

# Разработка геохимических барьеров на основе клиноптилолитсодержащих туфов для решения экологических задач после подземного аварийного ядерного взрыва на объекте «Кратон-3» (Якутия)

В.А. Никашина<sup>1</sup>, И.Б.Серова<sup>1</sup>, Э.М. Кац<sup>1</sup>, Н.А.Тихонов<sup>2</sup>, М.Г. Токмачев<sup>2</sup>,

**П.Г.Новгородов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского RAS, Москва, Russia;  
Email: nikashina@geokhi.ru

<sup>2</sup>Физический факультет МГУ, Москва

<sup>3</sup>Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Russia

## Введение

Многочисленные техногенные аварии, приведшие к значительному загрязнению окружающей среды радиоактивными продуктами распада, создали серьезную экологическую проблему в мире, которую пытаются решать различными способами, в том числе созданием геохимических барьеров, которые бывают как непроницаемыми, так и проницаемыми. В проницаемых барьерах искусственным образом воспроизводятся или дополняются природные защитные процессы. Распространение радиоактивных загрязнений в окружающую среду после подземного аварийного ядерного взрыва в мирных целях на объекте «Кратон-3» (Якутия, 1978 г), решено было предотвратить с помощью создания геохимических барьеров с использованием клиноптилолитсодержащих туфов (КЛПТ) Якутии (месторождение Хонгуруу). Высокая селективность КЛПТ к радионуклидам (Cs, Sr), а также доступность и невысокая стоимость делает целесообразным их использование в указанных целях. В России работы по использованию КЛПТ в качестве сорбента для геохимических барьеров предприняты впервые. Масштабы процессов, протекающих в геохимических барьерах, диктуют необходимость их математического моделирования для прогнозирования конечного результата. Известны работы по моделированию динамических ионообменных процессов на природных цеолитах при решении технологических задач [1]. В работе было использовано решение динамики сорбции для более простой модели, учитывающей только первую кинетическую стадию процесса. Однако известно, что отличительной особенностью ионного обмена на КЛПТ является существование 2-х внутридиффузионных кинетических стадий [2,3]. В природных условиях при малых скоростях фильтрации почвенного раствора или при полном прекращении фильтрации (погодные, сезонные причины) время контакта увеличивается и 2-я кинетическая стадия начинает играть существенную роль. Однако математическая модель динамики сорбции, учитывающая эти две кинетические стадии и описывающая ионообменный процесс на КЛПТ из разбавленных растворов, пока реально не существует.

В связи с этим цель настоящей работы получить необходимые экспериментальные данные, характеризующие сорбцию  $Cs^+$  и  $Sr^{2+}$  на КЛПТ Хонгуруу в динамических условиях, которые позволят создать физико-химическую, а затем и математическую модель процесса, учитывающую особенности кинетики сорбции на КЛПТ; на основе этих данных создать программу, позволяющую прогнозировать работу геохимического барьера в зависимости от конкретных условий (ширина барьера, скорость фильтрации, размер зерен КЛПТ, перерывы в работе барьера и т.д.)

## Экспериментальные методы

Был использован КЛПТ месторождения Хогурру (Россия, Якутия). Среднее содержание цеолита в породе изменялось от 83 до 91% в зависимости от фракционного состава. ПОЕ составляла 1,86 мгэкв/г [4]. Выбраны три состава природных вод из района взрыва: модельный раствор р. Марха, мгэкв/л:  $2,0 Ca^{2+}$ , pH 5,85; ручей Безымянный.:  $2,66 Ca^{2+} + 2,19 Mg^{2+}$  ( $\Sigma 0,0049$  н); скважина №8:  $0,8Ca^{2+} + 0,6Mg^{2+} + 6,0 Na^+ + 0,1 K^+$  ( $\Sigma 0,0087$  н). К каждому из этих растворов были добавлены растворы  $Sr^{2+}$  и  $Cs^+$  так, чтобы их концентрация в указанных растворах составляла 6-10 мг/л и 10-20 мг/л соответственно. Концентрации  $Sr^{2+}$  и  $Cs^+$  в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

## Обсуждение результатов

Получены изотермы обмена, из линейного участка которых рассчитаны соответствующие равновесные характеристики процесса (коэффициенты распределения  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Cs}^+$ ). Для оценки кинетических характеристик процесса получена серия выходных кривых  $\text{Sr}^{2+}$  на КЛПТ в зависимости от скорости фильтрования, зернения, высоты слоя сорбента, а также перерывов в фильтрации, различных по длительности (от дней до нескольких месяцев). Эти экспериментальные данные и послужили физико-химической основой математической модели, описывающей динамику сорбции на КЛПТ с учетом двух кинетических стадий. Рассчитанные из всех рассмотренных экспериментальных выходных кривых кинетические внутридиффузионные коэффициенты  $\text{Sr}^{2+}$  составляли в среднем -  $D=7.10^{-10}$  см<sup>2</sup>/сек (мезопоры),  $\gamma=10^{-6}$ 1/сек (микропоры). Была создана программа расчета ионообменного процесса на КЛПТ, позволившая определить время защитного действия геохимического барьера по наименее сорбируемому иону Sr в зависимости от различных условий (скорости фильтрования, зернения сорбента, ширины барьера, перерывов в фильтровании и др.). В качестве иллюстрации на рис.1 приведены экспериментальные и расчетные выходные кривые  $\text{Sr}^{2+}$  на КЛПТ Хонгуруу.

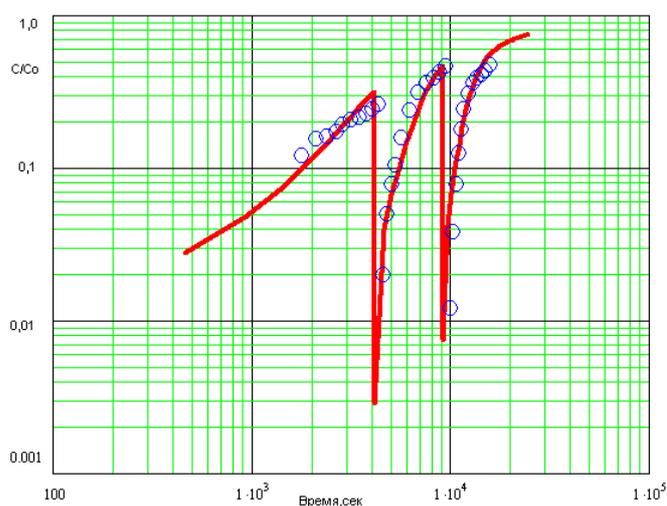


Рисунок 1. Экспериментальные (o-o) и (расчетные (—) выходные кривые  $\text{Sr}^{2+}$  из модельного раствора р. Марха на природной форме КЛПТ Хонгуруу с двумя последовательными перерывами.  $C_{0\text{Sr}}=7,75$  мг/л; Высота слоя сорбента 4,45 см; Сечение колонны  $S=1,25$  см<sup>2</sup>. Масса сорбента 5 г. Скорость фильтрования  $V=4,8$  мл/мин= $0,064$  см/сек -  $0,067$  см/сек. Перерывы в фильтровании осуществляли после достижения  $C/C_0=0,3$  и составили 11 дней и 9 дней.

Следует отметить вполне удовлетворительное соответствие расчета и эксперимента. Полученные данные позволили использовать созданную программу для расчета времени защитного действия барьера из КЛПТ шириной 2 м для различных скоростей фильтрования и различных зернений сорбента в зависимости от глубины очистки поверхностной питьевой воды от стронция и перерывов в фильтровании.

## Литература

1. Nikashina, V. A. and Zaitseva E. V (1991) Modeling and calculating of the ion-exchange processes of excess strontium removal by Tedzami clinoptilolite from underground drinking water. //Program and Abstracts, Zeolites '91, 3rd Inter. Conf. on the Occurance, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Havana, Cuba, P.169-170.
2. Brown L.M., Sherry H.S., Krambek F.J. (971) Mechanism and kinetics of Isotopic Exchange in Zeolites. Theory.// J. Phys. Chem.. V.75, N 25 . P.3846-3855.
3. Thompson P.W., Tassopoulos M.A. (1986.) Phenomenological interpretation of two-step uptake behaviour by zeolites. // Zeolites. V.6. N 1. P.12-20.
4. Инструкция №24 (1991) "Определение ионообменной емкости цеолитсодержащей породы по поглощенному аммониию". Разработана Институтом минералогии и петрографии СО РАН. Утверждена Бюро Научного Совета по методам минералогических исследований при ВИМС