

Список литературы

1. Андреещева А.Т., Попова Т.Н., Матасова Л.В. Оксидативный статус и активности аконитатгидратазы и NADP-изоцитратдегидрогеназы в гепатоцитах крыс в норме и при токсическом гепатите // Вестник ВГУ. – 2001. №2. – С. 74-77.
2. Волвенкин С.В., Попов В.Н., Епринцев А.Т. Субклеточная локализация и свойства ферментов глиоксилатного цикла в печени крыс с аллоксановым диабетом // Биохимия. – 1999. – Т.64, №. 9. – С. 1185-1191.
3. Епринцев А.Т., Землянухин Л.А., Алексюк М.П. Очистка и некоторые свойства аконитатгидратазы из щитка кукурузы // Биохимия. – 1995. Т.60.- №8, с.1244-1250.
4. Епринцев А. Т., Климова М. А. Очистка ферментов и методы исследования их каталитических свойств - Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2008. – 36 с.
5. Епринцев А.Т., Попов В.Н. Ферментативная регуляция метаболизма ди- и трикарбоновых кислот в растениях. Воронеж: ВГУ, 1999. – 192с.
6. Епринцев А.Т., Попов В.Н., Шевченко М.Ю. Глиоксилатный цикл: универсальный механизм адаптации? М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. – 228с.
7. Епринцев А.Т., Семёнова Е.В., Попов В.Н. Индукция аконитатгидратазы в гепатоцитах голодающих крыс // Биохимия. – 2002. – Т.67, №7. – С. 956-966.
8. Землянухин А.А., Землянухин Л.А. Большой практикум по физиологии и биохимии растений // ВГУ.–Воронеж, 1996.–С.38-39, 67-68, 87-89.
9. Courtois-Verniquet F., Douce R. Lack of aconitase in glyoxysomes and peroxisomes // Biochem. J. – 1993. - № 294. – P. 103-107.
10. Popov V.N., Igamberdiev A.U., Schnarrenberger C. Induction of glyoxylate cycle enzymes in rat liver upon food starvation // FEBS Lett. – 1996. – Vol. 390. – P. 258-260.

Альнассер Амин – аспирант, кафедра биохимии и физиологии клетки, Воронежский государственный университет, Воронеж

Зайчикова Марина Викторовна – аспирант, кафедра биохимии и физиологии клетки, Воронежский государственный университет, Воронеж

Стольников Юлия Александровна – студент, кафедра биохимии и физиологии клетки, Воронежский государственный университет, Воронеж

Епринцев Александр Трофимович – д.б.н., кафедра биохимии и физиологии клетки, Воронежский государственный университет, Воронеж

Alnasser Amin – graduate student, Department of Biochemistry and Cell Physiology, Voronezh State University, Voronezh

Zajchikova Marina V. - graduate student, Department of Biochemistry and Cell Physiology, Voronezh State University, Voronezh

Stolnikova Julia A. - student, Department of Biochemistry and Cell Physiology, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: marinazajchikova@yandex.ru

Eprintsev Alexander T. – Doctor of Biology, Department of Biochemistry and Cell Physiology, Voronezh State University, Voronezh

УДК 541.183

Геохимические барьеры на основе клиноптилолитсодержащих туфов для решения экологических задач

Никашина В.А., Серова И.Б., Кац Э.М.

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

Тихонов Н.А., Токмачев М.Г

Московский государственный университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Новгородов П.Г.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск

Поступила в редакцию 15.09.2010 г.

Аннотация

Многочисленные техногенные аварии (в том числе и в Якутии, «Кратон»), приведшие к значительному загрязнению окружающей среды радиоактивными продуктами распада, создали серьезную экологическую проблему в мире, которую пытаются решать различными способами, в том числе созданием проницаемых геохимических барьеров. Высокая селективность клиноптилолитсодержащих туфов (КЛТ) к радионуклидам Cs^+ , Sr^{2+} , а также доступность и невысокая стоимость делает целесообразным их использование в указанных целях. Масштабы процессов, протекающих в геохимических барьерах, диктуют необходимость их математического моделирования для прогнозирования конечного результата. В этой связи была изучена ионообменная сорбция Cs^+ и Sr^{2+} на КЛТ Хонгуруу (Якутия) из растворов различной минерализации в равновесных и неравновесных условиях. Получены необходимые базовые равновесные и кинетические характеристики КЛТ, на основе которых разработаны физическая и математическая модели динамического ионообменного процесса с учетом двухстадийной внутридиффузионной кинетики процесса, а также возможных в природных условиях перерывов в фильтровании. Создана компьютерная программа расчета процесса. По разработанной программе рассчитано время защитного действия геохимического барьера из КЛТ в зависимости от условий.

Ключевые слова: окружающая среда, радионуклиды, клиноптилолитсодержащие туфы, геохимические барьеры, равновесные и кинетические характеристики, математическая модель

The anthropogenic accidents in the world (including underground emergency nuclear explosion at the site «Kraton-3» (Yakutiya) resulted in significant environmental pollution by the radionuclides. One of ways to solve this problems is the creation of "permeable reactive barriers" (PRBs). High selectivity of the clinoptilolite-containing tuffs (CLT) towards Sr^{2+} and Cs^+ radionuclides, the availability and reasonable cost make conditional the advisability their use as PRBs. The scales of the ion-exchange processes taking place on geochemical barriers dictate necessity of their mathematical modeling. In this connection Sr^{2+} and Cs^+ ion-exchange sorption on Khonguruu CLT (Yakutiya) from solutions of various mineralization was studied in equilibrium and non-equilibrium conditions. The physical and mathematical models of the dynamic ion-exchange process and also the computer program considering both structural features of CLT (two- stages particle diffusion kinetics) and possible periodic interruptions of the process were developed. It was calculated the breakthrough time of CLT as a geochemical barrier.

Key words: environment, radionuclides, clinoptilolite-containing tuffs, geochemical barriers, equilibrium and kinetic characteristics, mathematical model

Введение

В связи с нарастающей опасностью крупномасштабных техногенных загрязнений окружающей среды, в том числе, поверхностных и грунтовых природных вод, в последние годы в ряде стран начаты разработки новой технологии - создания искусственных геохимических барьеров (в иностранной литературе - "permeable reactive barriers") [1-5]. Искусственные геохимические барьеры – это специально созданные участки, окружающие либо масштабный источник загрязнения, либо охраняемый природный объект, в которых происходит резкое уменьшение интенсивности миграции токсичных или радиоактивных компонентов. При этом, такие барьеры остаются проницаемыми для воды и ее природных

компонентов, т.е. в них искусственным образом воспроизводятся или дополняются природные защитные процессы.

Отличительными особенностями геохимических барьеров являются: а) возможность реализации крупномасштабных процессов, б) отсутствие необходимости в специальном оборудовании, например, перекачивающих устройств, с) отсутствие необходимости постоянного обслуживания.

Главным условием, обеспечивающим возможность создания искусственных геохимических барьеров, является наличие широкодоступных и дешевых фильтрующих сорбционных материалов, обладающих двумя основными свойствами: а) высокой селективностью к удаляемым токсичным компонентам; б) отсутствием загрязняющего эффекта у самого материала.

В литературе описаны различные типы реактивных материалов, используемых в барьерах, в том числе природные и модифицированные цеолиты для удаления загрязнителей различной природы [5-6].

Геохимические барьеры в России - это прежде всего противомиграционные и противofiltrационные барьеры. Проницаемые геохимические барьеры в России только начинают разрабатывать и создавать [7]. Однако большие запасы цеолитсодержащих пород в России, удовлетворительные физико-химические характеристики, низкая себестоимость и нетоксичность делают целесообразным их исследование и применение в качестве сорбентов для проницаемых геохимических барьеров.

Как известно, в 1978 г. в Якутии в технологической скважине объекта «Кратон» был осуществлен подземный ядерный взрыв с целью глубинного сейсмического зондирования земной коры. При взрыве произошел аварийный выброс радиоактивных продуктов. Экологическая ситуация, создавшаяся в Якутии, существует во многих регионах мира. Все это обязывает рассмотреть конкретные пути решения этой проблемы с использованием клиноптилолитсодержащего туфа (КЛТ) в качестве проницаемого геохимического барьера более широко.

Процессы ионообменной сорбции стронция и цезия на КЛТ различных месторождений хорошо изучены. Показано, что в зависимости от месторождения (условий образования КЛТ в природе), его содержания в породе и сопутствующих примесей, состава исследуемых растворов (природной воды), ионообменные характеристики КЛТ могут заметно различаться. Поэтому в каждом случае при использовании природного КЛТ конкретного месторождения необходимо его предварительное исследование на исходном растворе известного состава с целью получения основных характеристик КЛТ- равновесных и кинетических.

Масштабы процессов, протекающих на геохимических барьерах, диктуют необходимость их математического моделирования для прогнозирования конечного результата. Как известно, отличительной особенностью ионного обмена на КЛТ, наиболее заметной в разбавленных растворах, является существование 2-х внутридиффузионных кинетических стадий, многократно отмеченное различными исследователями [8-12]. Эта особенность природных КЛТ напрямую связана с особенностями их структуры. Известны работы по моделированию динамических ионообменных процессов на природных КЛТ [12]. Однако в этих работах была использована более простая модель и получены лишь эффективные равновесные и кинетические коэффициенты. В природных условиях при малых скоростях фильтрации почвенного раствора или при полном прекращении фильтрации (погодные, сезонные причины) время контакта раствора и сорбента заметно увеличивается и 2-я наиболее медленная внутридиффузионная кинетическая стадия начинает играть существенную роль. Однако математическая модель динамики

сорбции, учитывающая эти кинетические особенности и описывающая ионообменный процесс на КЛТ из разбавленных растворов в условиях прерывания фильтрации, а затем ее возобновления, пока реально не существует.

Цель исследования: изучить равновесные и кинетические свойства КЛТ месторождения Хонгуруу. На основе полученных данных создать математическую модель, учитывающую особенности динамического ионообменного процесса в условиях его периодического прерывания и последующего возобновления, и осуществить математическое моделирование динамического ионообменного процесса и его прогноз для различных условий реализации.

Эксперимент

Для решения поставленной задачи использовали КЛТ месторождения Хонгуруу, Якутия, с размером зерен $-0,6+0,2$ мм и $-1,4+1,2$ мм. Химический состав КЛТ был определен методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии (PW-1600 system, Rh-anode, 50 kV, 40 μ A). Фазовый состав – методом порошковой диффрактометрии на приборе “Dron -4” (CoK α излучение). По этим данным среднее содержание КЛТ в туфе составляло 83- 91 % в зависимости от фракционного состава. Примеси – кварц, глина, фельдшпат. Химический состав КЛТ Хонгуруу, (%): SiO₂-67.27; Al₂O₃ -10.69; TiO₂ -0.18; Fe₂O₃ -0.90; MnO- 0.006; MgO -0.95; CaO - 0.99; Na₂O – 3.98; K₂O – 0.91; потери при прокаливании (ППП) – 13.57; сумма – 99.44;

Для исследования сорбции радионуклидов Sr²⁺ и Cs⁺ на КЛТ Хонгуруу с учетом реальной ситуации в Якутии были выбраны 4 состава вод, характерных для поверхностных и подземных вод Якутии, расположенных в непосредственной близости от места аварии:

- Вода р. Марха, мгэкв/л: 2, 0 Ca²⁺ + 1,0 Mg²⁺ pH=5,85 (Σ Co=0,003 н, раствор 1),
- ручей Безымянный, мгэкв/л: 2,66 Ca²⁺ + 2,19 Mg²⁺ (Σ Co=0,0049 н, раствор 2),
- скважина №8, мгэкв/л: 0,8Ca²⁺ + 0,6Mg²⁺ + 6,0 Na⁺ + 0,1 K⁺ (Σ Co=0.0087 н, раствор 3),
- трубка Айхал, мгэкв/л: 13,0 Ca²⁺ + 9,6 Mg²⁺ + 860,0 Na⁺ + 0,72 K⁺ (Σ Co=0,88 н, раствор 4). К каждому из этих растворов были добавлены Sr²⁺ и Cs⁺ в таких количествах, чтобы их концентрация в указанных растворах составляла 6-20 мг/л и 10-30 мг/л соответственно.

- *Определение полной катионообменной емкости (ПКОЕ).* ПКОЕ КЛТ определяли по методике, описанной в [13].

- *Определение равновесных характеристик.* По известным методикам [14] из растворов вышеуказанного состава были получены изотермы обмена Cs⁺ и Sr²⁺ на КЛТ Хонгуруу и рассчитаны их коэффициенты распределения. Результаты исследования приведены на рис. 1 и 2.

- *Определение кинетических характеристик.* Для оценки кинетических характеристик динамического ионообменного процесса получена серия выходных кривых Sr²⁺ на КЛТ в зависимости от скорости фильтрования, зернения, высоты слоя сорбента, а также перерывов в фильтрации, различных по длительности (от дней до нескольких месяцев) по методикам, описанным в [14]. Эти экспериментальные данные (некоторые из них представлены на рис. 3-7) и послужили основой физической и математической модели, описывающей динамику сорбции Sr²⁺ на КЛТ с учетом двух внутридиффузионных кинетических стадий и возможных перерывов.

Для определения концентрации Cs^+ и Sr^{2+} в растворах использовали атомно-абсорбционную спектроскопию.

Результаты и обсуждение

- равновесные характеристики

ПКОЕ Хонгуруу составила 1,87 мгэкв/г. На рис.1 и 2 представлены изотермы сорбции Cs^+ и Sr^{2+} из вод различного состава на природной форме КЛТ Хонгуруу. Как видно из рис 1и 2, коэффициент распределения Cs^+ ($K_{d\text{Cs}}$) из раствора 1 составляет на линейном участке $5,5 \cdot 10^4$ [мл/г], а $K_{d\text{Sr}}$ - $1,7 \cdot 10^4$ [мл/г]. Из р-ра 2 - $K_{d\text{Cs}}$ - $2 \cdot 10^4$ [мл/г]; $K_{d\text{Sr}}$ - $7,2 \cdot 10^3$ [мл/г]. Из раствора 3 - $K_{d\text{Cs}}$ = $1,3 \cdot 10^4$ [мл/г], $K_{d\text{Sr}}$ = $1,3 \cdot 10^4$ [мл/г]. Из рассола трубки Айхал (раствор 4) Sr^{2+} на КЛТ не сорбируется, $K_{d\text{Cs}}$ составляет 270 [мл/г]. Таким образом, как и на других изученных КЛТ в паре Cs^+ и Sr^{2+} стронций является наименее сорбируемым ионом. Поэтому дальнейшие исследования по динамике сорбции проводили на растворе 1 по менее сорбируемому иону стронция.

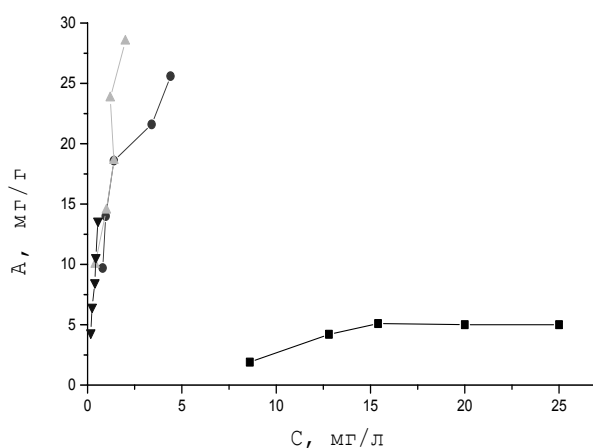


Рис.1. Изотермы сорбции Cs^+ на КЛТ Хонгуруу из растворов различного состава. - ∇ - ∇ - р.Марха. $\blacksquare$ - $\blacksquare$ -рассол трубки Айхал. - $\blacklozenge$ - $\blacklozenge$ - скважина № 8. $\blacktriangle$ - $\blacktriangle$ - ручей Безымянный

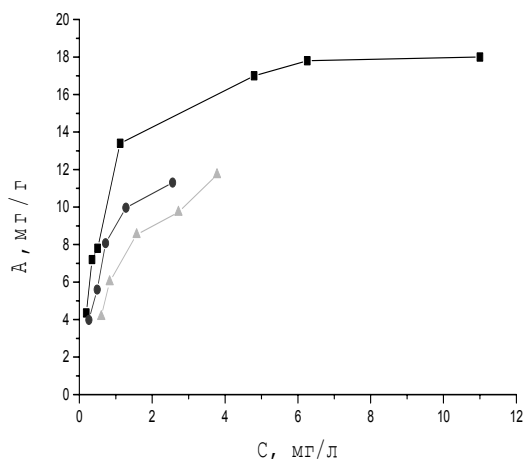


Рис.2. Изотермы сорбции Sr^{2+} на КЛТ Хонгуруу из растворов различного состава. - $\blacksquare$ - $\blacksquare$ - р. Марха. - $\blacktriangle$ - $\blacktriangle$ - ручей Безымянный. - $\blacklozenge$ - $\blacklozenge$ - скважина № 8. Из рассола трубки Айхал стронций не сорбируется

- динамика сорбции ионов стронция на природном КЛТ Хонгуруу из раствора 1.

На рис.3-7 представлены некоторые из выходных кривых, полученные в зависимости от условий эксперимента: скорости фильтрования, зернения сорбента, массы сорбента, перерывов в фильтровании и т.д.

- создание математической модели и программы расчета ионообменного процесса на КЛТ с учетом его реализации в природных условиях в качестве геохимического барьера.

Основой физической и математической моделей процесса служили полученные нами многочисленные экспериментальные данные (изотермы обмена и выходных кривые), для различных составов вод, режимов фильтрования, зернений

и загрузки сорбента которые затем были использованы для определения основных коэффициентов динамики сорбции ионов и создания программы расчета.

– физическая модель ионного обмена в зерне КЛТ.

Для учета 2-х внутридиффузионных кинетических стадий, имеющих место при реализации ионного обмена на КЛТ, гранулу сорбента с учетом его структурных особенностей условно представляем состоящей из мезопор (доля объема 0,3) и микропор (доля объема 0,7). Процесс проникновения вещества в мезопоры (1-ая внутридиффузионная кинетическая стадия) описывается коэффициентом внутренней диффузии D , см²/сек. Диффузия в микропоры (2-я внутридиффузионная кинетическая стадия) описывается внутридиффузионным коэффициентом γ , 1/сек. Если процесс фильтрования раствора через сорбент прекратить (т.е. скорость прохождения потока раствора через сорбент положить равной нулю), то произойдет распределение концентрации целевого компонента по всему объему сорбента. При этом, значительная часть вещества из мезопор переходит в микропоры. Таким образом, если запустить процесс повторно после остановки, то на первых порах снова определяющей станет 1-ая кинетическая стадия, т.е. внутридиффузионный процесс в мезопорах цеолита. Такое представление о структуре зерна сорбента позволяет на качественном и количественном уровне описать имеющиеся эксперименты.

Математическая модель динамического сорбционного процесса описывается следующей системой уравнений (1)-(4):

$$\varepsilon \frac{\partial c}{\partial t} + v \frac{\partial c}{\partial x} = \beta \cdot (\phi(\bar{a}) - c) \quad \text{уравнение баланса} \quad (1)$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D \cdot \Delta a + \frac{\gamma}{F_a} \cdot (b - a) \quad \text{уравнение кинетики в мезопоры сорбента}^*) \quad (2)$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = \frac{\gamma}{F_b} \cdot (a - b) \quad \text{уравнение кинетики в микропоры сорбента} \quad (3)$$

$$\bar{c} = \phi(\bar{a}) = \frac{\bar{a}}{K \cdot (a_{\Sigma} - \bar{a})} \quad \text{уравнение изотермы} \quad (4)$$

Граничные условия для зерна сорбента:

$$\beta \cdot (c - \phi(\bar{a})) = 3 \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \frac{D}{R} \cdot \frac{\partial \bar{a}}{\partial r} \quad \text{при } r=R \quad (5)$$

$$\frac{\partial a}{\partial r} = \frac{\partial b}{\partial r} = 0 \quad \text{при } r=0$$

Начальные и граничные условия для колонны с сорбентом:

$$c_i(0, t) = c_{oi}; \quad a_i(x, 0) = 0 \quad (6)$$

$$a=b=c=0 \quad \text{при } t=0, \quad c=c_0, \quad x=0 \quad (7)$$

Внешнедиффузионный коэффициент β_{Sr} определяли по формуле:

$$\beta = 4.86 \cdot 10^{-4} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right)^{1.53} \frac{1}{\left(\frac{v_1}{\lambda_1} + \frac{v_2}{\lambda_2} \right)^{2/3}} \frac{V^{0.47}}{d^{1.53}} \quad (8)$$

где $*) \Delta = \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{\partial}{\partial R}$ оператор Лапласа; λ - коэффициент электропроводности обмениваемого иона, см²/ом; v - заряд обмениваемого иона; ε – порозность сорбента;

V – линейная скорость раствора в колонне, см/сек; β – внешнедиффузионный кинетический коэффициент исследуемого иона, характеризующий диффузию иона к поверхности сорбента, 1/сек; a – концентрация исследуемого иона в мезопорах сорбента, мг/см³; $\bar{a}$ – концентрация исследуемого иона на поверхности зерна, мг/см³; a_{Σ} – равновесная обменная емкость сорбента по исследуемому иону, мг/см³; b – концентрация исследуемого иона в микропорах сорбента, мг/см³; c – концентрация исследуемого иона в колонне, мг/л; d – диаметр зерна сорбента, см; $d=2R$; R – радиус зерна сорбента, см; D – коэффициент диффузии исследуемого иона в мезопорах сорбента, см²/сек; e_p – доля мезопор в грануле сорбента;

$$F_a = (1 - \varepsilon) \cdot e_p - \text{доля мезопор в общем объеме сорбента в колонне};$$

$F_b = (1 - \varepsilon) \cdot (1 - e_p)$ – доля микропор сорбента в общем объеме сорбента в колонне;

K – коэффициент равновесия в изотерме Ленгмюра, см³/мг; t – время, сек;

Экспериментально определенная порозность (ε) КЛТ Хонгуруу фракции - 0,6+0,3 мм составляла 0,4; -1,4+1,0 мм -0,45[14].

Экспериментальные выходные кривые и расчетные, полученные с помощью подобранных коэффициентов и созданной программы, представлены на рис.3- 7.

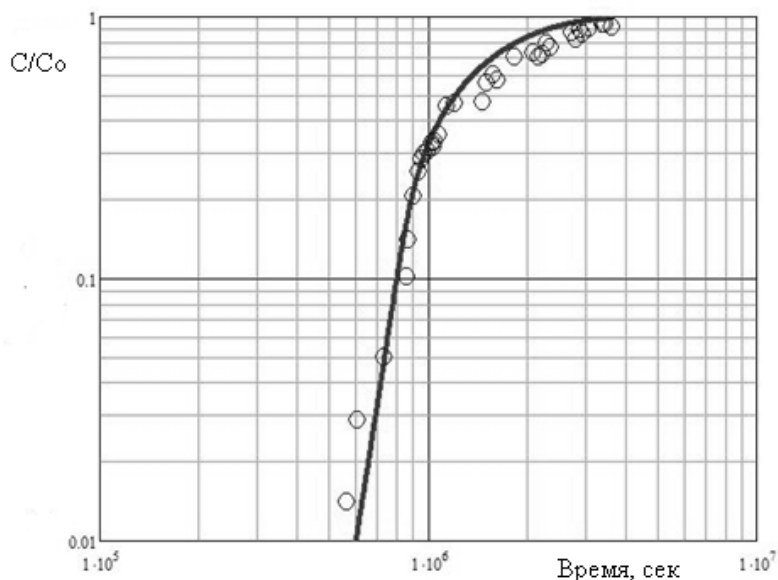


Рис. 3. Расчетная (—) и экспериментальная (○-○) выходные кривые Sr^{2+} на КЛТ Хогуруу из р. Марха при непрерывном фильтровании. Масса сорбента 10 г; $h=5$ см; $S=2,23$ см²; $V=0,0037$ см/сек; зернение 1,0-1,4 мм

Как видно из представленных экспериментальных результатов, имеет место удовлетворительное соответствие расчета и эксперимента для самых различных условий ионообменного процесса, в том числе и с перерывами. Удовлетворительное соответствие расчета и эксперимента достигнуто 1) при использовании изотермы Ленгмюра для описания равновесного процесса на КЛТ во всем интервале исследованных концентраций, в том числе и в линейной области 2) рассчитанные из всех рассмотренных экспериментальных выходных кривых кинетические внутридиффузионные коэффициенты стронция составляли в среднем - $D=1-2 \cdot 10^{-10}$ см²/сек (мезопоры), $\gamma=10^{-9}$ 1/сек (микропоры). Их малые колебания свидетельствуют об адекватности выбранной модели рассматриваемому процессу. Именно эти

характеристики процесса и были использованы ниже при расчете времени защитного действия барьера.

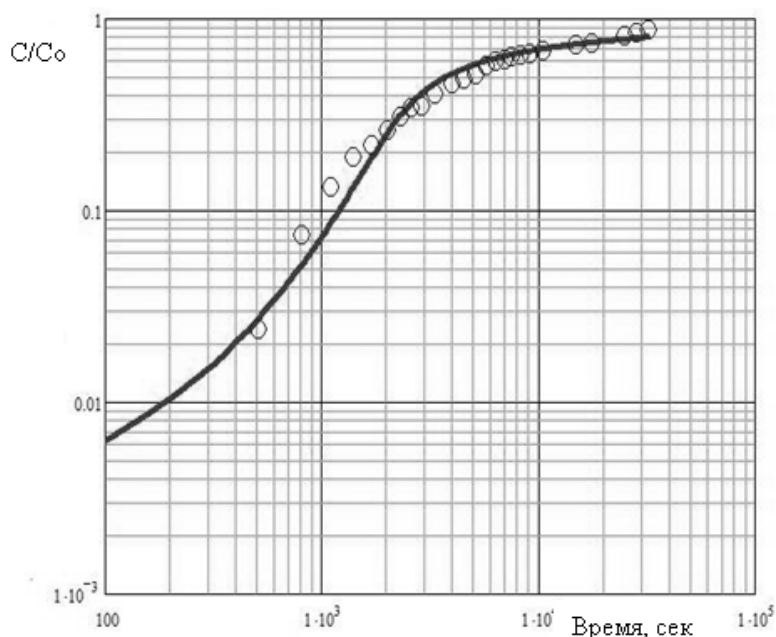


Рис. 4. Расчетная (—) и экспериментальная (○-○) выходные кривые Sr^{2+} на КЛТ Хогуруу из р. Марха при непрерывном фильтровании. $M=2$ г; $V=0,106$ см/сек; $h=3,36$ см; зернение - 0,3-0,6 мм

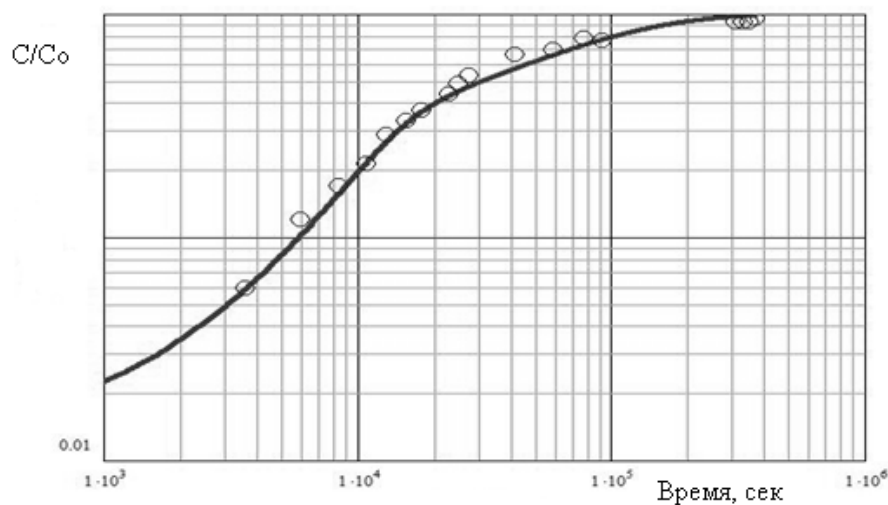


Рис. 5. Расчетные (—) и экспериментальные (○-○) выходные кривые Sr^{2+} из р.Марха на КЛТ Хонгуруу, зернение 0,3-0,6 мм. $M=1$ г, $S=0,7$ см², $h=1,68$ см, $V=0,021$ см/сек (эксперимент без перерывов)

Созданная программа расчета ионообменного процесса на КЛТ позволила определить время защитного действия геохимического барьера по ионам Cs, Sr в зависимости от различных условий (скорости фильтрования, зернения сорбента, ширины барьера и др.), в том числе и перерывов в фильтровании.

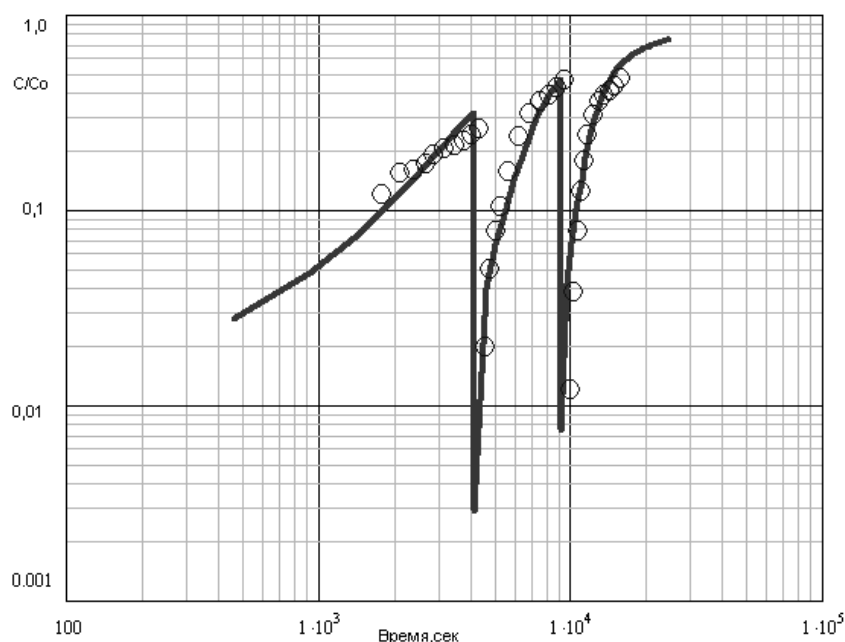


Рис. 6 Экспериментальные (○-○) и расчетные (—) выходные кривые Sr^{2+} из р. Марха на КЛТ Хонгуруу с двумя последовательными перерывами - 11 дней и 9 дней. $\text{Co}_{\text{Sr}}=7,75$ мг/л

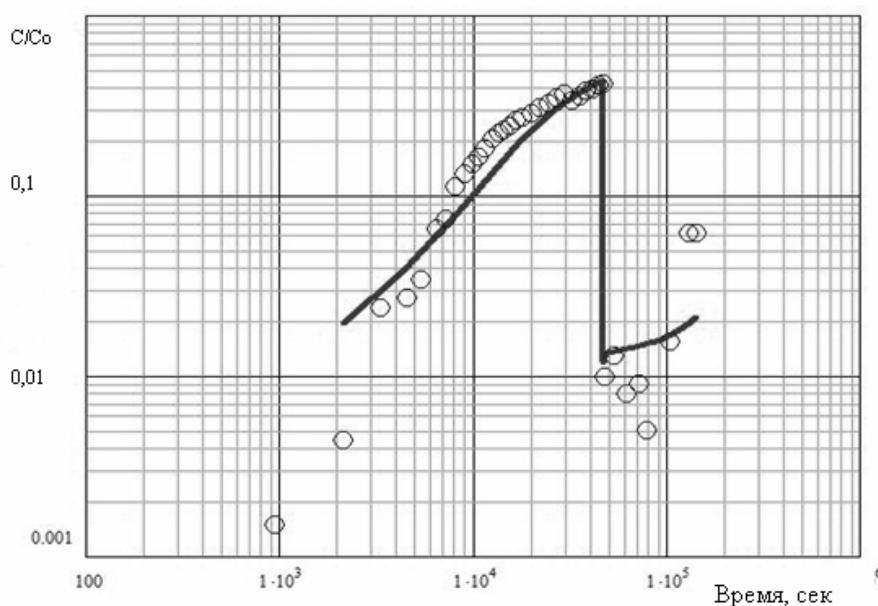


Рис. 7. Расчетные (—) и экспериментальные (○-○) выходные кривые Sr^{2+} из р. Марха на КЛТ Хонгуруу. $\text{Co}_{\text{Sr}}=9,99$ мг/л; $h=4,1$ см; $S=2,77$ см². $M=10$ г. $V=6,5$ мл/мин= $0,039$ см/сек. Перерыв в фильтровании составлял 50 дней

Как видно из таблицы, при среднем зернении цеолита 1,0 мм барьер в зависимости от скорости фильтрования работает до проскока $C/\text{Co}=0,2$ от 62 суток (при скорости фильтрования $V=0,2$ см/сек) до 58 лет ($V=0,002$ см/сек), а при среднем зернении 5 мм- от 10 суток ($V=0,2$ см/сек) до 55 лет ($V=0,002$ см/сек). Если в процессе фильтрации имеет место прерывание (3 мес.), то при возобновлении процесса происходит улучшение качества очистки воды, но в течение более короткого времени. После повторной остановки процесса сроком на 9 мес. (при

достижении $C/C_0=0,2$) при возобновлении фильтрации степень очистки также улучшается, но, как видно из таблицы, время улучшения качества воды еще меньше.

Таблица 1. Время защитного действия геохимического барьера на основе КЛТ Хонгуруу в зависимости от скорости фильтрования раствора, размера зерен КЛТ ($d, \text{мм}$) и перерывов в фильтрации, рассчитанное по разработанной программе в соответствии с выбранной моделью. *Проскоковая концентрация Sr^{2+} перед прерыванием фильтрации $C/C_0=0,2$; ширина барьера $L=2\text{ м}$*

$d, \text{мм}$	Скорость фильтрования, см/сек								
	Непрерывное фильтрование			После перерыва, 3 месяца			После перерыва, 9 месяцев		
	0.002	0.02	0.2	0.002	0.02	0.2	0.002	0.02	0.2
1 мм	58 лет	3,2 года	62 дня	1-2 дня	83 дня	4 дня	1-2 дня	170 дней	13 дней
5 мм	55 лет	2,3 года	10 дней	немного	110 дней	6 дней	немного	190 дней	7 дней

Заключение

1. Изучена сорбция Sr^{2+} и Cs^+ на КЛТ Хонгуруу из растворов различной минерализации в равновесных и неравновесных условиях. Определены коэффициенты распределения Sr^{2+} и Cs^+ . Показано, что Sr^{2+} - менее сорбируемый ион и при общей минерализации 0,88 н (трубка Айхал) сорбция стронция на КЛТ не происходит.

2. Получены серия выходных кривых стронция на КЛТ Хонгуруу в зависимости от зернения и количества сорбента, скорости фильтрования, состава исследуемого раствора, прерывания динамического процесса с последующим его возобновлением и пр. как основа для создания математической модели, описывающей исследуемый процесс.

3. Созданы математическая модель, учитывающая структурные особенности КЛТ- 2-х стадийную внутридиффузионную кинетику. Для этой модели разработана программа расчета динамики сорбции стронция на КЛТ с учетом периодического прерывания процесса.

4. Показано удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных, свидетельствующее о возможности использования модели и программы расчета работы КЛТ в качестве геохимического барьера.

5. С использованием созданной программы и полученных равновесных и кинетических характеристик процесса сорбции Sr^{2+} рассчитано время защитного действия барьера длиной 2 м в зависимости от зернения КЛТ, скорости фильтрования, прерывания процесса на различное время.

Список литературы

1. USEPA, Permeable reactive barriers technologies for contaminant remediation, 1998. U.S. Environmental Protection Agency, 600R98125.
2. Fuhrmann M., Aloysius D. & Zhou H. Permeable subsurface sorbent barrier for ^{90}Sr : Laboratory studies of natural and synthetic materials. // Waste Management. 1995. V. 15, 7, P.85-493

3. Park J., Lee S., Lee J. & Lee C. Lab scale experiments for permeable reactive barriers against contaminated groundwater with ammonium and heavy metals using clinoptilolite (01-29B) *Journal of Hazardous Materials*. 2002. V. 95, P.1-2, 65-79.
4. Rabideau A.J., Van Benschoten J., Patel A. & Bandilla K. Performance assess of zeolite treatment wall for removing Sr-90 from groundwater // *J. of Contaminant Hydrology* . 2005. V. 79, P.1-2, 1-24.
5. Bowman, R.S. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation.// *Microporous Mesoporous Mat.* 2003.V. 61 P.43-56.
6. Sullivan, E.J., R.S. Bowman, and I.A. Legiec. Sorption of arsenate from soil-washing leachate by surfactant-modified zeolite.//2003. *J. Environ. Qual.* V. 32. P. 2387-2391
7. Сепгеев В.И., Степанова Н.Ю. // *Наукоемкие технологии*. 2005. N 1. С.57-64
8. Brown L.M., Sherry H.S., Krambek F.J. Mechanism and kinetics of Isotopic Exchange in Zeolites. Theory.// *J. Phys. Chem.* 1971. V.75, N 25 . P.3846-3855.
9. Thompson P.W., Tassopoulos M.A. Phenomena logical interpretation of two-step uptake behaviour by zeolites. // *Zeolites*. 1986. V.6. N 1. P.12-20.
10. Nikashina, V. A. and Zaitseva, E. V. 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, 1991, 169-170.
11. Беркович С.Е. , Никашина В.А. Особенности ионного обмена стронция на различных катионных формах природного клиноптилолита. // *Неорганические материалы*. 1990. Т. 25. В.5. С.1035-1037.
12. Веницианов Е.В. Метод лимитирующей стадии в динамике сорбционных процессов. Сообщение 3. Динамика сорбции при внутридиффузионной кинетике в сорбенте с бидисперсной структурой. // *Изв. АН СССР. сер. хим.* 1980 . №9. С. 1981 - 1984.
13. Инструкция №24 Определение катионообменной емкости цеолитсодержащей породы по поглощенному аммонию // *Российский комитет геологии*. 1993.Новосибирск, 18 с.
14. Никашина В.А, Галкина Н.К., Сенявин М.М. Расчет сорбции металлов ионообменными фильтрами // *Российский Институт Научной и Технической Информации*, Москва, 1977. №.3668, 44 с.

Никашина Валентина Алексеевна – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Серова Инна Борисовна – научный сотрудник лаб. сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Кац Эсфирь Моисеевна – научный сотрудник лаб. сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Тихонов Николай Андреевич – д.физ.-мат.н., Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, физический ф-т, Москва

Токмачев Михаил Геннадьевич – к.физ.-мат.наук, Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, физический ф-т, Москва

Nikashina Valentina A. – PhD., senior researcher, Laboratory of sorption methods, GEOKHI RAS, Moscow, e-mail: nikashina@geokhi.ru

Serova Inna B. – scientific associate, Laboratory of sorption methods, GEOKHI RAS, Moscow

Katz Esfir M. – scientific associate, Laboratory of sorption methods, GEOKHI RAS, Moscow

Tikhonov Nikolaj A. – Dr. Sci. M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow

Tokmachev Mikhail G. – PhD , M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, Moscow