



УДК 541.182.7

Проницаемые геохимические барьеры как способ защиты окружающей среды от загрязнений. Природные сорбенты для решения экологических задач. Математическое моделирование и расчет процессов. Обзор.

Никашина В.А.

*ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии им В.И.Вернадского
Российской академии наук, Москва*

Поступила в редакцию 5.12.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/746>

Для решения крупномасштабных экологических задач в США и Европе используется новая технология - проницаемые геохимические барьеры (permeable reactive barriers- PRB). Цель обзора - по литературным данным оценить преимущества и ограничения геохимических барьеров, а также типы используемых материалов. Рассмотреть свойства этих материалов и практические задачи, решаемые с их использованием. Показано, что к недорогим, доступным и весьма эффективным природным сорбентам относятся клиноптилолитсодержащие туфы (КЛТ), значительные месторождения которых находятся в разных регионах мира, в том числе и в России. Рассмотрены их сорбционные свойства и эксплуатационные качества. Показана необходимость математического моделирования процессов сорбции, происходящих в геохимических барьерах. Приведены результаты математического моделирования и расчета времени защитного действия геохимических барьеров на примере месторождений КЛТ-Хонгуруу (Якутия)- дезактивация природных вод от Sr^{2+} и Cs^{+} и КЛТ -Чанканай (Казахстан).

Ключевые слова: экологические задачи, геохимические барьеры, природные сорбенты, клиноптилолитсодержащие туфы, математическое моделирование, расчет.

Permeable reactive barriers as a way to protect the environment from pollutions. Natural sorbents for solving environmental problems. Mathematical modeling and calculation of processes. Review.

Nikashina V.A.

Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences, Moscow

To solve large-scale environmental problems in the United States and Europe, a new technology is used - permeable reactive barriers (PRB). The purpose of the review is to estimate according to the literature the advantages and limitations of geochemical barriers, the types of materials used, including combined reactive materials, their properties, mechanisms for removing contaminants from the reaction medium, as well as practical problems solved using them. It has been shown that clinoptilolite-containing tuffs (CLT), whose significant deposits are located in different regions of the world, including Russia, are considered to be inexpensive, affordable and highly effective natural sorbents. A list of the main deposits of Russia CLT developed and used in various industries and agriculture is presented, and the reserve deposits of CLT are listed also. The sorption properties of CLT and its structural features that turn this material into a natural

nanostructured sorbent with unique properties are considered. The properties of CLT modified in various ways (both organic and inorganic modifiers, including magnetite, giving CLT magnetic properties), which can also be used as permeable geochemical barriers, are also shown. The literature data on the operational properties of CLT are presented. When developing geochemical barriers, an important point is the economic factor, which is the main rationale for the need of mathematical modeling of sorption processes occurring in geochemical barriers. For many years, the theory of ion exchange dynamics for single-component and multicomponent systems has been developed in the Laboratory of Sorption Methods of GEOKHI RAS with the participation of members of the Department of Mathematical Physics of the Moscow State University for subsequent modeling and calculation of various practically important ion-exchange processes on various sorbents, including CLT. In this regard, the article describes in more detail the main principles used to develop mathematical models of sorption processes. Based on the existing experience in mathematical modeling, the sizes of geochemical barriers for specific natural CLT and specific environmental conditions are calculated. The first task is decontamination of natural waters polluted as a result of the accident in Yakutia («Kraton» object) from radioactive Sr^{2+} and Cs^+ at the CLT of the Khonguruu deposit. The second task is the decontamination of polluted groundwater in Kazakhstan at the local CLT of the Chankanai deposit. The results of the calculation of the protective action time of geochemical barriers are given.

Keywords: ecological problems, permeable reactive barriers (PRB), natural sorbents, clinoptilolite-containing tuffs, mathematical modeling, calculation, the duration of the protective effect.

Введение

Из-за увеличивающегося загрязнения окружающей среды во всех регионах мира в научной литературе появляется все больше исследований по вариантам защиты окружающей среды и, в первую очередь, подземных и поверхностных вод от таких загрязнений, как тяжелые металлы, радионуклиды, растворимые формы нефтепродуктов и пр. Загрязнение подземных и поверхностных вод может происходить за счет выщелачивания загрязнений из твердых, в том числе бытовых отходов, шахтных хвостохранилищ и металлообрабатывающих предприятий и пр. Источники загрязнения грунтовых вод разделяют на 2 категории [1].

– точечные источники - муниципальные полигоны – свалки, места захоронения промышленных отходов, утечки и разливы нефтепродуктов и пр.

– неточечные – атмосферные осадки, сточные воды, результаты сельскохозяйственной деятельности (пестициды, удобрения и др.).

Для решения этих проблем в Европе и США в 90-х гг. прошлого века была предложена новая технология – проницаемые реактивные барьеры – Permeable Reactive Barrier (PRB-ПРБ) [2, 3]. Эта пассивная технология имеет ряд преимуществ перед используемой насосной технологией (pump-and-treat). Концепция технологии ПРБ относительно проста. Проницаемый реактивный материал помещается перпендикулярно потенциальной траектории протекающей загрязненной воды, при этом проницаемость реактивного материала должна быть выше, чем окружающей среды (почвы), т.к. используется природный гидравлический градиент.

О геохимических барьерах

1. Преимущества геохимических барьеров:

- возможность реализации крупномасштабных процессов,
- отсутствие специального оборудования, в том числе, перекачивающих устройств,
- относительно дешевая пассивная технология при использовании эффективных реактивных материалов,
- низкая энергетическая стоимость,
- дешевое техобслуживание,

– возможность обрабатывать широкий набор загрязнений, т.к. может быть использован больше, чем один барьер и несколько реактивных материалов.

2. Ограничения геохимических барьеров

– могут быть обработаны только загрязнения, текущие в направлении барьера,

– требуется правильная характеристика водоносного горизонта, гидрогеологических условий,

– необходимость оценивать длительность (долговечность) работы барьера.

При этом очень важно понимание процесса взаимодействия реактивного материала с загрязнителями и механизм их удаления.

3. Механизм удаления загрязнений реакционной зоной.

– деградация загрязнений через химические или биологические реакции,

– осаждение – иммобилизация загрязнений реакционной зоной с образованием нерастворимых соединений,

– сорбция органических или неорганических загрязнений ,

– иммобилизация загрязнителей в реакционной зоне адсорбцией или комплексообразованием.

4. Основные реактивные материалы, используемые в ПРБ.

В обзоре F.Obiri-Nyarko et al. [5] детально рассматриваются используемые на практике реактивные материалы с описанием их достоинств и недостатков. Ниже приводится информация из этого обзора, дополненная данными из других публикаций.

– Fe⁰-гранулированное, а также губчатое – используется для удаления хлорсодержащих углеводородов, соединений тяжелых металлов, радионуклидов, нитратов, фосфатов, сульфатов. Срок использования этого материала связан с разрушением Fe⁰ из-за его окисления после взаимодействия с окружающими растворами;

– активированный уголь – удаляет хлорсодержащие углеводороды, фенолы, тяжелые металлы;

– природные цеолиты имеют высокую катионообменную и адсорбционную способность, развитую поверхность, высокую селективность к ионам аммония, Cs, Sr и тяжелым металлам. Клиноптилолитсодержащий туф (КЛТ) - наиболее широко используемый природный цеолит для удаления тяжелых металлов, цезия, стронция, аммония;

– модифицированные природные цеолиты. Поверхность цеолитов может быть модифицирована органическими водорастворимыми и неорганическими веществами, при этом они приобретают новые свойства, дополнительные к основным – анионообменные и пр. [6, 7, 57]. Основной недостаток поверхностно-

– модифицированных цеолитов состоит в том, что в процессе фильтрации раствора происходит частичное смывание модификатора [8].

– магнитоактивные природные цеолиты – это искусственно намагниченные цеолиты, которые можно использовать для удаления радионуклидов, тяжелых металлов из загрязненных почв [9] при необходимости селективного отбора отработанного материала с использованием магнитного поля.

– апатиты (гидроксоапатиты). Механизм их действия – прямая сорбция катионов на их отрицательно заряженной поверхности, осаждение фосфатов, карбонатов – поверхностная адсорбция или внедрение во внутреннюю структуру [5]; показано также, что апатиты могут удалять AsO₄³⁻ [10].

– дитионит натрия – используется для неорганических загрязнений , которые легко восстанавливаются, таких, как Cr⁶⁺ и UO₂²⁺ [5, 11].

– биобарьеры и материалы для биобарьеров – материалы со штаммами аэробных и анаэробных бактерий [12].

– комбинированные реактивные материалы, например, смесь известняка и металлического железа; компост и мульча удаляет хлорсодержащие растворители; – смесь цеолита и песка [5]. Учитывая проблемы, связанные с недолговечностью Fe^0 при его использовании в качестве реактивного материала в PRB, часто отдается предпочтение совместному применению альтернативных материалов, например, цеолита - клиноптилолита и кальцинированных морских водорослей [13].

Как видно из приведенных данных, доступные дешевые цеолитсодержащие туфы на Западе уже используются или рекомендуются для использования в качестве проницаемых геохимических барьеров. России PRB реально пока не используются. Основное внимание долгое время уделялось созданию непроницаемых барьеров (завес) для экранирования загрязнений различных промышленных производств и при захоронении радиоактивных отходов.

В России одним из наиболее изученных и доступных природных сорбентов с уникальными свойствами является клиноптилолитсодержащий туф (КЛТ). Поэтому остановимся на его свойствах и литературных данных по использованию КЛТ в качестве геохимического барьера более подробно.

На этом основании рассмотрим более подробно сорбционные свойства КЛТ и различные практические задачи, которые решались с его использованием.

Клиноптилолитсодержащие туфы России

Главные месторождения КЛТ в России, характеризующиеся высоким содержанием в туфе клиноптилолита (60-92%) [14].

1. Шивыртуйское месторождение, АО «Приаргунское горно-химическое производственное объединение», Читинская обл. (НПВО «Цеолит»)

2. Холинское месторождение, АО «Забайкальский ГОК», Читинская обл., п. Первомайский. ООО «Холинский цеолит».

3. Чугуевское месторождение, ООО «Приморский цеолит», Приморский край, г. Дальнегорск.

4. Хонгуруу - месторождение в Якутии, ООО «Сунтарцеолит».

Резервные месторождения - Куликовское месторождение (Амурская область), Чеховское месторождение (Сахалинская обл.), Середочное месторождение (Хабаровский край), Ягоднинское месторождение (Камчатская обл.), Сахаптинское месторождение (Красноярский край).

Как видно из приведенных данных, основные освоенные месторождения КЛТ находятся на территории Зауралья. Правда, в Приполярном Урале в 90-е годы обнаружили цеолитсодержащие туфы (Мысовское и Люльинское месторождения) с содержанием КЛТ 50-60% [15].

В Европейской части России имеются месторождения КЛТ-туфов с содержанием КЛТ менее 40%, которые, тем не менее, разрабатываются и находят применение в сельском хозяйстве и строительстве. Это клиноптилолитсодержащие трепела. Содержание КЛТ в этих туфах может изменяться от 10 до 40% в зависимости от места добычи.

– Хотынецкое месторождение, Орловская область, ООО «Алсико-Ресурс». Минералогия клиноптилолитсодержащего трепела Хотынецкого месторождения детально исследована в диссертации А.В. Григорьевой [16].

– Татарско-Шатрашанское месторождение, Татарстан, ОАО «Цеолиты Поволжья».

Свойства КЛТ и его особенности. Благодаря своей структуре КЛТ имеют много практически важных свойств, таких, как высокая адсорбционная и ионообменная емкость (способность обменивать катионы), высокая селективность к ряду катионов (аммоний, радионуклиды, тяжелые металлы и т.д.), высокая грязеемкость, хорошие прочностные и фильтрующие свойства. Но главная особенность цеолитов - это упорядоченность пор в их размерах, ориентация и взаимное расположение. Диаметр пор в кристаллической структуре различных цеолитов от 0.25 до 15 нанометров. Кристаллическое расположение этих пор в пространстве превращает цеолиты в природные наноструктурные материалы, обладающие уникальными свойствами [17]. Особенности структуры КЛТ, а также размеры собственно кристаллита отражаются и на его кинетических свойствах. В работах [18-20] авторы отмечают 2-х стадийность кинетики ионного обмена на КЛТ. Кинетические свойства КЛТ 3-х различных месторождений на примере сорбции Sr^{2+} из природных вод, подтверждающие кинетическую многостадийность, подробно исследованы и описаны в наших более поздних работах [65].

Сорбционные свойства КЛТ. Природные поверхностные воды, грунтовые воды и промышленные сточные воды содержат много различных загрязнителей. Эти загрязнители включают неорганические и органические компоненты, многие из которых опасны для здоровья человека и животного мира.

К каким загрязнителям КЛТ проявляет наибольшую селективность?

Ион NH_4^+ . Сорбция иона аммония на КЛТ изучалась очень многими исследователями из разных стран, при различных условиях (рН, концентрации компонентов, присутствия других катионов и т.д.). Как следует из некоторых работ последовательность сорбции щелочных, щелочно-земельных ионов и иона NH_4^+ при совместном присутствии следующая: $\text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+$. Отмечается также, что присутствие таких элементов, как тяжелые металлы, может снижать сорбцию аммония [21-27]. Следует особенно подчеркнуть, что в зависимости от месторождения КЛТ, условий его образования, фазового и химического состава цеолитсодержащего туфа ряд селективности ионов может несколько видоизменяться, поэтому в каждом случае требуются предварительные специальные исследования свойств КЛТ конкретного месторождения - определение его химического и фазового состава, полной обменной емкости, изотерм обмена исследуемых ионов из соответствующих изучаемых растворов, и на этой основе оценивать селективность конкретного природного КЛТ к ионам различной природы..

Радионуклиды. Sr^{2+} , Cs^+ . Природные КЛТ проявляют высокую селективность к ионам Sr^{2+} , Cs^+ при сорбции из природных вод [28-29].

Тяжелые металлы (ТМ). За последние десятилетия как результат продолжающейся активной индустриализации содержание ТМ в природной воде увеличилось. Главные загрязнители воды Hg, Pb, Cu, Cd, Cr, Ni, Zn, Co, Mn. Зарубежных публикаций по исследованию сорбции ТМ на природном КЛТ очень много, и это отражено в обзорной статье [25], касающейся свойств природных цеолитов различных месторождений. Авторы из разных стран исследовали сорбционные свойства различающихся по структуре и свойствам природных цеолитов - клиноптилолита, морденита, сколецита, шабазита. Приводятся ряды селективности по (ТМ) на природном КЛТ - $\text{Pb} > \text{Cd} > \text{Cu} > \text{Co} > \text{Cr} > \text{Zn} > \text{Ni}$ [31-37]. В одной из работ 2018 года [38] сообщается о результатах сорбции Mn, Co, Ni из смешанных водных растворов на аммонийной форме Кубинского КЛТ. Было показано, что аммонийная форма КЛТ является кинетически благоприятной для извлечения этих металлов из растворов. Изучена кинетика и термодинамика процесса, для исследованного КЛТ установлен ряд селективности $\text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni}$.

Гуминовые кислоты. Сорбция гуминовых кислот на цеолитовых туфах детально изучалась в итальянских работах [39].

Компоненты кислых дренажных вод. Обработку кислых дренажных вод ведут с помощью КЛТ, при этом сохраняется сорбционная емкость и неизменность структуры КЛТ [40].

Свойства модифицированных природных КЛТ.

– КЛТ, модифицированный ионами металлов. В работах [41-42] была проведена оценка сорбции фторид-ионов на природном КЛТ и КЛТ, предварительно обработанном растворами, содержащими ионы Al^{3+} , La^{3+} и ZrO^{2+} . Показано, что фторид-ион удерживается КЛТ предположительно за счет окклюзии и адсорбции [41], или с образованием нерастворимых соединений [42]. Faghihian [43] показал, что возможно удалять цианид-ионы из воды на кобальтовой форме КЛТ. Концентрацию арсенитов и арсенатов в воде, как было показано в [44], модифицированный КЛТ снижает с 200 до 10 мкг/дм³.

– КЛТ, модифицированный полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) или полиэтиленимином (ПЭИ), хорошо сорбирует уранил-ион из карбонатных вод [45-46].

– КЛТ, модифицированный магнетитом, приобретает магнитные свойства и позволяет эффективно очищать загрязненные почвы от радионуклидов (табл. 1)[47]. Отмечая многообразные свойства природных и модифицированных КЛТ, уместно напомнить также про бактерицидные и антивирусные свойства КЛТ, которые являются дополнительным важным свойством при очистке природных вод [48-49].

Таблица 1. Извлечение радионуклидов Cs и Sr из почв ферромагнитным природным клиноптилолитом (ФМКТ) в зависимости от W_1/W_2 . Время контакта 24 дня.

W_1/W_2	Извлечение, (%)			
	Дерново-подзолистая почва		Чернозем	
	Sr	Cs	Sr	Cs
1.5	95	56	71	40
3.0	90	43	63	20
5.0	82	20	61	8
10.0	66	20	33	7
15.0	60	18	29	4
20.0	50	-	25	-
25.0	45	13	21	-
30.0 ^{*)}	51	-	-	-
50.0 ^{*)}	23	-	-	-

*Время контакта 30 дней, зернение сорбента 0.06-0.10 мм

Эксплуатационные качества геохимического барьера на основе КЛТ

Чтобы оценить потенциальные эксплуатационные качества геохимического барьера сконструированного на основе природного КЛТ, были проведены специальные исследования, которые показали, что барьерный материал эффективен для удаления стронция из подземных вод при природных градиентных условиях [50, 29]. Опубликованы результаты исследований по оценке прочности и безопасности различных реактивных материалов, в том числе и цеолитов, используемых при создании геохимических барьеров [51]. Как уже упоминалось выше, зарубежными странами активно проводятся исследования по ПРБ на основе КЛТ и реализуются результаты этих исследований [52-57]. Проводятся исследования в различных климатических зонах [52], исследуются варианты одновременного использования смеси различных реактивных материалов, в том числе и с КЛТ, оценивается их эффектив-

ность и стоимость [53-57]. В работе [57] исследовали сравнительную эффективность извлечения загрязнений (тяжелые металлы) из фильтратов мусорных свалок на сорбенте Fe^0 и смеси ($\text{Fe}^0 + \text{КЛТ}$). Показано, что эффективность извлечения Zn , Mn , Mg , Cd , Sr , and NH_4 за счет КЛТ возросла до 97.2, 99.6, 95.9, 90.5 и 97.4% соответственно.

При разработке геохимических барьеров экономический фактор диктует свои требования. Поэтому большую роль играет оценка времени защитного действия барьера, которая зависит от многих факторов. К этим факторам относятся не только свойства и стоимость самого материала, который используется в качестве геохимического барьера, но и скорость фильтрации загрязненного раствора через этот материал, возможное прерывание фильтрации или, напротив, возрастание скорости фильтрации при изменении погодных условий. Обоснованную оценку размеров барьера или момента его замены можно осуществить только используя математическое моделирование исследуемого процесса. Математическое моделирование сорбционного процесса рассматривается как необходимая составляющая исследований при разработке геохимических барьеров.

О математическом моделировании процессов сорбции в геохимических барьерах. В некоторых западных работах [29, 58] делается попытка моделировать исследуемый процесс, а затем на основе этой модели рассчитывать процессы в барьерах. Например, используется геохимическая модель PHREEQC [59]. Но моделирование сводится, в первую очередь, к оценке миграции ионов – загрязнителей в природной среде, а также описанию тех процессов, которые связаны с реакциями, протекающими в реактивной среде. Поэтому эти модели имеют значительные ограничения. В исследовании [58] используется численная 2D модель, чтобы описать транспорт загрязнителя (Cd^{2+}), содержащегося в грунтовой воде и попадающего в речную воду и сорбцию кадмия в PRB (ПРБ), состоящего из активированного угля.

О математическом моделировании сорбционных процессов в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН. В лаборатории сорбционных процессов уже много лет ведутся исследования ионообменных свойств природных и модифицированных КЛТ различных месторождений, и на этой основе рассмотрены возможности их применения для решения различных практических задач (деактивация сточных и загрязненных природных вод, очистка природных и сточных вод от аммония, очистка артезианской питьевой воды от избыточного стронция, очистка сточных вод спецпрачечных и карбонатсодержащих поверхностных вод от урана синтезированным органоцеолитом и т.д.) с обязательным завершающим исследованием математическим моделированием и расчетом процесса [60-64, 45-46]. С этой целью методом «тонкого слоя» детально исследованы кинетические особенности природных КЛТ 3-х разных месторождений [65], во всех случаях показана кинетическая многостадийность процесса сорбции, а также зависимость скорости процесса от размера микрокристаллита ярко проявляющаяся в динамических сорбционных процессах при длительных временах контакта природной воды и КЛТ.

Следует отметить, что во всех исследованиях в лаборатории сорбционных методов особое внимание всегда уделялось и уделяется математическому моделированию исследуемых процессов на сорбентах различного типа (как органического, так и неорганического происхождения).

В течение многих лет разрабатывалась теория динамики ионного обмена с целью последующего моделирования и расчета различных практически важных ионообменных процессов на различных сорбентах, в том числе и на КЛТ [66-69]. Основные подходы, используемые при математическом моделировании динамических сорбционных процессов.

Исходные данные для математического моделирования и выбор модели. Один из путей описания динамического ионообменного процесса – через систему дифференциальных уравнений, которая в общем случае имеет вид:

$$v \frac{\partial c_i}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial a_i}{\partial t} = 0 \text{ уравнение баланса}$$

$$\frac{\partial a}{\partial t} = f(c_i, \bar{c}_i, a_i, d, v, D_{part}, D_{film}) \text{ уравнение кинетики}$$

$$\bar{a}_i = \varphi_i(\bar{c}_i) \text{ уравнение изотермы}$$

Такую модель в литературе называют непрерывной или локально детерминированной. В работах сотрудников лаборатории сорбционных методов описаны решения этой системы уравнений для однокомпонентных и многокомпонентных (до 3-х) задач в зависимости от вида изотермы и характера кинетики для соответствующих начальных и граничных условий, создан банк данных.. Решения могут быть представлены в виде графиков выходных кривых в безразмерных переменных $C/C_0=f(T)$. Использование этих решений при расчете конкретных практических задач динамики сорбции подробно описано в наших публикациях, в том числе и по применению природных КЛТ [70-74].

Как следует из вышесказанного, математическое моделирование любого процесса требует выполнения двух условий. Во-первых, необходим банк теоретических решений задач динамики сорбции (ионного обмена) как для простых однокомпонентных, так и многокомпонентных ионообменных систем с учетом различных видов кинетических механизмов и различных начальных и граничных условий. Во-вторых, требуется знание физико-химической модели, которая складывается из физико-химических характеристик процесса. Это, в первую очередь, как уже упоминалось, равновесные и кинетические характеристики процесса. В связи с этим методология моделирования любого динамического сорбционного процесса, подробно описанная нами в [70] и используемая в ряде работ [61, 62], основывается на предварительной оценке следующих параметров:

- компонентности системы (теоретической и реальной) по типу изотермы сорбируемых ионов (линейной, Ленгмюра, прямоугольной и т.д.)
- равновесных характеристик – констант обмена (K_{ij}) исследуемых ионов или их коэффициентов распределения (Γ_{ij}) в случае линейной изотермы.
- кинетических характеристик сорбционного процесса – внешнедиффузионных коэффициентов (β , 1/сек) и коэффициентов внутренней диффузии исследуемых ионов (D , см²/сек).

В общем случае эти характеристики могут быть получены из независимого опыта - изотермы обмена и кинетических экспериментов, которые позволяют определить константы обмена (или коэффициенты распределения) и коэффициенты внутренней диффузии соответственно. Другой путь получения этих характеристик – из динамических выходных кривых, причем более корректная обработка этих данных требует использования метода решения обратных задач, приближенная – графическим сопоставлением теоретических и экспериментальных выходных кривых для расчета эффективных коэффициентов внутренней диффузии и эффективных коэффициентов распределения исследуемых ионов[71-74].

При моделировании ионообменных процессов, протекающих в динамических условиях на ионообменных смолах, при накоплении исходных данных для расчета были использованы как характеристики, полученные из независимых опытов, так и из динамических выходных кривых. При использовании в качестве сорбентов КЛТ, нами было показано, что, когда процесс на КЛТ описывается линейной изотермой,

процесс фильтрования проходит без прерывания и при достаточно высоких скоростях, например, в технологических процессах (0.1-0.2 см/сек), то 2-я кинетическая стадия реализуется лишь в малой степени, и некоторые из полученных ранее решений динамики сорбции для одностадийной кинетики могут быть использованы и для описания динамических ионообменных процессов на природном и модифицированном КЛТ [74]. В наших исследованиях при решении ряда технологических задач доказана возможность использования этого упрощенного подхода [71-73]. На основе имеющихся данных можно сделать вывод, что использование приближенных моделей расширяет возможности расчета и в целом ряде случаев позволяет по величинам эффективных коэффициентов распределения и диффузии рассчитать соответствующие выходные кривые, в том числе и при сорбции загрязнителей на КЛТ, и по этим данным (например, по величинам времен защитного действия) осуществить обоснованную сравнительную оценку технологических свойств КЛТ различных месторождений. Но эти решения можно использовать, когда речь идет о сорбции ионов в наиболее доступные ионообменные позиции в структуре КЛТ, т.е. когда реализуется в основном 1-я кинетическая стадия сорбции.

В природных условиях при малых скоростях фильтрации почвенного раствора или при полном прекращении фильтрации (погодные, сезонные причины) время контакта раствора и сорбента увеличивается и 2-я кинетическая стадия начинает играть существенную роль. Этот эффект можно наблюдать на рис. 1, где представлены результаты сорбции-десорбции радиоактивного стронция на КЛТ в зависимости от времени контакта раствора и КЛТ.

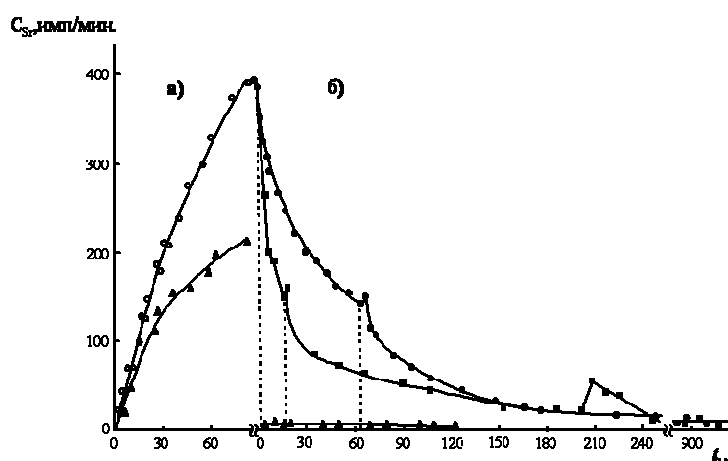


Рис. 1. Выходные кривые сорбции (а) радиоактивного стронция из модельного раствора питьевой воды ($0.003 \text{ н CaCl}_2 + 0.2 \text{ мг/дм}^3 \text{ Sr}^{2+}$ + радиоактивный Sr^{2+} -85) на природном клиноптилолите и его десорбции (б) модельным раствором питьевой воды, не содержащим радиоактивный стронций. ●-● - десорбцию проводили сразу после завершения стадии сорбции; ■-■ - десорбцию проводили через 7 дней после завершения стадии сорбции; ▲-▲ - десорбцию проводили через 20 дней после завершения стадии сорбции.

Как видно из рис 1, после сорбции радиоактивного $^{89}\text{Sr}^{2+}$ из модельного раствора питьевой воды на КЛТ и последующего контакта раствора и КЛТ без фильтрации раствора в течение 20 дней, десорбция радиоактивного ^{89}Sr при возобновлении фильтрации того же раствора по составу, но без ^{89}Sr практически не происходит, т.к. ^{89}Sr за это время переместился в микропоры КЛТ (внутрикристаллическая диффузия - 2-ая кинетическая стадия). Именно с такой ситуацией мы сталкиваемся при исполь-

зовании КЛТ в качестве геохимического барьера. Реализация 2-х кинетических стадий, характерных для ионного обмена на КЛТ в особых условиях (например, природных), требует и соответствующих математических моделей для их описания.

Нами были рассмотрены две практические задачи, где могут быть использованы геохимические барьеры из КЛТ различных месторождений и потребуется прогнозирование времени защитного действия этих барьеров.

1-ая задача. Экологическая ситуация, создавшаяся в Якутии, после аварии в технологической скважине объекта «Кратон-3» (Якутия) в 1978 г., выброс радиоактивных продуктов и загрязнение окружающей среды, требовала конкретных мер и соответствующего решения. Необходимо было дать оценку защитным сорбционным свойствам местного КЛТ Якутского месторождения Хонгуруу и возможности его использования в качестве геохимического барьера для предотвращения распространения р/а загрязнения.

Для решения этой задачи по предотвращению загрязнений окружающей среды радионуклидами Cs^+ и Sr^{2+} по Договору с Ин-ом нефти и газа СО РАН, Якутия, лабораторией сорбционных методов ГЕОХИ РАН были предприняты детальные лабораторные исследования сорбционных свойств КЛТ месторождения Хонгуруу, Якутия. КЛТ и его фазовый и химический состав были представлены заказчиком.

Фазовый состав Хонгуруу. Среднее содержание КЛТ в породе-85-96%; другие минералы – кварц, слюда, полевой шпат. Химический состав КЛТ Хонгуруу, (%): SiO_2 – 67.27; Al_2O_3 – 10.69; TiO_2 – 0.18; Fe_2O_3 – 0.90; MnO – 0.006; MgO – 0.95; CaO – 0.99; Na_2O – 3.98; K_2O – 0.91; потери при прокаливании (ППП) – 13.57; сумма – 99.44.

В соответствии с разработанной методологией для создания физико-химической модели процесса и осуществления на этой основе математического моделирования на КЛТ Хонгуруу (Якутия) нами была изучена сорбция ионов Sr^{2+} и Cs^+ из модельных растворов различного состава, близких к природным, в зависимости от их минерализации (от 0.002н до 0,88 н.), расположенных в непосредственной близости от места аварии, в равновесных и динамических условиях, что подробно описано в наших публикациях [75-77]. Главные результаты: определены полная катионообменная емкость (ПКОЕ) – 1.87 мг-экв/г, равновесные характеристики КЛТ Хонгуруу - из изотерм сорбции Cs^+ и Sr^{2+} из растворов различного состава, рассчитаны коэффициенты распределения (Γ , $см^3/г$) ионов Cs^+ и Sr^{2+} , приведенные в табл.1, свидетельствующие о высокой селективности КЛТ Хонгуруу к указанным ионам. Как видно из представленных данных, как и на других изученных КЛТ в паре (Cs^+ - Sr^{2+}) стронций является наименее сорбируемым ионом. Поэтому дальнейшие исследования по кинетике и динамике сорбции радионуклидов на КЛТ Хонгуруу проводили на растворе 1 (см. табл.1) по наименее сорбируемому Sr^{2+} . Как видно из табл. 1, Sr^{2+} не сорбируется на КЛТ из раствора с общей минерализацией 0.88 н (трубка Айхал). Коэффициент распределения Cs^+ в этом случае составляет 270. Для оценки кинетических характеристик процесса получена серия выходных кривых Sr^{2+} на КЛТ в зависимости от скорости фильтрования, приближающейся по величине к возможным скоростям фильтрования в реальных условиях ($V=0.001см/сек$, $0.004 см/сек$), зернения, высоты слоя сорбента, а также перерывов в фильтрации, различных по длительности (от дней до нескольких месяцев - для реализации «явления отдыха»). Эти экспериментальные данные в совокупности с равновесными характеристиками и послужили физико-химической основой для создания математической модели, описывающей динамику сорбции Sr^{2+} на КЛТ Хонгуруу с учетом двух кинетических стадий. На основе этих экспериментальных данных сотрудниками Физфака МГУ была создана математическая модель, описывающая динамический процесс с учетом двух

кинетических стадий – условно названных диффузией в мезопоры и диффузией в микропоры (внутрикристаллическая диффузия) [75-77], учитывающая возможные перерывы в процессе фильтрации, а также компьютерная программа для расчета ионообменного процесса на КЛТ, позволившая определить время защитного действия геохимического барьера по ионам Sr в зависимости от различных условий (скорости фильтрования, зернения сорбента, ширины барьера и др.), в том числе и перерывов в фильтровании для условий геохимического барьера. Результаты этих исследований, описание и оценка созданной математической модели подробно представлены в наших публикациях [75-77]. Для иллюстрации на рис. 2 приведены экспериментальные и расчетные выходные кривые стронция из модельного раствора реки Марха (раствор 1, табл. 2) в зависимости от условий фильтрования на природной форме КЛТ Хонгуруу. Как видно из рис. 2, имеет место хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. В таблице 3 приведены данные расчета времени защитного действия геохимического барьера шириной 2 м (природный КЛТ месторождения Хонгуруу) в зависимости от скорости фильтрования воды (V , см/сек), размера зерен КЛТ (d , мм) и перерывов в фильтровании, рассчитанное по разработанной программе на основе описывающей процесс математической модели. Заданный проскок по радиоактивному стронцию составлял $C/C_0=0.1$. Состав исходного раствора реки Марха (мг/дм³): (42.0-50.0) Ca²⁺+(6.9-9.8) Mg²⁺+ (4.0-6.0)K⁺+(6.5-10.5)Na⁺+(0.18-0.20) Sr²⁺.

Таблица 2. Коэффициенты распределения (K_d , см³/г) ионов Cs⁺ и Sr²⁺ на природном КЛТ Хонгуруу из растворов различной минерализации.

K_d	Раствор 1 $\sum C_0=0.003$ н	Раствор 2 $\sum C_0=0.0049$ н	Раствор 3 $\sum C_0=0.0087$ н	Раствор 4 $\sum C_0=0.88$ н
Cs ⁺	$5.5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^4$	$2.7 \cdot 10^2$
Sr ²⁺	$1.7 \cdot 10^4$	$7.5 \cdot 10^3$	$4.3 \cdot 10^3$	Не сорбир.

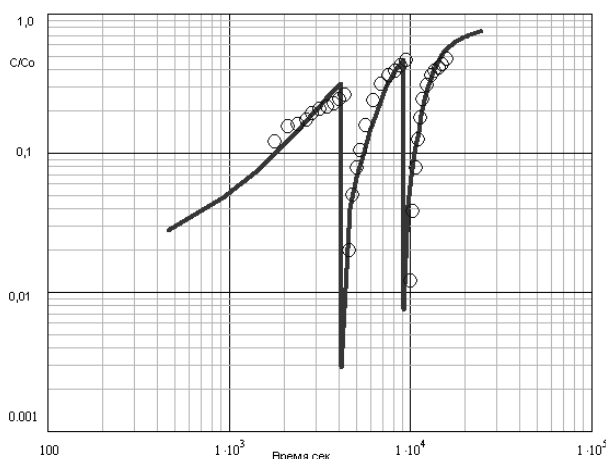


Рис. 2. Экспериментальные (○-○) и расчетные (—) выходные кривые стронция из модельного раствора р. Марха на природной форме клиноптилолита Хонгуруу с двумя последовательными перерывами. $C_{0Sr}=7.75$ мг/дм³; Высота слоя сорбента 4.45 см; Сечение колонны $S=1.25$ см². Масса сорбента 5 г. Скорость фильтрования $V=4.8$ см³/мин= $0.064-0.67$ см/сек. Перерывание осуществляли после достижения $C/C_0=0.3$. Перерыв в фильтровании составил 11 и 9 дней.

Как видно из табл.3, при среднем зернении КЛТ 1.2 мм, в зависимости от скорости фильтрования барьер работает до проскока $C/C_0=0.1$ от 61 суток (при скорости

фильтрации $V=0.2$ см/сек) до 24.5 лет ($V=0.002$ см/сек), а при среднем зернении 5 мм — от 9 суток ($V=0.2$ см/сек) до 22.2 года ($V=0.002$ см/сек).

Таблица 3. Время защитного действия геохимического барьера (природный КЛТ месторождения Хонгуруу) от радиоактивного стронция в зависимости от скорости фильтрации воды (V , см/сек), размера зерен КЛТ (d , мм) и перерывов в фильтрации. $C/C_0=0.1$. Состав исходного раствора реки Марха (мг/дм^3): $(42.0-50.0)\text{Ca}^{2+}+(6.9-9.8)\text{Mg}^{2+}+(4.0-6.0)\text{K}^{+}+(6.5-10.5)\text{Na}^{+}+(0.18-0.20)\text{Sr}^{2+}$.

Средний размер зерен цеолита, мм	Скорость фильтрации, см/сек			Перерыв 3 мес.		Перерыв 9 мес. $V=0.2$ см/сек
	0.002	0.02	0.2	$V=0.02$ см/сек	$V=0.2$ см/сек	
1.2	24.5 года	2.3 года	61 сутки	-	1.73 суток	-
5.0	22.2 года	1.65 года	9.2 суток	23 суток	3.5 суток	1.7 суток (перерыв следовал после 3-х мес. перерыва и достижения $C/C_0=0.1$)

Если в процессе фильтрации имеет место прерывание (3 мес.), то возобновление процесса происходит при улучшении качества очистки воды (после возобновления фильтрации вначале происходит уменьшение проскоковой концентрации почти на порядок, а затем процесс продолжается как на исходном сорбенте, но в течение более короткого времени). После повторного приостановления процесса фильтрации (при достижении $C/C_0=0.1$) сроком на 9 месяцев при возобновлении фильтрации степень очистки воды также улучшается (как проявление многостадийной сорбции), но на значительно более короткое время.

2-я задача. Оценка защитных сорбционных свойств КЛТ месторождения Чанканай, Казахстан, в связи с утечкой радиоактивных Cs^+ и Sr^{2+} из резервуаров для хранения и загрязнением грунтовой воды.

Это исследование по очистке грунтовой воды от радиоактивного Cs^+ с использованием местного КЛТ-содержащего туфа, моделированию и расчету процесса в зависимости от реальных природных условий (скорости течения грунтовой воды, ее химического состава) было проведено по договору с «Институтом Высоких технологий» (Казахстан), использован КЛТ месторождения Чанканай (Казахстан).

Фазовый состав КЛТ Чанканайского месторождения ($d=1.0+0.6$ мм), данные ТОО «Институт Высоких Технологий» Казахстан, %: клиноптилолит-40.6; анальцит- 12.3; кварц — 10.5; гидратированный алюмосиликат кальция — 19.4; альбит — 7.8; гематит — 7.7; кальцит — 5.8; сидерит — 4.0%; алюмосиликат натрия — 1.5. Как видно из представленных данных, Чанканайский КЛТ туф содержал только 40.6% КЛТ.

Химический состав природного КЛТ туфа Чанканайского месторождения, фракция — $0.1+0.6$ мм, %: SiO_2 — 59.42; Al_2O_3 — 14.73; TiO_2 — 0.55; Fe_2O_3 — 5.21; MnO — 0.1; K_2O — 1.59; CaO — 5.07; MgO — 1.75; Na_2O — 2.51; P_2O_5 — 0.13; Sr — 0.31; потери при прокаливании — 8.48. В процессе исследования этого КЛТ нами было показано, что Sr , содержащийся в КЛТ туфе (см. химический состав), способен к обмену (при обработке КЛТ туфа 1 н раствором хлорида аммония стронция вытесняется ионом аммония), поэтому на природной форме КЛТ туфа, радиоактивный Sr практически не сорбируется. В связи с этим все последующие исследования на природном КЛТ Чанканай проводили по иону цезия. Следует также отметить, что фазовый и химический составы, представленные заказчиком, заметно отличаются от Якутского КЛТ

Хонгуруу. Полная катионообменная емкость (ПКОЕ) КЛТ, определенная нами, равна 1.35 мгэкв/г. Катионный состав грунтовых вод по данным ТОО «Институт высоких технологий» был следующий, мгэкв/дм³: NH₄⁺ – 0.085-0.30; (Na⁺+K⁺) – 0.085-0.34; (Ca²⁺+Mg²⁺) – 60.0-77.0.

Как видно из представленных данных, минерализация грунтовой воды определяется в основном присутствием ионов Ca²⁺ и Mg²⁺. В связи с этим для исследований использовали модельный раствор 0.07 н CaCl₂, т.к. было показано, что ионы кальция являются основными конкурентами другим ионам при сорбции катионов на КЛТ.

В соответствии с разработанной и описанной выше методологией были исследованы ионообменные свойства Чанканайского КЛТ. Получены экспериментальные равновесные и кинетические характеристики этого КЛТ [78]. Для расчета динамического процесса использована ранее разработанная математиками физфака МГУ для КЛТ Хонгуруу математическая модель и программа расчета [75-76], показана возможность ее использования для оценки времени защитного действия КЛТ Чанканайского месторождения от радиоактивного цезия в зависимости от реальных условий – общей минерализации, скорости движения грунтовой воды, которая определяет скорость фильтрации через КЛТ, возможного прерывания процесса.

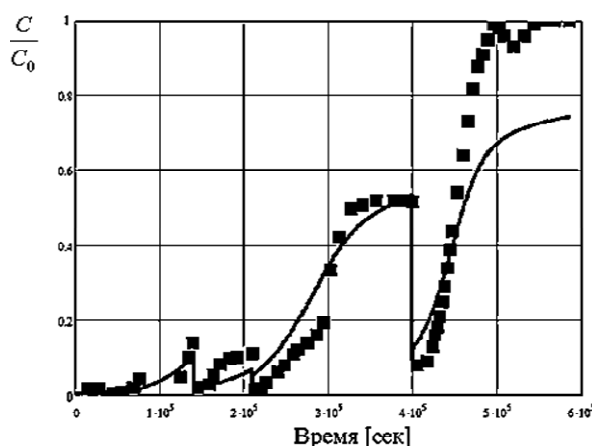


Рис. 3. Расчетная и экспериментальная выходные кривые Cs на КЛТ из 0.07 н CaCl₂. Масса сорбента 7 г. Сечение колонки S=0.89 см². Высота слоя сорбента h=6.5 см. Размер зерна – 1.0+0.6 мм. Скорость фильтрования V=0.40-0.60 см³/мин.. Фильтрование проводили с 3 перерывами. ■ - эксперимент; — - расчет.

Для иллюстрации на рис. 3 представлены расчетные и экспериментальные выходные кривые иона цезия из 0.07 н раствора CaCl₂, в зависимости от условий, в том числе и с учетом прерывания сорбционного процесса.

Таблица 4. Время защитного действия геохимического барьера на основе КЛТ Чанканайского месторождения в зависимости от скорости фильтрования раствора и ширины барьера. Проскоковая концентрация Cs⁺C/C₀=0.01. Состав модельного раствора грунтовой воды: 0.07 н CaCl₂+1.59 мг/дм³ Cs⁺.

Ширина барьера, см	Скорость фильтрования, м/сутки	
	0.0002	0.02
10.0	>70 лет	>40 лет

В таблице 4 представлены результаты расчета в зависимости от условий – ширины барьера, зернения КЛТ, возможного прерывания фильтрования и т.д. Как видно из таблицы 4 и рис. 4, в связи очень низкой реальной скоростью течения

грунтовой воды (0.0002 м/сутки), высокой селективностью КЛТ к иону цезия (высокий коэффициент распределения цезия) время защитного действия барьера шириной всего 10 см превышает 70 лет.

Заключение

Из приведенных в обзоре литературных данных следует, что природный КЛТ, а также некоторые его модифицированные формы, сочетание его с другими сорбционными материалами, в силу своих уникальных ионообменных и адсорбционных свойств может быть использован как эффективный сорбент при решении целого ряда экологических задач, в том числе в качестве геохимических барьеров и не только в других странах, но и в России. При использовании этого материала в природных условиях очень важной является возможность математического моделирования процесса, позволяющего оценить сроки его эффективной эксплуатации. Имеющийся опыт исследования КЛТ различных месторождений России и СНГ, более глубокие знания их особенностей позволяет надеяться на возможность успешного использования КЛТ при решении различных экологических задач в России.

Список литературы/References

1. Thiruvengkatachari R., Vigneswaran S., Naidu R., *J. Industrial and Engineering Chemistry*, 2008, Vol. 14, pp.145-156.
2. USEPA 1998, *U.S.Environmental Protection Agency*, Vienna, Austria, 101 pp.
3. USEPA, 2002, *Field Application on in situ Remediation Technologies*, PRB, *U.S.Environmental Protection Agency*, Washington, DC.
4. Bone B.D., *Review of UK guidance on PRB*. In: *Taipei Inter. Confer. On Remediation of Soil and Groundwater Contaminated Sites*, Taipei, Taiwan, 2012, pp. 611-768.
5. Obiri-Nyarko F., Grajales-Mesa S., Malina G., *Chemosphaera*, 2014, Vol. 111, pp. 243-259.
6. Bowman R.S, Sillivan E.I., Li Z., *Natural Zeolites for the Third Millenium- C.Colella and F.A.Mumpton*, eds., 2000, pp. 287-297.
7. Bowman R.S., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, Vol. 61, pp. 43-56.
8. Perego C, Bagatin R., Tagliabue M., Vignola R., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2013, Vol. 66, pp 37-49;
9. Nikashina V.A., Serova I.V., Rudenko B.A., Patent RF, N 94011364/26, 1994.
10. ITRC, Interstate Technology and Regulatory Council. *Permeable Reactive Barrier: Technology Update* PRB, Washington, 2011, 156 p.
11. Clap L., Abdelrahman M., Pana P., *American Society for Engineering*, Education Annual Conference and Exposition, San Antonio, Texas, 2012, pp. 1707-1720/
12. Freidman B., Terry D., Wilkins D., Speding N. et al., *Chemosphere*, 2017, Vol. 174, pp. 408-420.
13. Wantanaphong J., Mooney S, Bailey E., *Environ.Chem. Lett.*, 2005, Vol. 3, pp.19-23/
14. Otchet ekspertov ООО «IG Infomayn» 2015 год. Available at: <http://www.infomine.ru/research/9/76> (accessed 7 February 2011)
15. Germanova T.V, Valieva I.R., *Izv. Samar. Nauch. tsentra RAN*, 2014, Vol. 16, No 1(7), pp. 22-24.
16. Grigor'eva A.V. *Dissertatsiya na soiskanie uchenoy stepeni kandidata geologo-mineralogicheskikh nauk*, M., 2002, 85 p.
17. Petranovskii V., Chaves-Rivas F., Hernandez Espinoza M., Pestryakov A. et al., *MATEC Web of Conferences*, 2016, Vol. 85, pp. 01014.
18. Brown L.M., Sherry H.S., Krambek F.J., *J. Phys. Chem.*, 1971, Vol. 75, No 25, pp. 3846-3855.
19. Thompson P.W., Tassopoulos M.A., *Zeolites*, 1986, Vol. 6, No 1, pp. 12-20.
20. Berkovich S.E., Nikashina V.A., *Neorganicheskie materialy*, 1990, Vol. 25, No 5, pp. 1035-1037.
21. Lebedynets M., Sprynskyy M., Sakhnyuk I., Zbytniewski R. et al., *Adsorption Science & Technology*, 2004, Vol. 22, pp. 731-741.
22. Watanabe Y., Yamada H., Tanaka J., Moriyoshi Y., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2005, Vol. 80, pp. 376-380.

23. Jorgensen T.C., Weatherley L.R., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, Vol. 81, pp. 1151-1158.
24. Maranon E., Ulmanu M., Fernandez Y., Anger I. et al., *Journal of Hazardous Materials*, 2006, Vol. 137, pp. 1402-1409.
25. Karadag D., Koc Y., Turan M., Armagan B., *Journal of Hazardous Materials*, 2006, Vol. 136, pp. 604-609.
26. Wang Y.Q., Liu S.J., Xu Z., T.W. Han Z., *Journal of Hazardous Materials*, 2006, Vol.136, pp.735-740.
27. Wen D.H., Ho Y.S., Tang X.Y., *Journal of Hazardous Materials* 2006, Vol.133, pp. 252-256.
28. Colella C., *Natural Microporous Materials in Environment Technology*, 1998, Vol. 1., No 362, pp. 207-225.
29. Rabideau A.J., Van Benschoten J., Patel A., Bandilla K., *J.Contaminant Hydrology*, 2005, Vol. 79, No 1-2, pp. 1-24.
30. Wang Sh., Peng Y., *Chemical Engineering Journal*, 2010, Vol. 156, pp.11-24.
31. Doula M.K., *Water Research*, 2006, Vol.40, pp. 3167-3176.
32. Oter O., Akcay H., *Water Environment Research*, 2007, Vol. 79, pp.329-335.
33. Sprynskyy M., Buszewski B., Terzyk A.P., Namiesnik J., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, Vol. 304, pp. 21-28.
34. Oren A.H., Kaya A., *Journal of Hazardous Materials*, 2006, Vol. 131, pp. 59-65.
35. Gedik K., Imamoglu I., *Separation Science and Technology*, 2008, Vol. 43, pp. 1191-1207.
36. Dimirkou A., Doula M.K., *Desalination*, 2008, Vol. 224, pp.280-292.
37. Stefanovic S.C., Logar N.Z., Margeta K., Tusar N.N. et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, Vol. 105, pp. 251-259.
38. Rodriguez-Iznaga I., Rodriguez-Fuentes G., Petranovskii V., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, Vol. 255, pp. 200-210.
39. Capasso C., Coppola E., Iovino P., Salvestrini S. et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, Vol. 105, pp. 324-328.
40. Li L.Y., Tazaki K., Lai R., Shiraki K. et al., *Applied Clay Science*, 2008, Vol. 39, pp. 1-9.
41. Diaz-Nava C., Olguin M.T., Solache-Rios M., *Separation Science and Technology*, 2002, Vol. 37, pp. 3109-3128.
42. Samatya S., Yuksel U., Yuksel M., Kabay N., *Separation Science and Technology*, 2007, Vol. 42, pp. 2033-2047.
43. Faghihian H., *Inter. Journal of Environment and Pollution*, 2004, Vol. 22, pp. 732-739.
44. Baskan M, Pala A., *Desalination*, 2011, Vol. 281, pp. 396-403.
45. Kats E.M., Serova I.B., Nikashina V.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2004, Vol. 4, No.6, pp. 775-781.
46. Kats E.M., Nikashina V.A., Serova I.B., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 3, pp. 406-412.
47. Serova I.B., Nikashina V.A., Trudy Mezhdunar. konf., Sankt-Peterburg, «Radioaktivnost' posle yadernykh vzryvov i avariyy», 2006, Vol. 3, pp. 455-460.
48. Grce M., Pavelic K., *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, Vol. 79, pp. 165-169.
49. Nikashina V.A., Kats E.M., Zotova V.I., Danilina N.I., Gembitskiy P.A., *Materialy Mezhdunarodnogo Kongressa «Voda: ekologiya i tekhnologiya»*, M., 6-9 sentyabrya 1994, pp. 518-525.
50. Rabideau A.J., Van Benschoten J, Khandelwal A., Repp K., *Physicochemical Groundwater Remediation*, 2001, Chapter 6, pp. 115-138.
51. Pawluk K., Wrzesinski G., Lendo-Siwicka, *IOP Conf. Series: Materials Sciences and Engineering*, 2017, Vol. 245, 052017 doi: 10.1088/1757-899X/245/5/052017
52. Woinarski A., Stevens G, Snape I., *Process Safety and Environmental Protection*, 2006, Vol. 84, issue 2, pp.109-116.
53. Gavaskar Arun R., *J. Hazard. Mater.*, 1999, Vol. 68, pp.41-71.
54. Dong Jun, Zhao Yongsheng, Zhang Weihong, Hong Mei, *J. Hazard. Mater.*, 2009, Vol. 161, pp. 224-230.
55. Wantanaphong J., Moony S. J., Bailey E.H., *Environmental Chemistry Letters*, 2005, Vol. 3, pp. 19-23.
56. Park J., Lee S., Lee C., *Journal of Hazardous Materials*, 2002, Vol. 95, pp. 65-79.
57. Dan Zhoi, Yan Li, Yinbo Zhang, Chang Zhang et al., *J.Contaminant Hydrology*, 2014, Vol. 168, pp. 1-16.
58. Di Natale F., Di Natale M., Greco R., Lancia A., *J. Hazard. Mater.*, 2008, No 160, pp. 428-434.
59. Obiri-Nyarko F., Kwiatkowska-Malina J., Malina G., Kasela T., *J. Contaminant Hydrology*, 2015, Vol. 177-178, pp. 76-84.
60. Nikashina V.A., *Materialy 2-oy Mezhdunarodnoy konferentsii "Promyshlennyye mineraly*

i nauchno-tehnicheskiy progress", M., 2007, pp. 152-154.

61. Nikashina V.A., Kats E.M., Serova I.B., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 1, pp. 23-29.

62. Zaytseva E.V., Berkovich S.E., Nikashina V.A., *Sb. Ispol'zovanie prirodnikh tseolitov v narodnom khozyaystve, Materialy Vsesoyuznogo Soveshchaniya*, Novosibirsk, 1991, ch. 2, pp. 158-168.

63. Nikashina V.A., Kats E.M., Serova I.B., Gembitskiy P.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2004, Vol. 4. No 5, pp. 579-591.

64. Nikashina V.A., Kats E.M., Serova I.B., *Trudy Mezhdunar. konf., «Radioaktivnost' posle yadernykh vzryvov i avari» GIDROMETEORIZDAT*, 2006, Vol. 3, pp. 449-454.

65. Nikashina V.A., Serova I.B., Kuzmina T.G., Lihareva N.I. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2017, Vol. 17, No.6, pp. 886-892.

66. Senyavin M.M., Rubinshteyn R.N., Venitsianov E.V., Galkina N.K. et al., *Osnovy rascheta i optimizatsii ionoobmennyykh protsessov*, M., Nauka, 1972, 175 p.

67. Tolmachev A.M., Nikashina V.A., Chelishchev N.F. Ionoobmennyye svoystva i primeneniye sinteticheskikh i prirodnikh tseolitov, M., Nauka, 1981, pp. 45-63.

68. Venitsianov E.V., Rubinshteyn R.N., Dinamika sorbtsii iz zhidkikh sred, M., Nauka, 1983, 238 p.

69. Venitsianov E.V., *Izv. AN SSSR. ser. khim.*, 1980, No 9, pp. 1981-1984.

70. Nikashina V.A., Galkina N.K., Senyavin M.M., Rossiyskiy Institut Nauchnoy i Tekhnicheskoy Informatsii, M., 1977, No 3668, 44 p.

71. Nikashina V.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 2, pp. 227-240.

72. Nikashina V.A., Senyavin M.M., Mironova L.I., Tyurina V.A. In "New Developments in Zeolite Science Technology", Proceeding of the 7th Inter. Zeolite Conference, ed. Y. Murakami, A. Iijima and J.W. Ward, 1986, Tokyo, Japan, pp.283-288.

73. Nikashina V.A., Zaitseva E.V. In Zeolites'91, 3rd Inter. Conf. on the Occurance, Properties and Utilization of Natural Zeolites, Havana, Cuba, 1991, pp.169-170

74. Kats E.M., Nikashina V.A. In: Natural Zeolites for the Third Millenium, C.Colella and F.A.Mumpton, eds, 2000, pp. 387-393.

75. Tokmachev M.G., Tikhonov N.A., Nikashina V.A., Bannykh L.N., *Matematicheskoe modelirovanie*, 2010, Vol. 22, No.5, pp. 97-103.

76. Nikashina V.A., Serova I.B., Kats E.M., Tikhonov N.A. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, Vol. 10, No 6, pp. 949-959.

77. Nikashina V.A., Serova I.B., Kats E.M., Tikhonov N.A. et al., *Clay Minerals*, 2011, No 46, pp. 233-240.

78. Nikashina V.A., Serova I.B., Kats E.M., Tokmachev M.G. et al., *Geochemistry International*, 2017, Vol. 55, No 1, pp. 36-46.

Никашина Валентина Алексеевна – с.н.с., канд. хим. наук, лаборатория сорбционных методов, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И.Вернадского РАН; Москва

Nikashina Valentina A. - Senior Researcher, PhD (Chemistry), the sorption methods laboratory, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAN, Moscow, [e-mail: nikashina_v@mail.ru](mailto:nikashina_v@mail.ru); nikashina@geokhi.ru