

УДК 550.424

**Пушкаръов О. В., Руденко І. М., Долін В. В. (мол.), Приймаченко В. М.**

*ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»*

## **СЕПОЛІТ-ЦЕОЛІТОВІ КОМПОЗИТИ ЯК ПОТЕНЦІЙНІ ВОДОПРОНИКНІ РЕАКЦІЙНІ БАР'ЄРИ**

*Для вивчення буферних властивостей сепіоліт-цеолітових композитів створені модельні системи з різними співвідношеннями цеоліту (кліноптилоліту) Сокирницького родовища (Україна) та сепіоліту з родовища Вікалваро (Іспанія). Внаслідок довготривалих експериментів оцінені фільтраційні властивості мінеральних сумішей. Визначено кінетичні параметри адсорбції і десорбції тритію при фільтрації тритієвої (НТО) та протієвої (Н<sub>2</sub>О) води крізь композитні мембрани. Дана оцінка ємнісних характеристик модельних мінеральних сумішей відносно накопичення тритію. Показано, що запас тритію в композиті в більшій мірі знаходиться в матричній, аніж в адсорбційній формах.*

### **Вступ**

Принципова ідея водопроникних реакційних бар'єрів (ВПРБ) полягає в тому, що в забруднених підземних водах після їх протікання крізь тіло наповнення ВПРБ забруднювальні речовини деградують або їх концентрація змінюється до безпечного рівня [1]. Такі проекти розробляються в лабораторіях Міністерства охорони навколишнього природного середовища США (US EPA) з 1994 року та у вигляді штучних інженерних ВПРБ-систем типу «довготривала реакційна стіна» чи «лійково-затвірна система» успішно імплементуються для практичного використання [1].

Для успішного застосування подібних інженерних споруд в місцях формування тритієвого забруднення підземних вод (приповерхневі сховища тритійвміщуючих радіоактивних відходів, ставки-охолоджувачі АЕС тощо) необхідно мати різнопланову вихідну інформацію. Частина такої інформації стосовно геологічної будови середовища, де формуються геофільтраційні потоки забруднених підземних вод, та їх гідрогеологічного режиму можна отримати в процесі геолого-гідрогеологічних досліджень. Для визначення фільтраційних та реакційно-адсорбційних характеристик реакційної субстанції ВПРБ потрібні експериментальні лабораторні дослідження.

Раніше нами було встановлено, що шаруваті силікати, для яких характерними є структурні мотиви типу 2:1 (монтморилоніт), а також такі, що мають стрічково-каналні структури (палигорськіт), здатні вилучати з водних розчинів тритій [2, 3]. Слід відзначити, що внаслідок дуже низьких значень гідравлічної проникності та коефіцієнтів дифузії суцільні (мономінеральні) глини не відповідають вимогам, що висувуються до реакційної речовини ВПРБ [4]. Вивчення фільтраційних і адсорбційних властивостей монтморилоніт-цеолітових сумішей, а також їх здатності до ізотопно-обмінних протій-третієвих реакцій показали перспективність такого напрямку досліджень [5]. Разом з тим, було встановлено, що властиве монтморилоніту інтенсивне розбухання при його контакті з водним розчином призводить до закупорювання фільтраційних каналів в композиті і, відповідно, до зменшення швидкості фільтрації.

Для пошуку більш ефективного складу композиту в сенсі реакційної субстанції ВПРБ виконані експериментальні дослідження сумішей, утворених на базі цеоліту та сепіоліту.

### **Вихідні матеріали і методи досліджень**

Для експериментального визначення фільтраційних характеристик сепіоліт-цеолітових композитів (СЦК), кінетики адсорбції та десорбції тритію композиційними матеріалами з водних розчинів і констант швидкості цих процесів створено модельні системи на базі цеоліту (кліноптилоліту) Сокирницького родовища та сепіоліту родовища Вікалваро (Іспанія).

Використаний кліноптилоліт відноситься до класу мікропористих каркасних натрієво-калієвих алюмосилікатів з кристалохімічною формулою  $(\text{Mn}_{0,01-0,03}\text{Mg}_{0,03-0,44}\text{Ca}_{0,52-1,73}\text{Na}_{2,19-3,98}\text{K}_{1,07-1,78})[(\text{Si}_{28,52-28,97}\text{Al}_{6,67-6,95}\text{Ti}_{0,03-0,07}\text{Fe}^{3+}_{0,27-0,47})\text{O}_{72}]*22\text{H}_2\text{O}$ . Згідно Гречановській [6], величини параметрів елементарної комірки сокирницького кліноптилоліту складають по осях:  $a = 1,765 - 1,769$  нм,  $b = 1,795 - 1,798$  нм,  $c = 0,741 - 0,742$  нм), іонообмінна ємність  $1,5$  мг.екв. $\times$ г $^{-1}$ , та мають розмір вхідних вікон каналів у кристалічній ґратці біля  $0,4$  нм (рис. 1).

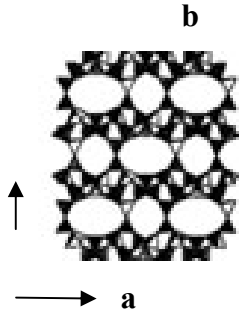


Рис. 1. Проекція структури кліноптилоліту в площині (001) [6].

Як молекулярне сито цей мінерал здатен до поглинання катіонів:  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  тощо та деяких газів (Ar, He, Kr, Xe, фреон, формальдегід тощо), проявляє стійкість до динамічних навантажень, впливу високих температур, агресивного середовища та іонізуючого випромінювання.

Сепіоліт родовища Вікалваро відноситься до групи магнезійних триоктаедричних силікатів зі структурною формулою  $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8$  і є типовим представником мінералів зі стрічково-канальною структурою [7]. Мінерал має величину елементарної комірки  $13,37 \times 26,95$  Å, в якій розмір каналів дорівнює  $3,7 \times 10,6$  Å [8], характерний голчастий габітус кристалів довжиною до  $4-5$  мкм, що у суцільних масах утворюють сплутано-волокнисту мікротекстуру (рис. 2). Обмінна катіонна ємність мінералу коливається в межах  $4 - 40$  мг-екв/100 г.

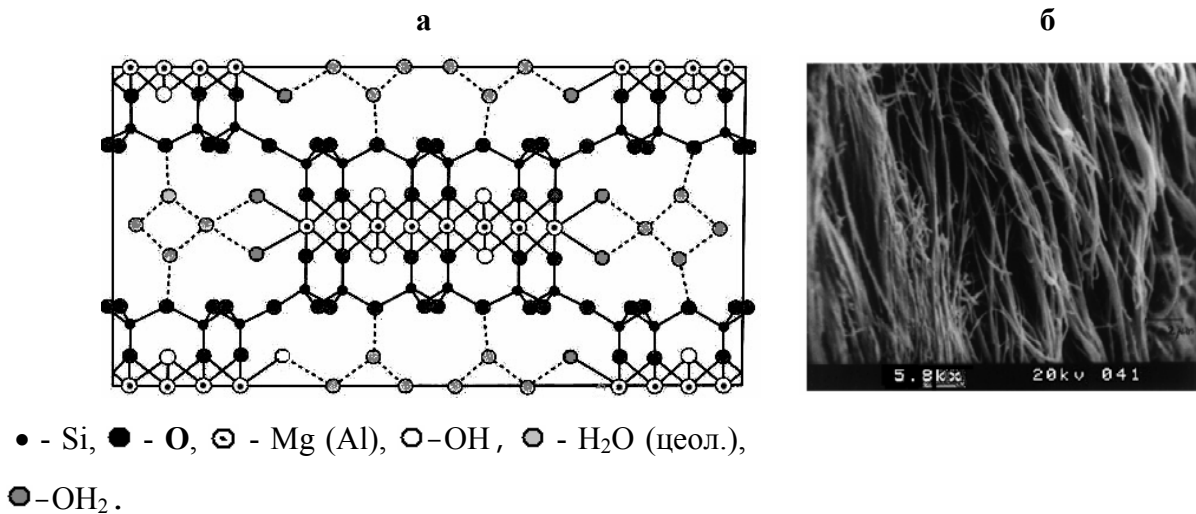
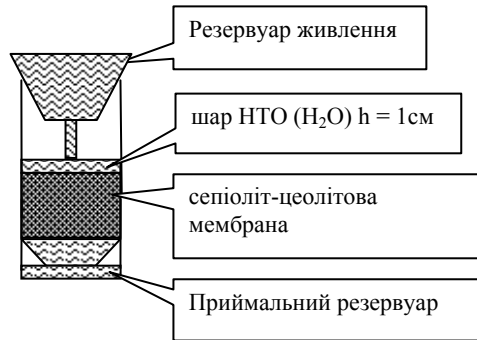


Рис. 2. Кристалічна структура (а) та мікротекстура (б) сепіоліту [7].

Із сепіоліту і цеоліту, подрібнених до порошку з сухою щільністю відповідно  $0,577$  г/см $^3$  і  $1,197$  г/см $^3$ , були створені модельні експериментальні системи із співвідношенням «сепіоліт/ цеоліт»  $50/50$  (С-1),  $60/40$  (С-2) і  $70/30$  (С-3). Мінеральну речовину, ретельно перемішану в міксері, поміщали у фільтраційну колонку з отвором  $44$  см $^2$ .

Крізь утворену мембрану товщиною  $80$  мм на першій стадії експерименту для визначення кінетичних параметрів фільтрації, адсорбції та ізотопно-водневого обміну між мінеральною та рідкою фазами профільтовували тритієву воду (НТО). На другій стадії експериментів для визначення параметрів процесу вилуговування тритію з мінерального сорбенту профільтовували крізь цю ж мембрану дистильовану воду. Схема експерименту та фільтраційної колонки наведена на рис. 3.



**Рис. 3.** Схема експерименту з фільтрації НТО (H<sub>2</sub>O) крізь композитну мембрану.

Швидкість фільтрації оцінена згідно закону Дарсі :

$$V_k = Q/S = K I; \quad |I = 1, V_k = K|, \quad (1)$$

де  $V_k$  - швидкість фільтрації,  $Q$  - витрата води (см<sup>3</sup>×добу<sup>-1</sup>),  $S$  - площа поперечного перерізу циліндру, де розміщувалась мембрана (см<sup>2</sup>),  $I$  - напірний градієнт.

Оскільки в умовах наших експериментів  $I = 1$  то, відповідно,  $V_k$  обчислювалось як відношення витрати води  $Q$  (см<sup>3</sup>×добу<sup>-1</sup>) до площі поперечного перерізу циліндру, де розміщувалась мембрана  $S$  (см<sup>2</sup>).

Проби фільтрату після очищення від органічних домішок (окиснення додаванням до розчину K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) та дистиляції змішували із сцинтилятором Ні Sife 3 Wallac у співвідношенні 8:12. Вміст тритію в підготовлених таким чином коктейлях визначався за допомогою лабораторного зразку рідинного сцинтиляційного β-спектрометра Triumpf, розробленого в Інституті геохімії навколишнього середовища НАН України [5] з вибірковими контрольними вимірами вмісту тритію на рідинному сцинтиляційному β-спектрометрі Quantulus 1220 (LKW Wallac).

Оцінка результатів співставлення вимірів на обох приладах [5] підтвердила можливість використання розробленого в Інституті геохімії навколишнього середовища β-спектрометра Triumpf для цілей виконаного експериментального дослідження без втрати необхідної аналітичної точності.

### **Результати та їх обговорення.**

Можливість використання сепіоліт-цеолітових мембран в якості реагенту для зниження концентрації тритію в НТО, що фільтрується крізь водопроникний реакційний бар'єр, визначається головним чином тими характеристиками, які можуть забезпечити достатню для конкретних технологічних задач швидкість фільтрації і прийнятну ефективність екстракції тритію з фільтрату.

Як показали результати експериментів, зміна пропорційного складу композиту в системах С-1, С-2, С-3 (відповідно від 50 до 70% сепіоліту) незначною мірою впливає на фільтраційні характеристики сепіоліт-цеолітових мембран (рис. 4).

Більш значуще і складніше цей процес змінюється в часі. Так, за перші 5 діб спостерігається прискорення фільтрації до 1,15 (система С-1), 1,2 (С-2) та 0,94 (С-3) см на добу, але згодом швидкість процесу зменшується і стабілізується на 70 - 90 доби на рівні 0,27 – 0,29 см на добу. Кінетика процесу може бути описана біекспоненціальними функціями виду (2):

$$V = a(1 - e^{-k_1 t}) + b(1 - e^{-k_2 t}); \quad (2)$$

де  $V$  – швидкість фільтрації (см/доба);  $a, b$  - параметри, що характеризують першу та другу стадії процесу фільтрації,  $k_1, k_2$  - швидкість цих процесів, доба<sup>-1</sup>,  $t$  – час (доба).

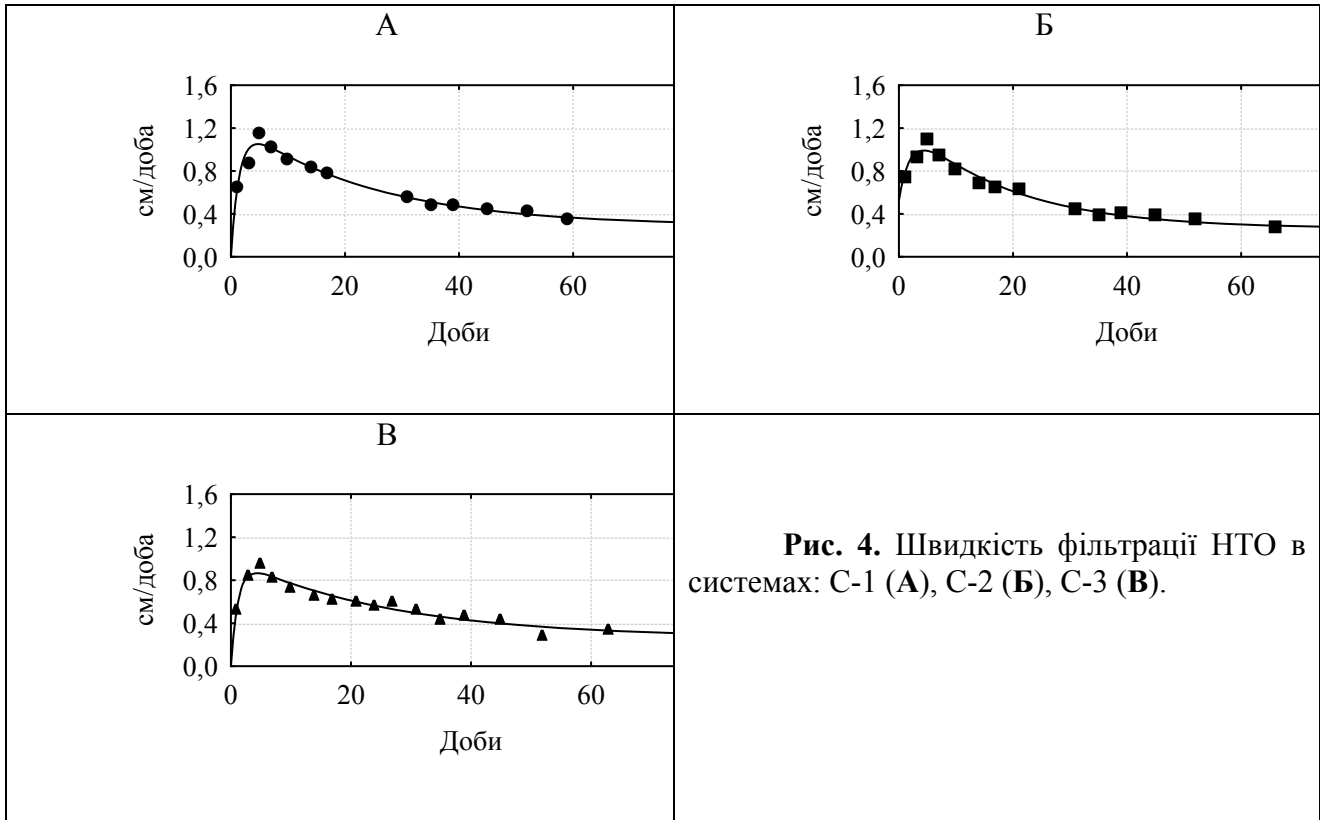


Рис. 4. Швидкість фільтрації НТО в системах: С-1 (А), С-2 (Б), С-3 (В).

Параметри біекспоненціальних рівнянь для експериментальних систем С-1, С-2, С-3 наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Кінетичні параметри швидкості фільтрації НТО крізь сепіоліт-цеолітові мембрани

Система	$a$ , см/доба	$k_1$ , доба <sup>-1</sup>	$b$ , см/доба	$k_2$ , доба <sup>-1</sup>	$R^2$
С-1	1,287	0,677	0,999	0,043	0,98
С-2	1,047	0,055	0,784	0,486	0,98
С-3	1,008	0,821	0,745	0,038	0,97

При фільтрації тритієвої води крізь композитні сепіоліт-цеолітові мембрани спостерігається зменшення питомої активності тритію у фільтраті. Для оцінки ступеня очистки НТО від тритію використано показник  $P_i$ , що обчислюється як відношення питомої активності тритію у фільтраті до його питомої активності у вихідній тритієвій воді (3):

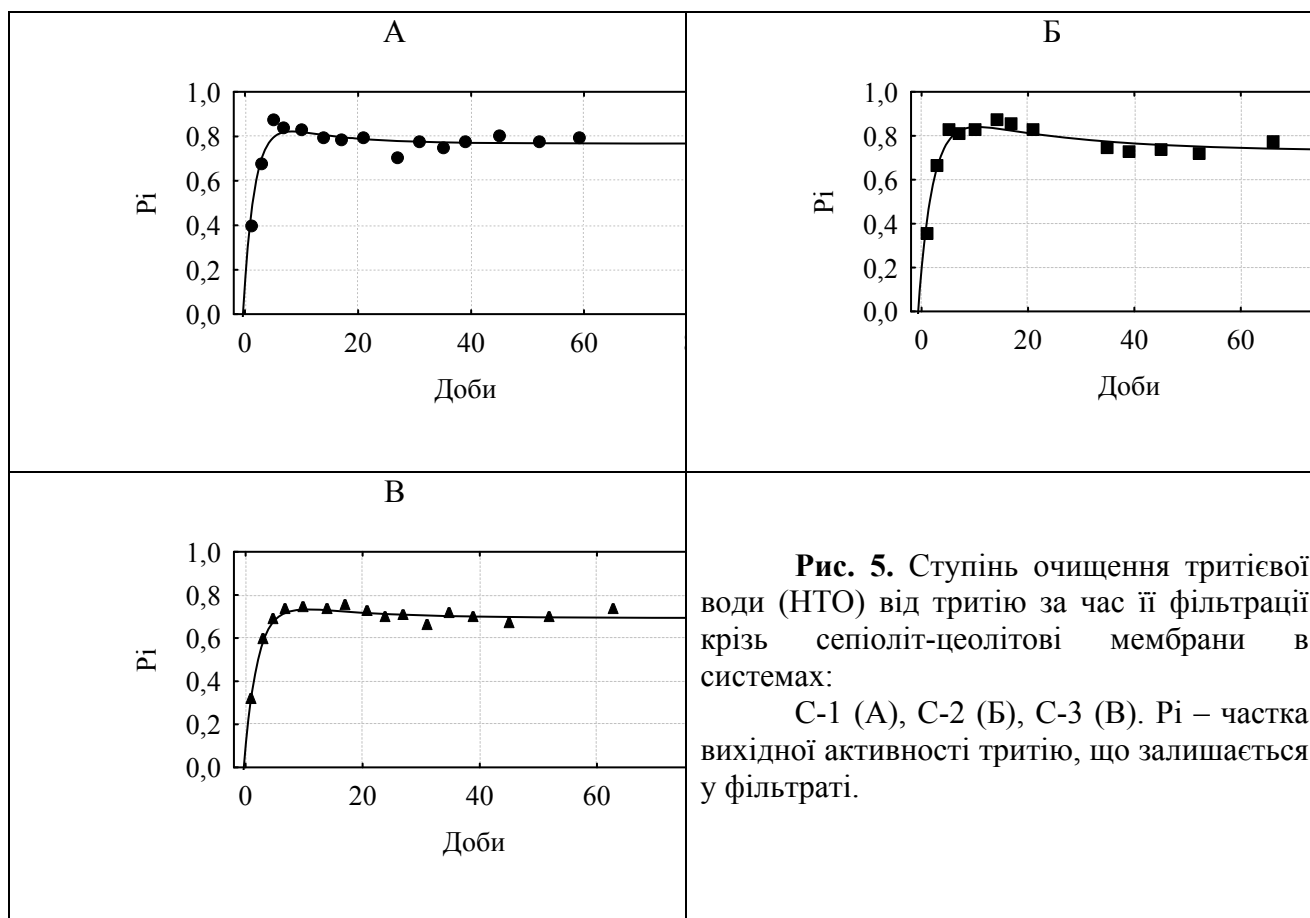
$$P_i = A_i / A_0 \tag{3}$$

де:  $P_i$  – частка питомої активності тритію, що залишається у фільтраті,  $A_i$  - питома активність тритію у фільтраті, Бк/см<sup>3</sup>,  $A_0$  питома активність тритію у вихідній НТО, Бк/см<sup>3</sup>.

За перші 5–7 діб цей процес обумовлюється розбавленням концентрації тритію у вихідній НТО за рахунок протієвої води (H<sub>2</sub>O), що міститься у мінеральній субстанції (рис. 5).

В подальшому розпочинається процес ізотопно-водневого обміну між рідкою і мінеральною фазами, коли молекули НТО заміщають молекули цеолітної H<sub>2</sub>O в каналних порожнинах сепіоліту (рис. 2), і далі відбувається заміщення структурних ОН-груп на ОТ-групи. При цьому ступінь очищення НТО від тритію стабілізується, але залежить від вмісту сепіоліту в композиті. Так, зі збільшенням кількості глинистого мінералу від 50% (система С-1) до 70% (система С-3). частка тритію, що залишається у фільтраті ( $P_i$ ), зменшується і

складає в системах С-1, С-2, С-3 відповідно 0,79, 0,72 і 0,70 від питомої активності тритію у вихідній НТО (рис. 5).



В цілому, взаємодія тритієвої води з мінеральною субстанцією при її фільтрації крізь мембрани в системах С-1, С-2 та С-3 може бути апроксимована кінетичними рівняннями другого порядку виду (4):

$$P_{i1} = ae^{-k_1 t} + b(1 - e^{-k_2 t}), \quad (4)$$

де  $P_{i1}$  – частка вихідної активності тритію, що залишається у фільтраті НТО;  $a$ ,  $b$  - параметри, що характеризують першу та другу стадії процесу ізотопно-водневого обміну між рідкою і мінеральною фазами,  $k_1$ ,  $k_2$  - швидкість цих процесів,  $\text{доба}^{-1}$ ,  $t$  – час (доба).

Параметри кінетичних рівнянь для експериментальних систем С-1, С-2, С-3 наведено в таблиці 2.

**Таблиця 2.** Кінетичні параметри очищення тритієвої води (НТО) від тритію при її фільтрації крізь сепіоліт-цеолітові мембрани

Система	$a$	$k_1, \text{доба}^{-1}$	$b$	$k_2, \text{доба}^{-1}$	$R^2$
С-1	0,148	0,096	0,768	0,493	0,95
С-2	0,196	0,043	0,730	0,373	0,96
С-3	0,097	0,070	0,694	0,434	0,98

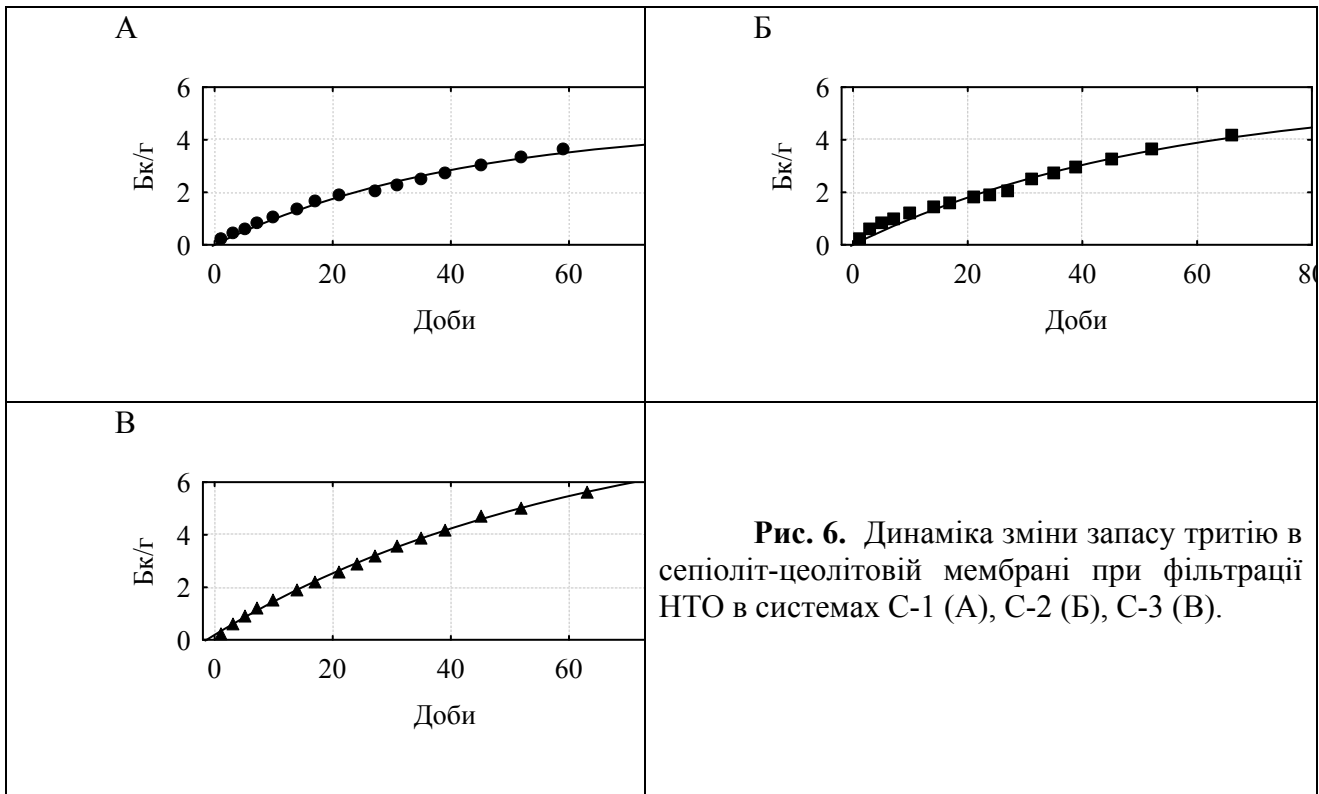
Зменшення питомої активності тритію у фільтраті, обумовлене вилученням його з НТО, призвело до накопичення важкого ізотопу водню у мінеральній мембрані. Для кількісної характеристики цього процесу використано показник, що обчислюється як різниця

запасу тритію у вихідному об'ємі НТО, який профільтрували крізь мінеральне середовище, та його запасу у фільтраті після пропускання крізь глинисто-цеолітову мембрану (5):

$$Q_m = Q_w - Q_f, \quad (5)$$

де  $Q_m$  – запас тритію в мінеральному середовищі, Бк;  $Q_w$  – запас тритію у вихідній НТО, Бк;  $Q_f$  запас тритію у фільтраті, Бк.

Оскільки маси мембран в експериментах дещо відрізнялися між собою, для співставної характеристики динаміки накопичення в них тритію використано питому характеристику запасу – Бк в одному грамі мінеральної маси (Бк/г). За час експериментів, що дорівнював близько 60 діб, відбувалось близьке до адитивного накопичення тритію в мінеральній мембрані (рис. 6).



**Рис. 6.** Динаміка зміни запасу тритію в сепіоліт-цеолітовій мембрані при фільтрації НТО в системах С-1 (А), С-2 (Б), С-3 (В).

Процес вилучення тритію сепіоліт-цеолітовими мембранами з НТО, що фільтрується, має часову залежність згідно кінетичним рівнянням виду (6):

$$Q_m = a - be^{-kt} \quad (6)$$

Параметри кінетичних рівнянь для експериментальних систем С-1, С-2 та С-3 наведено в табл. 3.

**Таблиця 3.** Кінетичні параметри накопичення тритію в сепіоліт-цеолітових мембранах при фільтрації НТО

Система	$a$	$b$	$k, \text{доба}^{-1}$	$R^2$
С-1	5,66	5,46	0,016	0,99
С-2	8,679	8,33	0,0095	0,99
С-3	8,736	8,544	0,016	0,99

Згідно виконаним нами раніше дослідженням, тритій може заміщати протій в різних структурних позиціях глинистих мінералів [3]. Для визначення співвідношення вмісту

тритію в адсорбованій та структурних формах після закінчення фільтрації крізь мінеральну мембрану НТО виконано промивання мінеральної суміші дистильованою водою.

Оскільки адсорбована форма знаходження тритію найменш міцно зв'язана з мінеральною матрицею, вважається, що саме ця форма, перш за все, обумовлює наявність тритію у фільтраті води. Характеристикою ступеня зв'язаності тритію з мінеральною матрицею є динаміка зменшення частки питомої активності тритію у фільтраті (рис. 7).

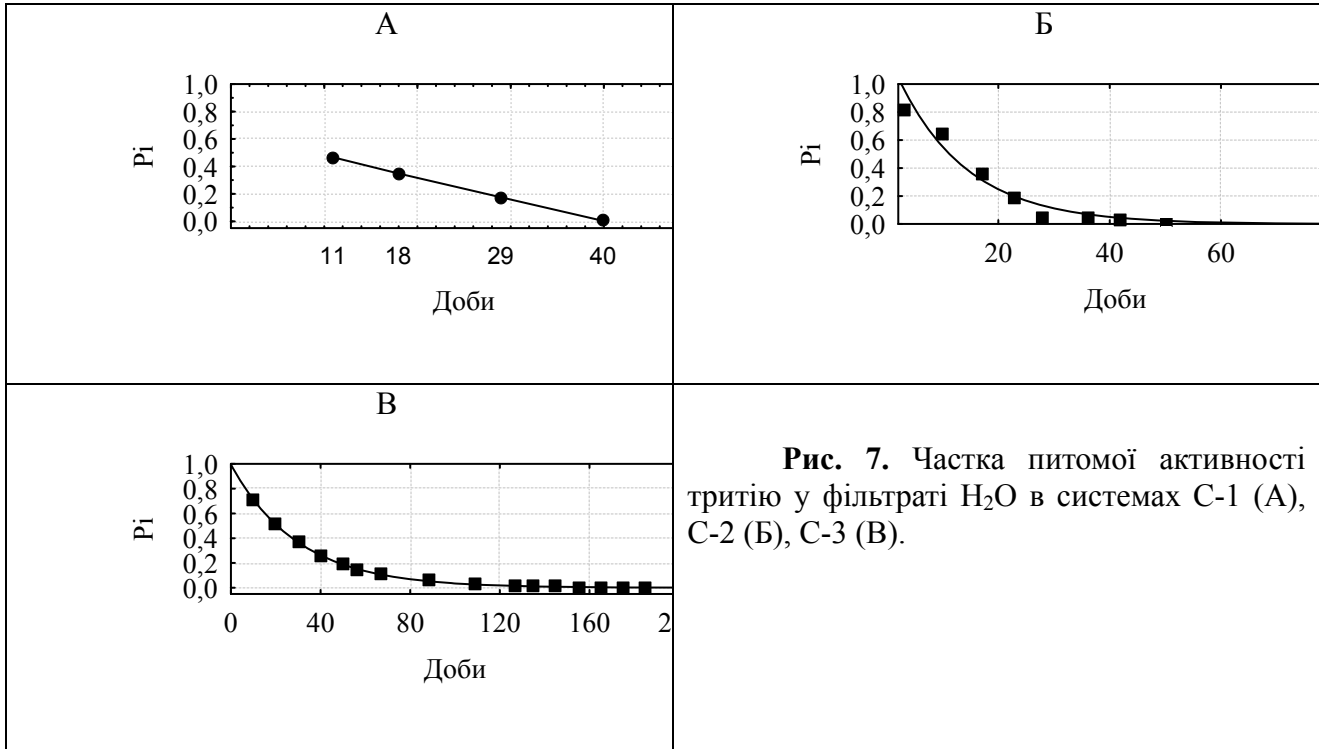


Рис. 7. Частка питомої активності тритію у фільтраті Н<sub>2</sub>О в системах С-1 (А), С-2 (Б), С-3 (В).

І якщо накопичення тритію у мінеральній мембрані прямо корелює із вмістом сепіоліту в суміші (тобто, чим більше сепіоліту, тим більше накопичується тритію в мембрані), то темп вилучення НТО з таких мембран відповідно зменшується. При цьому за наявності в суміші сепіоліту в кількості 50% повне вилучення адсорбованої форми НТО з мембрани відбувається за лінійним законом на протязі 40 діб (рис. 7А). При збільшенні вмісту сепіоліту в суміші цей процес стає дещо складнішим і більш тривалим (рис. 7Б, 7В), а для його апроксимації необхідно використання кінетичних рівнянь виду (7) для системи С-2 та виду (8) для системи С-3.

$$Pi_2' = ae^{-k_1 t} + be^{-k_2 t} \quad (7)$$

$$Pi_2'' = ae^{-k_1 t} \quad (8)$$

де  $Pi_2'$ ,  $Pi_2''$  – частки вихідної активності тритію, що залишаються у фільтраті Н<sub>2</sub>О;  $a$ ,  $b$  - параметри, що характеризують першу та другу стадії процесу ізотопно-водневого обміну між рідкою і мінеральною фазами,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_3$ - швидкість цих процесів,  $доба^{-1}$ ,  $t$  – час (доба).

На початковій стадії в системах С-2 і С-3 вилуговування тритію відбувається більш прискорено, коли у фільтрат переходять поверхнево адсорбовані молекули НТО. В подальшому вилучення тритію відбувається з матричних форм знаходження, тому процес уповільнюється, і він тим повільніший, чим більше вміст у суміші сепіоліту.

Співвідношення запасу тритію у поверхнево адсорбованій формі знаходження та такій, що більш міцно зв'язується з мінеральною матрицею, в експериментальних системах С-1, С-2 та С-3 наведено на рис. 8.

**Таблиця 4.** Параметри вилучення тритію із сепіоліт-цеолітових мембран при фільтрації H<sub>2</sub>O

Система	<i>a</i>	<i>k</i> <sub>1</sub> , доба <sup>-1</sup>	<i>b</i>	<i>k</i> <sub>2</sub> , доба <sup>-1</sup>	<i>k</i> <sub>3</sub> , доба <sup>-1</sup>	<i>R</i> <sup>2</sup>
C-1	45,74		1830,6			0,99
C-2	0,43	0,09	0,8	0,075		0,97
C-3	0,997				0,0333	0,99

Для оцінки ефективності сепіоліт-цеолітових композитів відносно вилучення тритію з розчинів НТО та його утримування при адсорбційно-десорбційних процесах та ізотопно-водневому обміні використані опосередковані показники – коефіцієнти накопичення *K<sub>n</sub>* та утримання *K<sub>u</sub>* (вирази 9 та 11):

$$K_n = Q_m \times Q_w^{-1} \times 100 \%, \quad (9)$$

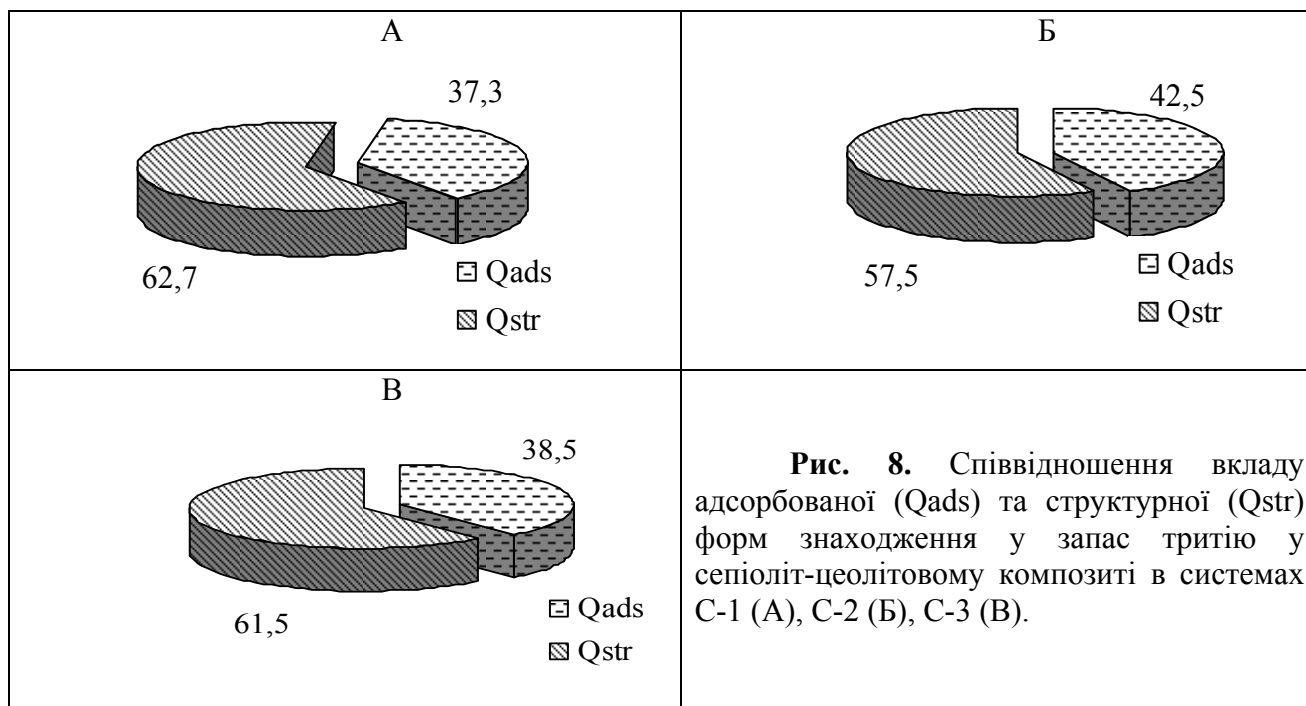
$$Q_m = Q_w - Q_f, \quad (10)$$

де *Q<sub>w</sub>* – запас тритію у вихідній НТО, яку профільтрували крізь мінеральне середовище, Бк; *Q<sub>m</sub>* – запас тритію в мінеральному середовищі, який обчислюється як різниця запасів тритію в НТО на вході в мінеральне середовище та його запасу у фільтраті *Q<sub>f</sub>* після пропускання крізь піщано-глинисту суміш, Бк.

$$K_u = Q_M \times (Q_m)^{-1} \times 100 \%, \quad (11)$$

$$Q_M = Q_m - Q_F, \quad (12)$$

де *Q<sub>M</sub>* – запас тритію (Бк) в елементарному об’ємі мінерального середовища після фільтрації H<sub>2</sub>O, який обчислюється як різниця запасу тритію, що залишився в ньому після профільтрування НТО, та запасу тритію у фільтраті H<sub>2</sub>O після проходження середовища міграції *Q<sub>F</sub>*.



**Рис. 8.** Співвідношення вкладу адсорбованої (Qads) та структурної (Qstr) форм знаходження у запас тритію у сепіоліт-цеолітовому композиті в системах C-1 (А), C-2 (Б), C-3 (В).

Узагальнюючою оцінкою можливості використання сепіоліт-цеолітових композитів в якості екстрагуючої речовини у проникних реакційних бар’єрах на шляху гідрогеофільтраційних потоків забруднених тритієм вод пропонується показник ефективної бар’єрності мінерального середовища *K<sub>br</sub>*. Цей показник відображає буферний ресурс мінерального композиту утримувати тритій, вилучений з НТО, навіть при фільтрації крізь мінеральну мембрану безтритієвої води (H<sub>2</sub>O) і розраховується як відсоток вилученої з НТО



кількості тритію, що залишається у композитній мембрані при фільтрації крізь неї протієвої води (вираз 13):

$$K_{br} = K_n \times 0,01 K_u, \quad (13)$$

де  $K_n$  – коефіцієнт накопичення тритію;  $K_u$  – коефіцієнт утримання тритію.

Отримані внаслідок експериментальних досліджень кількісні значення показників  $K_n$ ,  $K_u$  та  $K_{br}$  для систем С-1, С-2 та С-3 наведені в таблиці 5.

Таким чином, можна констатувати, що сепіоліт, глинистий мінерал зі стрічково-каналюю структурою має певні позитивні властивості, які дозволяють його використання в якості реагенту при створенні проникних реакційних бар'єрів на шляху розповсюдження забруднених тритієм гідрогеофільтраційних потоків. Отримані експериментальні дані свідчать, що сепіоліт має значний ресурс до вилучення і накопичення тритію з водного розчину і досить надійно фіксує його у своїй структурі (біля 60%).

**Таблиця 5.** Значення коефіцієнтів накопичення, утримання тритію та ефективної бар'єрності мінерального середовища

Система	$K_n$	$K_u$	$K_{br}$
С-1	31	92	28,5
С-2	35,7	82,1	29,3
С-3	41,3	97	39,1

### Висновки

Фільтраційні характеристики мембран із сепіоліт-цеолітових композитів з часом дещо змінюються. Швидкість фільтрації у всіх типах композитів (системи С-1, С-2 та С-3) сягає максимуму на 5 добу експериментів та згодом поступово зменшується і виходить на стабільний режим через 70–90 діб на рівні 0,27–0,29 см на добу.

За перші 5–10 діб відбувається розбавлення фільтрату НТО за рахунок вільної води, що знаходиться в мінеральній суміші навіть у повітряно-сухому стані. В подальшому включаються механізми молекулярного ( $H_2O \leftrightarrow НТО$ ) та матричного ізотопно-водневого обміну, що призводить до вилучення тритію з водного розчину, який профільтровується крізь сепіоліт-цеолітову мембрану, а відтак до зменшення питомої активності тритію у фільтраті. За цією ознакою може бути оцінений ступінь очищення фільтрату НТО внаслідок одноразової процедури профільтровування НТО крізь мінеральну мембрану.

Вилучення тритію сепіоліт-цеолітовою мембраною при довготривалому профільтровуванні НТО призводить до майже адитивного накопичення тритію в композиті з деяким зменшенням ємнісного ресурсу згідно кінетичному рівнянню першого порядку виду  $Q_m = a - be^{-kt}$ .

Запас тритію в композиті при профільтровуванні крізь нього НТО розподіляється таким чином, що більша його частина (біля 60%) закріплюється в матричній структурі сепіоліту. Інша частина тритію знаходиться в композиті в молекулярній (НТО) адсорбованій формі.

Збільшення вмісту сепіоліту в складі мінеральної суміші призводить до малосуттєвого зменшення швидкості фільтрації НТО, збільшення питомої ємності композиту для накопичення тритію, збільшення значень показників накопичення і утримання тритію та в цілому буферної здатності композитної мембрани.

1. Puls R.W., Powell R.M., Blowes D.W. et al. Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation. — Washington DC: US Environmental Protection Agency, 1998. — 102 p.
2. Пушкар'юв О.В., Приймаченко В.М. Оцінка кінетики ізотопно-обмінних реакцій в глинистих мінералах. //Збірник наукових праць/ Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2010. – вип.18. –С. 140-148.
3. Пушкар'юв О.В., Приймаченко В.М. Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами. //Збірник наукових праць/ Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2010. – вип..18. С.–149-156.

4. Пушкарев А.В., Долин В.В., Приймаченко В.М., Бобков В.Н., Пушкарева Р.А. Кинетика изотопно-водородного обмена в бентонито-песчаной смеси. //Збірник наукових праць/ Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2007. – вип.15. –С. 27-36.
5. Пушкарьов О.В., Приймаченко В.М., Золкін І.О. Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води. //Збірник наукових праць/ Інститут геохімії навколишнього середовища – Київ, 2012. – вип. 20. С.–98 -108.
6. Гречановська О.Е. Мінералогія та умови утворення родовищ породоутворюючих цеолітів Закарпаття. Дисертація. Київ. – 2011. – 227 с.
7. Aznar A.J., Casal B., Ruiz E. et. all Adsorption on methylene blue on sepiolite gels: spectroscopic and rheological studies. //Clay Minerals. – 1992, № 27, P. 101 – 108.
8. Galan E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. //Clay Minerals. -1996. – 31. – P. 443-453.

**Пушкарев А.В., Руденко И.М., Долин В.В. (мл.), Приймаченко В.М. СЕПИЛИТ-ЦЕОЛИТОВЫЕ КОМПОЗИТЫ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ВОДОПРОНИЦАЕМЫЕ РЕАКЦИОННЫЕ БАРЬЕРЫ**

*Для изучения буферных свойств сепиолит-цеолитовых композитов созданы модельные системы с различным соотношением цеолита (клинотилолита) Сокирницького месторождения (Украина) и сепиолита из месторождения Викалваро (Испания). В результате долговременных экспериментов оценены фильтрационные свойства минеральных смесей. Определены кинетические параметры адсорбции и десорбции трития при фильтрации тритиевой (НТО) и протиевой (H<sub>2</sub>O) воды через композитные мембраны. Дана оценка емкостных характеристик модельных минеральных смесей относительно накопления трития. Показано, что запас трития в композите в большей степени находится в матричной, чем в адсорбционной формах нахождения.*

**Pushkarev A.V., Rudenko I.M., Dolin V.V. (Jr.), Prymachenko V.M. SEPIOLITE-ZEOLITE COMPOSITES AS A POTENTIAL REACTIVITY WATERPROOF BARRIERS**

*For studying the buffer properties of sepiolite-zeolite composites have been created model systems with different ratios of zeolite (klinoptylolitu) deposit of Sokyrynytsia (Ukraine) and sepiolite deposit of Vikalvaro (Spain). As a result of long-term experiments have been evaluated filtration properties of mineral mixtures. The kinetic parameters of adsorption and desorption of tritium in filtering tritium (NTO) and protium (H<sub>2</sub>O) water through composite membranes. The estimation of capacitance characteristics of model mineral mixtures relative accumulation of tritium is given. It was shown that the supply of tritium in the composite are more found in the matrix than in the adsorption forms.*