения, подтверждают, что лимитирующей является внутридиффузионная стадия сорбции.

4. Практически достигнутая сорбционная емкость цеолитов из индивидуальных модельных растворов золота равна  $0,57 \text{ ммоль/кг}$  и  $1,02 \text{ ммоль/кг}$  для цеолитов Ягоднинского и Середочного месторождений соответственно.

#### Список литературы

1. Челищев Н.Ф., Володин В.Ф., Крюков В.Л. Ионнообменные свойства природных высококремнистых цеолитов. М.: Наука, 1988. 128 с.
2. Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К., Свешникова Д.А. Кинетика и термодинамика сорбции ионов тяжелых металлов на монтмориллонит-содержащей глине // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15, Вып. 5. С. 672–682.
3. Филатова Е.Г., Матиенко О.И. Исследование адсорбции ионов никеля (II) природными сорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23, № 1. С. 116–128. DOI: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10999.
4. Ершова Л.С., Белова Т.П. Перспективы использования природных цеолитов Ягоднинского месторождения Камчатского края // Естественные и технические науки. 2017. № 3 (105). С. 66–69.
5. Латкин А.С., Лузин В.Е., Паршин Б.Е., Моргун В.М., Басманов О.Л., Белова Т.П. Способ извлечения кремнезема из гидротермального теплоносителя. Патент на изобретение RU 2323889 C2, 10.05.2008. Заявка № 2006124073/15 от 04.07.2006.
6. Дампилова Б.В., Зонхоева Э.Л. Сорбция ионов золота природными цеолитами и цеолитовыми туфами // Теоретические и практические вопросы интеграции химической науки, технологии и образования. 2016. С. 57–66.
7. Sellaoui L., Ali J., Chen Z., Badawi M., Bonilla-Petriciolet A. Understanding the adsorption mechanism of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Hg}^{2+}$  on functionalized layered double hydroxide via statistical physics modeling // Applied Clay Science. 2020. Vol. 198. P. 105828. DOI: 10.1016/j.clay.2020.105828.
8. Годовиков А.А. Минералогия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1983. 647 с.
9. Белова Т.П., Ершова Л.С., Рагчина Т.И. Рентгенофазовое исследование изменения структуры природного цеолита в результате сорбции тяжелых металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19, № 6. С. 673–681. DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/2228.
10. Kovo G. Akpomie, Folasegun A. Dawodu, Kayode O. Adebowale. Mechanism on the sorption of heavy metals from binary-solution by a lowcost montmorillonite and its desorption potential // Alexandria Engineering Journal, 2015. Vol. 54. P. 757–767. DOI: 10.1016/J.AEJ.2015.03.025.
11. Mahmoud F. Mubarak, Atef Mohamed Gad Mohamed, Mohammed Keshawy, Thanaa Abd elMoghny, Nabila Shehata. Adsorption of heavy metals and hardness ions from groundwater onto modified zeolite: Batch and column studies // Alexandria Engineering Journal. 2021. Vol. 61. P. 4189–4207. DOI: 10.1016/J.AEJ.2021.09.041.