



УДК 66.081, 51-7

Применение модели реактора идеального вытеснения для описания сорбционных свойств верхового торфа в динамических условиях

Кузнецова И.А.¹, Статкус М.А.², Цизин Г.И.²,
Ларионов Н.С.¹, Боголицын К.Г.^{1,3}

¹ФГБУН ФИЦКИА РАН, институт экологических проблем Севера, Архангельск

²МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

³САФУ им. М.В. Ломоносова, Институт естественных наук и технологий, Архангельск

Поступила в редакцию 5.03.2017 г.

Аккумулятивная функция болот тесно связана со способностью торфа накапливать поступающие извне элементы. В связи с тем, что для болот является характерным преобладание поверхностного стока, корректное описание сорбционных свойств верхних слоев торфяной залежи открывает возможности для прогнозирования процессов переноса тяжелых металлов. В настоящей статье предложено применение модели реактора идеального вытеснения для описания процесса динамической сорбции верховым торфом ионов тяжелых металлов (на примере свинца (Pb) и кадмия (Cd)). Объектом исследования выбран верховой торф низкой степени разложения, отобранный на Иласском болотном массиве (Россия, Архангельская область) с глубины 0-20 см (фракция 0.1-0.25 мм). Параметры сорбционной системы определяли методом нелинейной регрессии численного решения модели реактора идеального вытеснения. Полученные коэффициенты распределения и массопереноса, позволяют прогнозировать процесс связывания ионов тяжелых металлов в динамических условиях.

Ключевые слова: сорбция, тяжелые металлы, модель реактора идеального вытеснения, верховой торф

Binding properties of the oligotrophic peat under dynamic sorption: plug-flow reactor model validity

Kuznetsova I.A.¹, Statkus M.A.², Tsysin G.I.²,
Larionov N.S.¹, Bogolitsyn K.G.^{1,3}

¹FCIARctic, Institute of Environmental Problems of the North, Arkhangelsk

²Lomonosov Moscow State University, Chemical faculty, Moscow

³Northen (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Institute of Natural Sciences and Technologies, Arkhangelsk

Accumulation within the swamps takes place due to the peat ability to bind incoming elements. Being the major part of the flow into the swamps, surface flow necessitates the correct description of the upper layers of the peat deposits. The description itself helps to forecast the migration of the heavy metals. Horizontal flow of the groundwater through the peat layer may be described as the movement of the mobile phase (groundwater) through the stationary one (peat layer). Such an approach helps to describe dynamic equilibrium mathematically. Authors propose to apply plug-flow reactor model to describe the dynamic sorption of heavy metals by the oligotrophic peat (by the example of lead (Pb) and cadmium (Cd)). The tested sample is least decomposed oligotrophic peat, sampled at Ilass swamp (Russia, Arkhangelsk region) at 0-20 cm depth (tested fraction is 0.1-0.25 mm). Sorption system's properties were determined through non-linear regression

of the plug-flow reactor model's numerical solution. Chosen dynamic sorption model considers two processes: convective transfer of the metal ions due to the flow of the liquid through sorbent column and their distribution between two phases (liquid mobile and solid stationary ones). The study of the metal binding under dynamic conditions was performed by placing peat sample into the temperature-controlled column and passing the model solution of lead and cadmium ions (after passing the eluent – distilled water), keeping the flow speed constant. Obtained distribution and mass transfer indices will allow to forecast the binding of heavy metals under dynamic sorption process within isothermic dynamic systems. Being increased, temperature gives a raise to Henry's law constant for both metals, confirming endothermal sorption of the metals by the peat and correlates with the thermodynamic characteristics of the sorption process under static conditions.

Keywords: sorption, heavy metals, plug flow model, oligotrophic peat

Введение

Торфяно-болотные экосистемы являются важным звеном в биогеохимическом круговороте элементов, в том числе тяжелых металлов (далее – ТМ) [1, 2]. Исследователями [3, 4] отмечается характерное накопление ТМ в верхних слоях торфяной залежи, что связано с повышенным загрязнением атмосферы [3, 4] и преобладанием поверхностного стока грунтовых вод в речную сеть [5]. Данный природный процесс можно представить как движение подвижной фазы (грунтовые воды) сквозь неподвижную (торфяная залежь), что позволяет математически описать процесс динамического равновесия между ними.

Существует ряд математических моделей, которые могут быть применены для описания данных процессов [6], и которые являются частным решением уравнения массопереноса с учетом различных факторов. Например, среди них - линейная форма решения уравнения, а также решение уравнения с учетом распределения сорбата между макро- и микропорами с сопротивлением внешнему массопереносу.

В настоящей статье рассмотрено моделирование процесса динамической сорбции ТМ с помощью модели реактора идеального вытеснения на примере ионов свинца (Pb) и кадмия (Cd) верхним слоем торфяной залежи (как наиболее вовлеченном в процессы связывания элементов) в целях прогнозирования их поведения в окружающей среде.

Эксперимент

В качестве объекта исследования использовали репрезентативный образец верховой торфяно-болотной почвы низкой степени разложения, отобранный на Иласском болотном массиве (Россия, Архангельская область) с глубины 0-20 см. Для целей моделирования динамического процесса сорбции использовали фракцию торфа 0.1-0.25 мм.

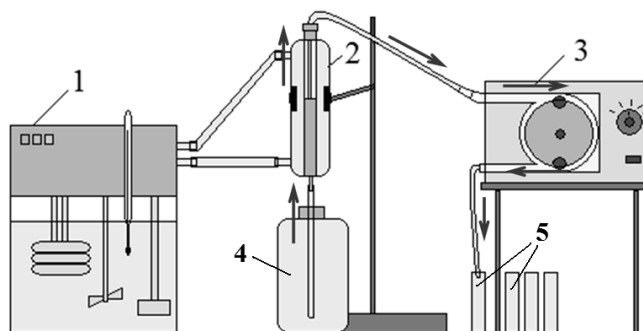


Рис. 1. Схема установки исследования сорбционных свойств торфа в динамических условиях: 1-термостат, 2-термостатируемая колонка, 3-перистальтический насос, 4 – исходный раствор, 5 – пробирки для отбора элюата.

Исследование сорбционных свойств верхового торфа в динамическом режиме осуществляли с помощью термостатируемой колонки (рис. 1), в которую помещали навеску торфа и пропускали элюент – дистиллированную воду, затем раствор ионов свинца или кадмия с соблюдением постоянной скорости пропускания раствора.

В целях имитации повышенного увлажнения (по предварительной оценке влажность торфа в естественном сложении может достигать 3000% и более), воздушно-сухой торф предварительно насыщали дистиллированной водой путем замачивания его на сутки в химическом стакане с регулярным перемешиванием. Максимальной усадки торфа после переноса его в колонку достигали предварительным пропусканием через колонку элюента - дистиллированной воды объемом 1000 см^3 – по направлению снизу вверх. Весь элюат отбрасывали. Высота слоя сорбента составила 40 мм, площадь сечения – 19.6 мм^2 .

В дальнейшем, реверсивное направление движения элюента – раствора ионов ТМ - снизу вверх позволило удалить воздух, который мог попасть в колонку при ее заполнении и из «мертвых» зон при пропускании модельного раствора. К тому же, такой вариант пропускания раствора симулирует естественное поднятие уровня грунтовых вод. Равновесная скорость фильтрации в данных условиях составила $21.3 \pm 0.3 \text{ см}^3/\text{мин}$, внутриводная скорость элюента – $60.4 \pm 0.9 \text{ мм/с}$. Элюат отбирали в пластиковые центрифужные пробирки с крышками и юбкой объемом 50 см^3 . Количественное определение содержания ТМ (аббревиатура не вводилась) в элюате осуществляли методом потенциометрии (с использованием иономера Эксперт-001 (НП «Эко-никс»), селективных электродов ЭЛИС-131Cd, ЭЛИС-131Pb, и электрода сравнения Эср-0101 производства ООО «Измерительная техника»). Эксперимент включал 2 параллельных опыта с последующим расчетом стандартного среднеквадратичного отклонения.

Калибровка ион-селективных электродов осуществлялась перед каждой серией измерений с периодической проверкой ее стабильности. Диапазон концентраций калибровочной кривой составил от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Исходные концентрации ионов составляли 0.5 ммоль/дм^3 , что позволило получить оптимальную скорость насыщения сорбента.

Обсуждение результатов

Наиболее распространенный подход к описанию механизма адсорбции ТМ торфом – сорбционно-ионообменный. Ионный обмен в торфе является обратимым и протекает в эквивалентных количествах. Однако, соли поливалентных ионов металлов при растворении подвергаются гидролизу, степень которого зависит от рН водной среды, молекулы воды образуют вокруг ионов металлов гидратные оболочки. В результате в растворе находятся как свободные катионы, так и сложные гидратированные катионы, образующиеся в результате неполной диссоциации гидролизованных солей, ассоциированные ионы, несущие заряды, неадекватные валентности элемента металла [7, 8].

При моделировании сорбционных процессов в колонках чаще всего используют стехиометрический подход, при котором количество заряженных частиц, связанных ионообменником, будет равно количеству высвободившихся частиц того же заряда.

Предложен широкий круг моделей, описывающих ионный обмен в динамических условиях [9, 10, 11], в то же время, физическая и химическая сорбция не находят в них своего отражения. Как правило, такие модели не учитывают явления физического массопереноса в колонке, что приводит к большой ошибке определения

кинетического параметра системы (в условиях высокой интерстициальной скорости потока и (или) низкой скорости адсорбции, приводящих к значительному снижению в разнице концентраций сорбируемого компонента на входе и выходе колонки).

В динамических условиях, когда адсорбент контактирует с жидкой средой, протекающей через его уплотненный слой, эффективность работы системы будет определять общая динамика системы. В идеальной системе с поршневым потоком (без сопротивления массообмену), изменение концентрации на выходе (так называемый «отклик системы») будет повторять концентрацию на входе с соответствующей задержкой. В реальных условиях отклик на выходе будет размыт в результате осевой дисперсии и сопротивления массопереносу. Измерение времени задержки позволяет получить информацию об адсорбционном равновесии, а измерение дисперсии отклика – о кинетике сорбции и степени продольной дисперсии в колонке. Для извлечения этой информации необходимо, чтобы экспериментальный отклик был согласован с теоретической кривой, рассчитанной по подходящей данной системе модели [6].

Уравнение массового баланса для элемента адсорбционной колонки и для частицы адсорбента является основой для построения математической модели, описывающей динамику системы. На рис. 2 рассмотрен элемент изотермической адсорбционной колонки с однонаправленным потоком жидкости, содержащей $c(z,t)$ адсорбата.

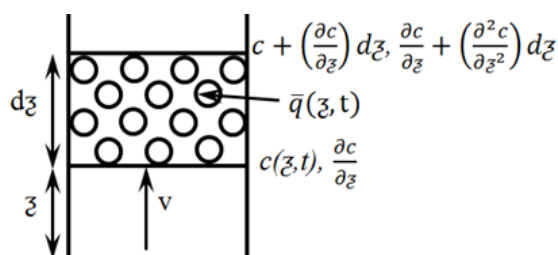


Рис. 2. Элемент колонки

При условии поршневого потока с продольной дисперсией дифференциальный баланс массы может быть представлен следующим равенством:

$$-D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{\partial(v \cdot c)}{\partial z} + \frac{\partial c}{\partial t} + \left(\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \right) \cdot \frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = 0 \quad (1)$$

где \bar{q} – концентрация сорбата в фазе сорбента, г/см³; D_L – коэффициент продольной дисперсии; z – расстояние от входа в колонку; ε – порозность слоя адсорбента; c – концентрация сорбата в жидкой фазе, г/см³; v – внутривязовая скорость жидкости; t – время, с.

Модель динамики сорбции учитывает два процесса: конвективный перенос ионов металлов с потоком жидкости через колонку с сорбентом и распределение ионов металлов между двумя фазами (подвижной жидкой и неподвижной твердой) и может быть описана уравнением модели реактора идеального вытеснения (перемешивание отсутствует) [12-15].

При использовании данной модели приняты следующие допущения:

1. Коэффициент продольной дисперсии (D_L) равен нулю (т.е. при конвективном переносе вещества в растворе не происходит продольного размывания).
2. Распределение между двумя фазами описывается линейной изотермой сорбции:

$$K = \frac{q^*}{c^*} \quad (2)$$

где q – концентрация микрокомпонента в неподвижной фазе, г/см³; K – константа Генри, см³/см³.

3. Скорость массопереноса ($\frac{\partial \bar{q}}{\partial t}$) прямо пропорциональна разности между равновесной (q^*) и текущей (q) концентрациями в неподвижной фазе и связана с изменением концентрации сорбента в жидкой фазе следующим соотношением:

$$\frac{\partial \bar{q}}{\partial t} = k \cdot K \cdot (c - c^*) \quad (3)$$

где k – коэффициент внешнедиффузионного переноса, с⁻¹; c , c^* – концентрация сорбата в жидкой фазе и равновесная концентрация.

В целях учета зависимости скорости адсорбции от линейного параметра и времени учитываются безразмерные параметры системы:

$$\tau = k \cdot \left(t - \frac{z}{v} \right) \quad (4)$$

$$\xi = \frac{k \cdot K}{v} z \cdot \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \right) \quad (5)$$

где ξ – безразмерная длина колонки; τ – безразмерное время.

Решением уравнения материального баланса (1) с принятыми допущениями является интеграл с переменным верхним пределом от функции, не интегрируемой в квадратурах:

$$\frac{c}{c_0} = e^{-\xi} \cdot \int_0^{\tau} e^{-u} \cdot I_0(2 \cdot \sqrt{\xi \cdot u}) du + e^{-(\tau+\xi)} \cdot I_0(2 \cdot \sqrt{\tau \cdot \xi}) \quad (6)$$

где c_0 – концентрация сорбата на входе в проточный реактор; I_0 – нулевая функция Бесселя от мнимого аргумента. Впервые эта формула была использована для подобных расчетов в работах советских ученых [16, 17]. Расчеты по уравнению (6) проводили с помощью процедуры численного интегрирования NIntegrate программного пакета Wolfram Mathematica 8.

Расчет параметров системы проводился с учетом следующих показателей: объемной скорости пропускания раствора, см³/с; геометрического объема части колонки, наполненной сорбентом, см³; т.н. «порозности» – т.е. доли объема колонки, не занятой сорбентом. Скорость и геометрический объем брали из условий эксперимента. Поскольку порозность торфа в естественном сложении сильно варьируется, порозность задали равной 0.3 – для порошков нерегулярной формы, насыпанных без специальной «утрамбовки» [18]. Изменение порозности влияет на эффективную величину коэффициента распределения.

При построении динамической выходной кривой по оси ординат откладывали безразмерную концентрацию микрокомпонента (т.е. нормировали на входную концентрацию), а по оси абсцисс – время в секундах, так, чтобы кривая имела S-образный вид.

Исходя из представленных на рис. 3 теоретически рассчитанных кривых динамической сорбции можно сделать вывод, что данная теория удовлетворительно описывает экспериментально полученные данные.

Параметры сорбционной системы определяли методом нелинейной регрессии численного решения модели, подробно описанной в [6], относительно экспериментальной динамической выходной кривой (таблица 1).

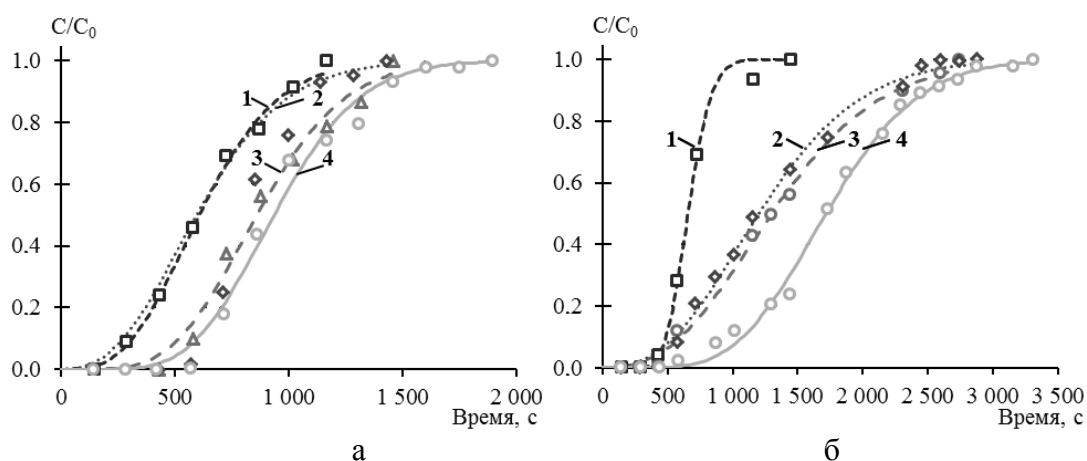


Рис. 3. Экспериментальная (маркеры) и теоретическая (кривые) зависимости отношения содержания ионов (а) Pb^{2+} и (б) Cd^{2+} в элюате к исходному от времени работы колонки при температурах: 1 – 283 К, 2 – 293 К, 3 – 303 К, 4 – 313 К.

Таблица 1. Параметры сорбционных систем

Температура, К	Pb^{2+}		Cd^{2+}	
	К, cm^3/cm^3	k, 1/c	К, cm^3/cm^3	k, 1/c
283	18.0	0.018	18.8	0.065
293	25.1	0.019	39.0	0.006
303	23.7	0.047	36.1	0.007
313	27.1	0.022	49.8	0.011

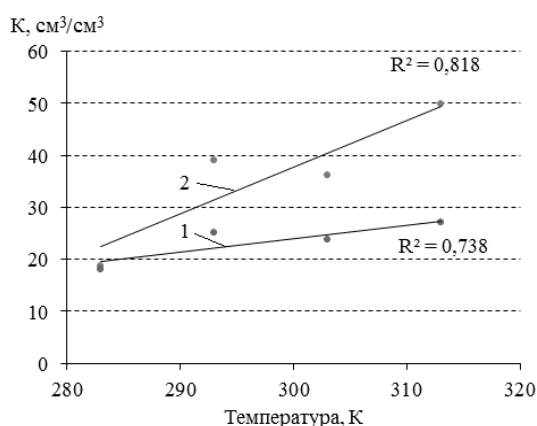


Рис. 4. Зависимость константы Генри от температуры: 1 – Pb^{2+} , 2 – Cd^{2+} .

С ростом температуры наблюдается увеличение константы Генри для обоих металлов (рис. 4), что свидетельствует об эндотермическом характере сорбции металлов торфом и согласуется с результатами определения термодинамических характеристик процесса сорбции в статических условиях [19].

Заключение

Таким образом, установлена применимость математической модели реактора идеального вытеснения для описания сорбции ТМ торфом в динамических условиях, определены коэффициенты распределения и массопереноса, позволяющие прогнозировать процесс связывания ионов ТМ в динамических условиях.

Список литературы

1. Бамбалов Н.Н., Ракович В.А. // *Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология*. 2007. №1. С. 28-38.
2. Syrovetnik K., Malmström M.E., Neretnieks I. // *Environ. Pollut.* 2007. Vol. 147. pp. 291-300. DOI: 147(1):291-300. Available at: www.ncbi.nlm.nih.gov (accessed 02.02.2017).
3. De Vleeschouwer F., Gérard L., Goormaghtigh C., Mattielli N. et al. // *Sci. Total Environ.* 2007. Vol. 377. pp. 282-295. DOI: 377(2-3):282-95. Available at: www.ncbi.nlm.nih.gov (accessed 02.02.2017).
4. Shotyk W. // *Environ. Rev.* 1996. Vol. 4. No 2. pp. 149-183. DOI: 10.1139/a96-010. Available at: <http://www.nrcresearchpress.com> (accessed 02.02.2017).
5. Иванов К.Е. Водобмен в болотных ландшафтах. Л. Гидрометеиздат. 1975. 280 с.
6. Ruthven D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York. John Wiley&Sons. 1984. 433p.
7. Гамаюнов Н.И., Косов В.И., Масленников Б.И. Ионобменные процессы и электрокинетические явления в набухающих природных и синтетических ионитах: монография. Тверь. ТГУ. 1999. 156 с.
8. Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Самохин А.П. // *Агрехимия*. 2005. № 8. С. 58-64.
9. Cheung C.W., Chan C.K., Porter J.F., McKay G. // *J. Colloid Interf. Sci.* 2001. Vol. 234, pp. 328-336. DOI: 10.1006/jcis.2000.7281. Available at: <http://www.sciencedirect.com> (accessed 02.02.2017).
10. Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E. // *Chem.Eng. Sci.* 2006. Vol. 61. No 2. pp. 316-331. DOI: 10.1016/j.ces.2005.07.017. Available at: <http://www.sciencedirect.com> (accessed 02.02.2017).
11. Yilmaz I., Kabay N., Yüksel M., Holdich R. et al. // *Sep. Sci. Technol.* 2007. Vol. 42, No 5. pp. 1013-1029. DOI: 10.1080/01496390701206181. Available at: <http://www.tandfonline.com> (accessed 02.02.2017).
12. Anzelius A., Andrew Z. // *Zeit. Ang. Math. Mech.* 1926. Vol. 6. pp. 291-294. DOI: 10.1002/zamm.19260060404. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com> (accessed 02.02.2017).
13. Furnas C.C., Bellinger F. // *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.* 1938. Vol. 34, pp. 251.
14. Klinkenberg A. // *Ind.Eng.Chem.* 1954. Vol. 46. pp. 2285-2289. DOI: 10.1021/ie50539a021. Available at: <http://pubs.acs.org> (accessed 02.02.2017).
15. Rodrigues A.E., Tondeur D. Percolation Process: theory and applications. Rockville. Md.: Sijthoff & Nordhoff. 1981. 596 p.
16. Жуховицкий А.А., Забежинский Я.Л., Тихонов А.Н. // *журнал физ. химии*. 1945. Т. 19. № 6. С. 253-261.
17. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М. Наука. 1983. 240 с.
18. Молоканов Ю.К. Процессы и аппараты нефтегазопереработки. М. Химия. 1980. 408 с.
19. Ларионов Н.С., Боголицын К.Г., Богданов М.В., Кузнецова И.А. // *Химия растительного сырья*. 2008. № 4. С. 147-152.

References

1. Bambalov N.N., Rakovich V.A., *Geoecology, engineering geology, hydrogeology, geocryology*, 2007, No 1, pp. 28-38 (in Russian).
2. Syrovetnik K., Malmström M.E., Neretnieks I., *Environ. Pollut.*, 2007, Vol. 147, pp. 291-300. DOI: 147(1):291-300. Available at: www.ncbi.nlm.nih.gov (accessed 02.02.2017).
3. De Vleeschouwer F., Gérard L., Goormaghtigh C., Mattielli N. et al., *Sci. Total Environ.*, 2007, Vol. 377, pp. 282-295. DOI: 377(2-3):282-95. Available at: www.ncbi.nlm.nih.gov (accessed 02.02.2017).
4. Shotyk W., *Environ. Rev.*, 1999, Vol. 4, No 2, pp.149-183. DOI: 10.1139/a96-010. Available at: <http://www.nrcresearchpress.com> (accessed 02.02.2017).
5. Ivanov K.E. Vodoobmen v bolotnykh landshaftakh. L., Gidrometeoizdat, 1975, 280 p. (in Russian).
6. Ruthven D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. New York, John Wiley&Sons, 1984, 433p.
7. Gamayunov N.I., Kosov. V.I., Maslennikov B.I., Ionoobmennye processy i ehlektrokineticheskie yavleniya v nabuhayushchih prirodnykh i

синтетических ионитов: монография, Тверь, ТГУ, 1999, 156 p. (in Russian).

8. Minkina T.M., Pinskiy D.L., Samokhin A.P., *Agrokimiya*, 2005, No 8, pp. 58-64. (in Russian).

9. Cheung C.W., Chan C.K., Porter J.F., McKay G., *J. Colloid Interf. Sci.*, 2001, Vol. 234, pp. 328-336. DOI: 10.1006/jcis.2000.7281. Available at: <http://www.sciencedirect.com> (accessed 02.02.2017).

10. Silva V.M.T.M., Rodrigues A.E., *Chem.Eng. Sci.*, 2006, Vol. 61, No 2, pp. 316-331. DOI: 10.1016/j.ces.2005.07.017. Available at: <http://www.sciencedirect.com> (accessed 02.02.2017).

11. Yilmaz I., Kabay N., Yüksel M., Holdich R. et al., *Sep. Sci. Technol.*, 2007, Vol. 42, No 5, pp. 1013-1029. DOI: 10.1080/01496390701206181. Available at: <http://www.tandfonline.com> (accessed 02.02.2017).

12. Anzelius A., Andrew Z., *Zeit. Ang. Math. Mech.*, 1926, Vol. 6, pp. 291-294. OI: 10.1002/zamm.19260060404. Available at:

<http://onlinelibrary.wiley.com> (accessed 02.02.2017).

13. Furnas C.C., Bellinger F., *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 1938, Vol. 34, pp. 251.

14. Klinkenberg A., *Ind.Eng.Chem.*, 1954, Vol. 46, pp. 2285-2289. DOI: 10.1021/ie50539a021. Available at: <http://pubs.acs.org> (accessed 02.02.2017).

15. Rodrigues A.E., Tondeur D., *Percolation Process: theory and applications*. Rockville, Md.: Sijthoff & Nordhoff, 1981, 596 p.

16. Zhukhovitskii A.A., Zabezhinskii Ya.L., Tikhonov A.N., *Zhurnal Fiz. Khimii*. 1945, Vol. 19, No 6, pp. 253-261. (in Russian).

17. Venitsianov E.V., Rubinshtein R.N. *Dinamika sorbtzii iz zhidkikh sred. M.*, Nauka, 1983, 240 p. (in Russian).

18. Molokanov Yu.K. *Protsessy i apparaty neftegazopererabotki, M., Khimiya*, 1980, 408 p. (in Russian).

19. Larionov N.S., Bogolitsyn K.G., Bogdanov M.V., Kuznetsova I.A., *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2008, No 4, pp. 147-152. (in Russian).

Кузнецова Ирина Андреевна – к.х.н, старший научный сотрудник лаборатории эволюции природной среды, ФГБУН Федеральный центр комплексного исследования Арктики РАН, Архангельск

Статкус Михаил Александрович – к.х.н, старший научный сотрудник кафедры аналитической химии МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Цизин Григорий Ильич – д.х.н., главный научный сотрудник кафедры аналитической химии МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Ларионов Николай Сергеевич – к.х.н, заведующий лабораторией эволюции природной среды, ФГБУН Федеральный центр комплексного исследования Арктики РАН, Архангельск

Боголицын Константин Григорьевич – д.х.н, заведующий кафедрой теоретической и прикладной химии САФУ им. М.В. Ломоносова, Архангельск

Kuznetsova Irina A. – Ph.D (chemistry) senior researcher, Laboratory of environmental evolution, Federal Center for Integrated Arctic Research, Arkhangelsk, e-mail: kia.iepn@gmail.com

Statkus Mikhail. A. – Ph.D (chemistry) senior researcher, Department of analytical chemistry Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: mstatkus@gmail.com

Tsysin Grigory I. – Dr.Sc. (chemistry) chief researcher, Department of analytical chemistry Lomonosov Moscow State University, Moscow, e-mail: tsisin@analyt.chem.msu.ru

Larionov Nikolay S. – Ph.D (chemistry), Head, Laboratory of environmental evolution, Federal Center for Integrated Arctic Research, Arkhangelsk, e-mail: nikolay.larionov@fciaarctic.ru

Bogolitsyn Konstantin G. – Dr.Sc. (chemistry), head, Department of theoretical and applied chemistry, Northern (Arctic) Federal University named after M.V.Lomonosov, Arkhangelsk, e-mail: k.bogolitsyn@narfu.ru