

УДК 550.4

А. Пушкарев, канд. геол.-минералог. наук, вед. науч. сотрудник  
 E-mail: pushkarevigns@rambler.ru  
 И. Руденко, млад. науч. сотрудник  
 E-mail: Irina\_mihalovna@ukr.net

В. Скрипкин, науч. сотрудник  
 E-mail: PSRTL@rambler.ru, mailto:PSRTL@rambler.ru  
 ГУ "Інститут Геохімії Окружаючої Среди" НАН України  
 пр. Академіка Палладина, 34-а, г. Київ, 03680, Україна

## АДСОРБЦІЯ ТРИТИЯ ИЗ ВОДНИХ РАСТВОРОВ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫМИ ГЛІНІСТЫМИ МІНЕРАЛАМИ

(Рекомендовано членами редакційної колегії д-ром геол.-мінералог. наук, проф. В.М. Загнітком та д-ром геол. наук, проф. О.В. Митрохіном)

Експериментальними исследованиями выполнена оценка степени влияния поровой и адсорбционной воды на способность глинистых минералов экстрагировать тритий из водных растворов. С этой целью выполнены две серии экспериментов в закрытых системах "глинистый минерал – тритированная вода". В каждой серии использованы представители основных структурных типов глинистых минералов: каолинит (структурный тип 1:1), монтмориллонит и сапонит (структурный тип 2:1), пальгогрскит и сепиолит (ленточно-канальный тип структуры). В первой серии использованы глинистые минералы, термически необработанные. Во второй серии использованы термически обработанные глинистые минералы при температуре 110°C. Длительность экспериментов составляла до 6 месяцев. Полученные данные свидетельствуют, что термическая обработка улучшает адсорбционные свойства глинистых минералов. Доля запаса трития, извлеченного из исходной тритированной воды в экспериментальных системах (Кп), возросла в термически обработанных глинистых минералах всех структурных типов. Определены наиболее эффективные экстракторы трития из водного раствора, с величиной Кп = 52% (монтмориллонит) и 53% (сепиолит). Результаты экспериментов обоснованно подтверждают рациональность термической обработки глинистых минералов для увеличения их эффективности при использовании в качестве адсорбентов трития из водных растворов.

**Ключевые слова:** поровая и адсорбционная вода, каолинит, монтмориллонит, сапонит, пальгогрскит, тритированная вода, термическая обработка, запас трития.

**Актуальность.** Среди проблем, связанных с использованием радиоактивных материалов и функционированием ядерного топливно-энергетического комплекса важное место занимают задачи минимизации экологических последствий возможного загрязнения окружающей среды тяжелыми изотопами водорода. Как известно, главными источниками образования техногенного трития являются предприятия ядерной энергетики, а также пункты сохранения радиоактивных отходов (ПСРО). Большая часть трития (до 90%), наработанного в этих объектах находится в виде тритированной воды "НТО", где количество молекул  $H_2O$  >>> количества молекул НТО. Остальная часть представлена газом (НТ), который рассеивается в воздухе до безопасных концентраций. Поэтому актуальным является поиск эффективных и дешевых адсорбентов, позволяющие извлекать тритий из водных растворов и таким образом обеспечивать уменьшение радиационной нагрузки на окружающую среду в местах расположения АЭС и ПСРО.

**Анализ предыдущих исследований и публикаций.** Как показали предыдущие исследования, в НТО, которая фильтруется сквозь глинистые породы или композиты, образованные на основе глинистых минералов, существенно уменьшается удельная активность трития [2, 6-9]. Глинистые минералы, как известно, относятся к весьма распространенному в природе классу слоистых силикатов (филлосиликатов) [13]. Анализ потенциальных свойств слоистых силикатов накапливать и удерживать тритий показал, что главную роль в этом процессе играют их структурные и структурно-химические особенности [12]. Интенсивность и скорость изотопного обмена в системе "минерал – вода" определяются досягаемостью реакционных поверхностей минеральных частиц для молекул НТО, которая, в свою очередь, зависит от скорости обмена на границе раздела этих фаз и скорости диффузии трития в разных частях системы: порах, адсорбционном слое, межслоевой или цеолитной воде [16-17, 20].

Наличие в глинистых минералах в воздушно сухом состоянии поверхности адсорбированной (10-12%) и межслоевой (2-8%) воды приводит к разбавлению тритированной воды при ее взаимодействии с минераль-

ной субстанцией [18]. Обычно базальные плоскости филлосиликатов являются нейтральными, но в результате изоморфных замещений на них могут возникать отрицательные структурные заряды. Эти структурные заряды не заселяют базальные поверхности. Они создают электрические поля, которые во всех направлениях влияют на поверхностный обменный потенциал [14] и отвечают за рост катионной адсорбционной способности базальных поверхностей. Этот потенциал вместе с электрическим потенциалом, генерируемым протонным обменом, может существенно влиять на реактивность краевых поверхностей минеральных частиц. Кроме того, возможен эффект частичного блокирования доступа молекул НТО в реакционных позициях минеральных частиц за счет наличия на их поверхности двойного электрического слоя [4].

Особенности механизма реализации межфазовых взаимодействий в системе "глинистый минерал – НТО" до сих пор не совсем решены, поэтому нуждаются в дополнительных экспериментальных исследованиях.

**Цель исследований.** Определение наличия или отсутствия влияния поровой и адсорбированной на поверхности минеральных частиц воды на способность глинистых минералов адсорбировать тритий из водных растворов. С этой целью выполнена серия экспериментов в закрытых водно-минеральных системах. В качестве реагирующих веществ были использованы тритированная вода ("НТО"), исходные и термически обработанные глинистые минералы структурных типов 1:1, 2:1 и с ленточно-канальной структурой. На основе полученных экспериментальных данных планируется выполнить работы по разработке практических рекомендаций по выбору и подготовке минеральных адсорбентов на основе глинистых минералов для очистки водных растворов от трития.

**Материалы и методы.** Для создания экспериментальных систем использовались типичные представители различных структурных типов глинистых пород: каолинит Глуховского месторождения (Украина), монтмориллонитовая (далее монтмориллонит) и пальгогрскитовая (далее пальгогрскит) глины Черкасского месторождения (Украина), сапонит Варваровского месторож-

дения (Україна) и сепiolит из месторождения Викальваро (Испания). Как известно, главными структурными элементами глинистых минералов является гексагональные сетки кремний-кислородных тетраэдров, сочлененных с также гексагональными сетками алюминий (магний, железо и т.д.) – кислород – гидроксильных октаэдров [15]. Отличие минеральных разновидностей заключается в том, что структурные элементы в них сочленяются несколько по-разному.

В структурном типе 1:1, представителем которого является каолинит, в элементарном структурном пакете одна тетраэдрическая сетка сочленяется с одной октаэдрической сеткой. В октаэдрической алюмо-кислородной сетке значительная часть атомов кислорода замещена гидроксильными группами (ОН) таким образом, что ближайшее окружение ионов алюминия состоит из четырех OH-групп и двух ионов кислорода, которые являются общими для обеих сеток каждого слоя [15]. Смежные слои в таком минерале размещаются один относительно другого таким образом, что гидроксильные группы октаэдрической сетки одного слоя соприкасаются с кислородными атомами тетраэдрической сетки смежного слоя и между ними возникают водородные связи типа О-Н, которые мешают разбуханию пакета кристаллической решетки. В результате молекулы воды и обменные катионы не могут проникать в межлакетное пространство и поэтому, каолинит имеет небольшую емкость обмена ( $3 \times 10^{-3} - 15 \times 10^{-3}$  моль/100 г).

Вместе с тем, несмотря на отсутствие в структуре этого минерала молекул воды, как транспортных агентов тяжелого изотопа к местам расположения OH-групп, тяжелый изотоп водорода, тем не менее, накапливается в минеральной матрице [12]. В условиях увлажненности минерала НТО за короткое время заполняет поровое пространство между минеральными частицами и формирует начальный адсорбционный слой. Таким образом обеспечивается включение механизмов изотопного обмена за счет взаимодействия поверхностью адсорбированных молекул НТО с внутренними OH-группами в приповерхностных сетках Al-гидроксильных октаэдров в кристаллатах каолинита.

В макромолекулярных пакетах минералов типа 2:1, к которым относится группа смектитов и, соответственно, минералы монтмориллонит и сапонит, между двумя гексагональными сетками алюминий – кремний-кислородных тетраэдров расположена одна октаэдрическая алюминий-кислородно-гидроксильная (в монтмориллоните) или магний – кислородно-гидроксильная (в сапоните) сетки [15]. В диоктаэдрическом монтмориллоните в центральном слое из каждого трех октаэдров только два заселены трехвалентными катионами ( $Al^{3+}, Fe^{3+}$ ), которые упорядоченно чередуются с вакантными октаэдрами. В триоктаэдрическом сапоните, в отличие от монтмориллонита, в октаэдрическом слое находятся двухвалентные ионы  $Mg^{2+}$  и вакантные позиции в нем отсутствуют.

Верхние и нижние поверхности элементарных пакетов монтмориллонита и сапонита покрыты атомами кислорода, поэтому связь между пакетами слабая, где действуют Ван-дер-Ваальсовы межмолекулярные силы. Между пакетами находятся молекулы воды, за счет которых на межфазовых границах минеральных частиц формируется двойной диффузный слой [19]. Вхождение молекул НТО в межслоевое пространство монтмориллонита ускоряется при разбухании сухой минеральной массы при ее контакте с тритированной водой, сопровождаемое существенным увеличением расстояния между структурными пакетами в монтмориллоните от 9,6 до 12,5-28 Å [3] (и несколько меньше в сапоните). При этом создаются условия для регидратации обменных катионов (Na, K, Ca, Li и др.) что ведет

к изъятию их из гексагональных колец структуры в межслоевое пространство. Как следствие, увеличивается возможность для обмена протона структурной OH-группы минерала на тритон ( $^3H^+$ ) молекулы НТО.

В основе структуры минералов с ленточно-канальной структурой лежат спаренные кремний-кислородные цепочки пироксенового типа [10]. Кремний-кислородные тетраэдры соединяются в ленты катионами  $Mg^{2+}$  и  $Al^{3+}$ , которые дополняются до октаэдрической координации связанными с ними гидроксильными группами. Толщина таких лент идентична толщине такого слоя в силикатах типа 2:1 и составляет 0,92-0,94 нм. Ширина ленты в палыгорските – около 1,2 нм, а в сепиолите 1,8 нм. Ленты соединяются между собой вдоль оси "с" атомами кислорода таким образом, что создают в плоскости "аэ" квинаксную (шахматную) структуру. Трехэтажные ленты в структуре палыгорскита и сепиолита чередуются с цеолитными каналами, где находятся молекулы воды двух типов. Один тип связан с координационно ненасыщенными ионами на боковых стенах каналов (это координационно связанный вода). Другой тип воды не связан с какими-то кристаллографическими местами и только заполняет цеолитные полости (цеолитная вода). В случае взаимодействия палыгорскита с тритированной водой молекулы НТО могут проникать сквозь каналы минеральной структуры, где обмениваться с молекулами цеолитной и координационно связанный  $H_2O$ .

Для выявления исследуемого эффекта влияния термической обработки глинистых минералов на их способность адсорбировать тритий из водных растворов были проведены две серии экспериментов. В обеих сериях использовались идентичные минеральные вещества, измельченные до размера частиц 0,25 мм.

Для создания первой экспериментальной серии использовались исходные, термически необработанные минералы (системы: K1 с каолинитом, M1 – с монтмориллонитом, Ca1 – с сапонитом, P1 – с палыгорским и Сеп1 – с сепиолитом). Для создания второй экспериментальной серии (соответственно: K2, M2, Ca2, P2 и Сеп2) исходные минералы были термически обработаны в сушильном шкафу при температуре 110°C в течение 5 часов. Охлаждение минеральных масс выполнялось в эксикаторе с просушенным воздухом при помощи кюветы, наполненной  $CaCl_2$ . Охлажденные навески исследуемых минералов помещались в стеклянные сосуды, заливались НТО и плотно закрывались с целью проведения экспериментов в условиях закрытых систем. Продолжительность экспериментов составляла до 6 месяцев.

После окончания экспериментов пробы остаточного раствора были профильтрованы и очищенные от органических примесей (окисление добавлением в раствор  $K_2Cr_2O_7$ ). После дистилляции порции проб смешивали со сцинтиллятором Hi Safe 3 Wallac в соотношении 8:12. Содержание трития в подготовленных таким образом эмульсиях определялось с помощью жидкостного сцинтилляционного β-спектрометра Quantulus 1220 (LKW Wallac) с погрешностью не более 5%.

**Результаты экспериментов и их обсуждение.** Поверхностно адсорбированная вода в глинистых минералах является слабосвязанной, ее молекулыдерживаются на поверхности минеральных частиц за счет сил межмолекулярного взаимодействия с поверхностью атомами минеральных частиц. Эта, энергетически слабо связанный вода удаляется из глинистых минералов по данным дифференциального термического анализа (ДТА) при температуре до 110°C.

Потеря влаги из воздушно-сухих минеральных масс вследствие их прогрева при температуре до 110°C приведена в табл. 1.

Таблица 1

Потеря поверхностно-адсорбированной воды, в результате термической обработки глинистых минералов				
Минерал	Температура прогревания, °C	Вес до прогревания, г.	Вес после прогревания, г.	Уменьшение веса, %
каолинит	110	120	118	1,67
монтмориллонит	110	100	86,88	13,12
сапонит	110	100	87,43	12,57
пальгогорскит	110	100	89,55	10,45
сепиолит	110	47,8	42,8	10,46

Полученная характеристика содержания влаги в различных структурных типах глинистых минералов позволяет составить представление об их обменном потенциале. Так, в соответствии с особенностями структуры, эти группы минералов характеризуются различной емкостью поверхностно адсорбированной влаги. Например, для каолинита (структурный тип 1:1) содержание поверхностно адсорбированной влаги составляет чуть менее 2% в результате плотного сочленения пакетов тетраэдрической и октаэдрической сеток (таблица 1). Поэтому проникновение молекул НТО в обменные позиции каолинита очевидно должно быть затрудненным в случае взаимодействия этого минерала с тритированной водой.

В минералах со структурным типом 2:1 емкость поверхностно адсорбированной влаги является наибольшей (13,12% в монтмориллоните и 12,57% в сапоните). Благодаря этому такие минералы имеют наибольший потенциал для транзита молекул НТО в межслоевое пространство и дальнейшего молекулярного НТО→H<sub>2</sub>O обмена. Вместе с тем, наличие достаточно большого количества поверхностно адсорбированной влаги даже в воздушно сухой минеральной массе вносит некото-

рые корректизы в процесс протий-тритиевого обмена в системе "минерал – НТО". На начальной стадии такого процесса исходная поверхностно адсорбированная вода влияет на уменьшение удельной активности триния в тритированной воде посредством ее разбавления в соответствии с выражением (1).

$$D = W_0 / (Vs + W_0), \quad (1)$$

где  $D$  – Показатель степени разбавления исходной тритированной воды в закрытой системе "минерал – НТО",  $W_0$  – начальный объем тритированной воды в закрытой водно-минеральной системе, мл,  $Vs$  – объем поверхностно адсорбированной воды в минеральной массе, мл.

Аналогичный эффект может наблюдаться и в минералах с ленточно-канальной структурой – в пальгогорските и сепиолите, где количество поверхностно адсорбированной воды в минеральной массе составляет около 10,5%.

Показатель степени разбавления тритированной воды непосредственно в конкретных экспериментальных водно – минеральных системах ( $D$ ), где были использованы определенные объемы НТО и соответствующие массы термически необработанных глинистых минералов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Степень разбавления исходной НТО	Глинистые минералы				
	Каолинит	Монтмориллонит	Сапонит	Пальгогорскит	Сепиолит
$D$	0,996	0,968	0,982	0,974	0,988

Значения показателя степени разбавления тритированной воды естественно зависят от конкретных соотношений масс, используемых реагирующих веществ в конкретных экспериментальных системах. Вместе с тем, они дают представление о значимости влияния количества поровой и поверхностно адсорбированной воды на процессы изотопно-водородного обмена между тритированной водой и минеральным адсорбентом. Так, наибольший вклад в разбавление тритированной воды при ее взаимодействии с минеральной массой возможен в системах с монтмориллонитом ( $D = 0,968$ ) и наименьший эффект разбавления – в системах с каолинитом ( $D = 0,996$ ). В дальнейшем межфазовом взаимодействии наличие молекул такой воды может частично блокировать процесс вхождения молекул НТО в межслоевое пространство глинистых минералов и уменьшать возможность протий-тритиевого обмена в их структурных OH-группах.

После замещения в минеральной массе исходной поровой и адсорбированной влаги тритированной водой начинается извлечение триния из раствора минеральным адсорбентом. Для количественной оценки эффективности этого процесса целесообразно использовать такой параметр, как запас триния в минеральной массе.

В условиях закрытых экспериментальных систем эта величина исчислялась, как разница запаса триния в тритированной воде соответственно до и после ее взаимодействия с минеральной массой (2):

$$Q_m = Q_w - Q_f, \quad (2)$$

где  $Q_m$  – запас триния в массе минеральной среды, Бк;  $Q_w$  – начальный запас триния в использованном объеме исходной "НТО", Бк;  $Q_f$  – запас триния в объеме "НТО", которая взаимодействовала с минеральной массой после завершения эксперимента, Бк.

Таблица 3

Система	Масса минеральной навески, г	Объем НТО, дм <sup>3</sup>	Удельная активность триния, Бк/дм <sup>3</sup>		Уменьшение удельной активности триния, %
			до эксперимента	после эксперимента	
К 1	150	600	5130	4790	6,6
М 1	200	800	2560	1367	46,61
Са 1	87,5	300	2560	1250	51,17
П 1	250	800	2048	1676	18,16
Сеп 1	250	800	2560	1414	44,76

Как видно из приведенных данных, эффективность снижения удельной активности трития в экспериментальном объеме "НТО" термически необработанными глинистыми минералами увеличивается в ряду систем:  $Ca1 < K1 < П1 < M1 < Сеп1$ . Частично этот процесс обеспечивается разбавлением тритированной воды за счет поровой и адсорбированной влаги, которая присутствует в воздушно сухой минеральной массе (табл. 1).

Накопление трития в минеральных адсорбентах представлено в табл. 4. Долевая часть адсорбированного из водного раствора трития выражена коэффициентом  $K_n$ , который рассчитывается согласно выражению (3):

$$K_n = Q_m \times Q_w^{-1} \times 100 \quad (3)$$

где  $Q_w$  – запас трития в исходной "НТО", Бк;  $Q_m$  – запас трития в элементарном объеме минеральной среды, Бк.

Согласно приведенным данным, среди термически необработанных глинистых минералов наименьшая адсорбционная способность отмечена у каолинита (19%), а наибольшая – у сепиолита (41,5%).

Термическая обработка глинистых минералов приводит к удалению из минеральной массы поровой и поверхностно адсорбированной воды. Поверхность минеральных частиц активируется, а базальные участки структур, теряя ассоциированные с ними полярные молекулы воды, могут при этом, сохранять некомпенсированные заряды. Одновременно термическая обработка глинистых минералов ведет к увеличению количества высокозергетических адсорбционных центров [11].

Таблица 4

Изменение запаса трития в термически необработанных глинистых минералах при их взаимодействии с НТО

Система	Запас трития в исходной НТО, ( $Q_w$ ), Бк.	Масса минеральной навески, г	Удельный запас трития в минеральной массе, Бк/г.	Запас трития в минеральной массе, ( $Q_m$ ), Бк.	Доля запаса трития в минеральной массе ( $K_n$ ), %
K 1	3075	150	3,9	585	19,0
M 1	2050	200	3,7	740	36,1
Ca 1	3075	150	6,2	930	30,2
П 1	2050	250	2,2	550	26,8
Сеп 1	2050	250	3,4	850	41,5

При планировании экспериментов с термической обработкой глинистых минералов предполагалось, что их последующий контакт с тритированной водой может привести к более интенсивной экстракции трития из водного раствора. Прежде всего, этому должно способствовать освобождение минеральной массы от поровой и поверхностно адсорбированной воды. Кроме того, при взаимодействии тритированной воды (которая, как мы отмечали, представляет собой смесь молекул  $H_2O \gg HTO$ ) с активированными минеральными частицами возможно проявление эффекта фракционирования изотопов водорода.

Процесс молекулярной адсорбции на межфазовой границе "вода – минеральная частица" сопровождается формированием граничного адсорбционного слоя [5]. В его пределах обычно развивается двойной электрический слой (ДЭС), имеющий характер электрического конденсатора. Нарушения электронейтральности адсорбирующих поверхностей ведет к развитию в ДЭС электрокинетических явлений, поляризации и притягивания, приближенных к минеральной частице молекул воды.

Важнейшей особенностью сорбционных процессов является их динамический характер. Каждая адсорбированная частица (молекула) обладает различной прочностью связей с поверхностью, которая определяется

временем задержки частицы на адсорбирующей поверхности или временем адсорбции  $t$  [1].

Для физической адсорбции, обусловленной слабыми компонентами поверхностной энергии, это время очень мало и составляет до  $10^{-13}$  с. Поэтому, величина адсорбции, т.е. задержки частицы поверхностью, является кинетическим фактором, который и определяет соотношение адсорбированных и десорбированных молекул. Таким образом, динамический характер адсорбционно-десорбционных процессов позволяет ожидать проявление эффекта фракционирования молекул с разной молекулярной массой ( $H_2O$  и НТО) и преимущественное удержание у адсорбционной поверхности минеральных частиц более инерционных молекул НТО.

В результате проведенных экспериментов с глинистыми минералами, представляющими различные структурные типы кристаллических решеток (1:1, 2:1 и ленточно-канального типа) получены данные, подтверждающие общие представления об адсорбционно-десорбционном взаимодействии в системах "глинистый минерал – тритированная вода".

Как следует из табл. 5, практически во всех исследованных глинистых минералах после термической обработки было зафиксировано увеличение их способности адсорбировать тритий из водного раствора.

Таблица 5

Изменение запаса трития в термически обработанных глинистых минералах при их взаимодействии с НТО

Система	Запас трития в исходной НТО, ( $Q_w$ ), Бк.	Масса минеральной навески, г	Удельный запас трития в минеральной массе, Бк/г.	Запас трития в минеральной массе, ( $Q_m$ ), Бк.	Доля запаса трития в минеральной массе ( $K_n$ ), %
K 2	1990	101,04	4,4	458	23,0
M 2	3075	94,2	17	1601	52,1
Ca 2	3075	104,2	9,4	979	31,9
П 2	3075	100	12,5	1250	40,7
Сеп 2	3075	100	16,4	1640	53,3

При сравнительном анализе результатов проведенных экспериментов отчетливо прослеживается общая закономерность. Термическая обработка глинистых минералов всех исследованных структурных типов (1:1, 2:1 и ленточно-канального типа) несколько снижает возможность частичного разбавления контактирующей с ними тритированной воды. Содержащаяся в термиче-

ски необработанной минеральной массе *in situ* влага (поровая и поверхностно адсорбированная) обеспечивает некоторое, незначительное снижение удельной активности трития в "НТО" лишь на начальном этапе межфазового взаимодействия.

Активация при термической обработке поверхности минеральных частиц обеспечивает частичное фракци-

онирование микшированной водной массы "Н<sub>2</sub>O + НТО". В граничном адсорбционном слое в ходе динамических адсорбционно-десорбционных процессов при времени задержки молекул в граничном слое порядка 10<sup>-13</sup> с более тяжелые молекулы НТО задерживаются с большим преимуществом. Этот эффект обеспечивает большую возможность для обменных

изотопно-водородных реакций в более прочных позициях глинистых минералов – в межслоевом пространстве и в позициях структурных OH-групп. В конечном итоге весь комплекс этих процессов приводит к увеличению способности глинистых минералов адсорбировать тритий из водных растворов (рис. 1).

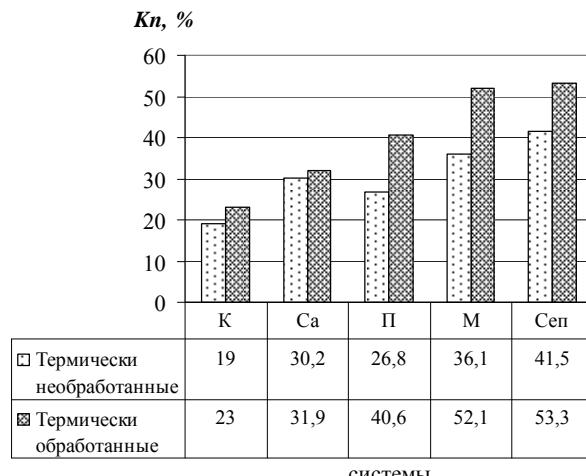


Рис. 1. Доля запаса трития (Kn, %) в минеральной массе экспериментальных систем:

Индексы глинистых минералов: К - каолинит, Са – сапонит, П – палыгорскит, М – монтмориллонит, Сеп – сепиолит

После термической обработки способность глинистых минералов адсорбировать тритий из водных растворов возрастает в ряду:

каолинит < сапонит < палыгорскит < монтмориллонит < сепиолит.

При этом, приращение доли запаса трития, извлеченного из водного раствора глинистыми минералами после термической обработки, составило от 1,7% в сапоните и до 16% в монтмориллоните.

Согласно приведенным результатам экспериментальных исследований, можно утверждать, что термическая обработка повышает адсорбционные свойства глинистых минералов. Освобождение порового пространства в минеральной массе, активация поверхности минеральных частиц с формированием двойного электрического слоя на границе раздела твердой и жидкой фаз увеличивают способность глинистых минералов экстрагировать тритий из водных растворов. Полученные данные обоснованно подтверждают исходный тезис о рациональности термической обработки глинистых минералов для увеличения их эффективности при использовании в качестве адсорбентов трития из водных растворов.

**Выводы.** Экспериментальными исследованиями, выполненными для оценки влияния термической обработки на повышение адсорбционных свойств глинистых минералов для экстрагирования трития из водных растворов установлено:

1. Термическая обработка глинистых минералов при 110°C приводит к освобождению пор в минеральной массе, удалению поверхности адсорбированной воды, которая удерживается на минеральных частицах. Фиксируемая потеря массы составляет от 1,7% в каолините и до 13% в монтмориллоните и сапоните.

2. При взаимодействии тритированной воды с термически необработанными глинистыми минералами наблюдается слабый эффект разбавления НТО за счет поровой и адсорбированной на минеральных частицах воды. Снижение удельной активности трития при этом составляет от 0,996 у каолинита и до 0,968 у монтмориллонита.

3. После термической обработки активированные поверхности минеральных частиц являются благоприятной субстанцией для более преимущественного удержания в приграничном слое молекул НТО в условиях динамического адсорбционного процесса.

4. Термическая обработка, улучшает способность глинистых минералов адсорбировать тритий из водного раствора. Накопление трития в термически обработанных глинистых минералах увеличивается в ряду от сапонита до монтмориллонита (соответственно от 1,7% до 16%). При этом, доля запаса трития (Kn) в сепиолите возрастает до более 53%.

#### Список використаних джерел

1. Де Бур И. Х. Динаміческий характер адсорбции [Текст] / И. Х. Де Бур. – М.: -Л.: Изд. иностранной литературы, 1962. – 291 с.
2. Динаміка накопичення тритію в мінеральному середовищі [Текст] / О. В. Пушкарьов, А. С. Литовченко, Р. О. Пушкарьова, Е. О. Яковлев // Мінеральні ресурси України. – Київ, 2000. – № 3. – С. 42-45.
3. Лазаренко Е. К. Курс минералогии. [Текст] / Е. К. Лазаренко. – М.: Вища школа, 1971. – 608 с.
4. Попов В. Г. Іонообмінна концепція в генетическій гидрогоеохімії [Текст] / В. Г. Попов, Р. Ф. Абдрахманов ; Под. ред. д-ра г.-м. н., проф., акад. РАЕН В. Г. Попова. – Уфа: "Гілем", 2013. – 355 с.
5. Поспелов Г. Л. Парадокси, геолого-фізическая сущность и механизмы метасоматоза. [Текст] / Г. Л. Поспелов. – Новосибирск: Наука, 1973. – 355 с.
6. Пушкарьов О. В. Оцінка кінетики ізотопно-обмінних реакцій в глинистих мінералах [Текст] / О. В. Пушкарьов, В. М. Приймаченко // Збірник наукових праць. Інститут геохімії навколишнього середовища. – Київ, 2010. – Вип.18. – С. 140-148.
7. Пушкарьов О. В. Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами [Текст] / О. В. Пушкарьов, В. М. Приймаченко // Збірник наукових праць. Інститут геохімії навколишнього середовища. – Київ, 2010. – Вип. 18. – С. – 149-156.
8. Пушкарьов О. В. Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води [Текст] / О. В. Пушкарьов, В. М. Приймаченко, І. О. Золкін // Збірник наукових праць. Інститут геохімії навколишнього середовища. – Київ, 2012. – Вип. 20.- С. 98-108.
9. Сепіоліт-цеолітові композити як потенційні водопроникні реакційні бар'єри [Текст] / О. В. Пушкарьов, І. М. Руденко, В. В. Долін (мол.), В. М. Приймаченко // Збірник наукових праць. Інститут геохімії навколишнього середовища. – Київ, 2014. – Вип. 23. - С. 98-107.
10. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов [Текст] / Ю. И. Тарасевич. – К.: Наук. думка, 1988. – 248 с.
11. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – К.: Наук. думка, 1975. – 348 с.
12. Assessment of the potential ability of phyllosilicates to accumulate and retain tritium in structural OH-groups. [Текст] / A. S. Lytovchenko, A. V. Pushkarev, V. P. Samodurov et al. // Мінерал. журн. – 2005. – № 2. – С. 59-65.

13. Bailey S. W. Summary and recommendation of the AIPEA Nomenclature committee / S. W. Bailey [Text] // Clay Science. – 1979. – Vol. 5, № 4. – P.209-220.
14. Bleam W. F. The nature of cation substitution sites in phyllosilicates [Text] / W. F. Bleam // Applied Clay Minerals. – 1990. – Vol. 38. – P. 527-536.
15. Deer W. A. Rock-forming minerals [Text] / W. A. Deer., R. A. Howie, J. Zussman. – London: Longmans, 1962. – Vol. 3. – 317 c.
16. Goldansky V. I. Tuneling phenomena in Chemical Physics. [Text] / V. I. Goldansky, L. I. Trahkenberg, V. N. Flerov. – N.-Y.: Gordon and Breach Science Publishers, 1989. – 328 p.
17. Hammes-Shiffer S. Mixed quantum-classical dynamics of single proton, multiple proton, and proton-coupled electron transfer reaction in the condensed phase [Text] / S. Hammes-Shiffer // Advances in Classical Trajectory Methods. – 1998. – Vol. 3. – P. 73-119.
18. Tritium accumulation and preservation into phyllosilicates and mineral mixtures for environmental protection. [Text] / P. Fenoll Hach-Ali, V.P. Samodurov et al. // Project INTAS 2001-2166 (TRITAR): Final report. – Granada, 2001. – Annex 1. – P. 1-35.
19. Wersin P. Modelling bentonite – water interactions at high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects [Text] / P. Wersin., E. Curti, C. A. J. Apello // Applied Clay Science. – 2004. – Vol. 26. – P. 250-251.
20. Zahn D. Quantum-classical simulation of proton migration in water [Text] / D. Zahn, J. Brickmann // Jsr. J. Chem. – 1999. – Vol. 39, № 3-4. – P. 463-482.
- References**
1. De Bur, I.H. (1962). Dinamicheskij harakter adsorbzii. Moskow, Leningrad. [in Russian].
2. Pushkar'ov O.V., Lytovchenko A.S., Pushkar'ova R.O., Jakovlev E.O. (2000). Dynamika nakopychennja trytiju v mineral'nomu seredovishchi. Kyiv, Mineralni resursy Ukrayni, 3, 42-45. [in Ukrainian].
3. Lazarenko E.K. (1971). Kurs mineralogii. Moskow: Vysshaja shkola, 608 p. [in Russian].
4. Popov V.G., Abdrahanov R.F. (2013). Ionoobmennaja koncepcija v geneticheskoj gidrogeohimii. Ed. by V.G. Popov. Ufa: Gilem, 355 p. [in Russian].
5. Pospelov G.L. (1973). Paradoksy, geologo-physicheskaja sushchnost i mehanizmy metasomatoza. Novosibirsk: Nauka, 355 p. [in Russian].
6. Pushkar'ov O.V., Pryjmachenko V. M. (2010a). Ocinka kinetyki izotopno-obminnyh reakcij v glynystyh mineralah. Kyiv, Zbirnyk naukovyh prac. Instytut geohimii navkolyshn'ogo seredovishha, 18, 140-148. [in Ukrainian].
7. Pushkar'ov O.V., Pryjmachenko V. M. (2010b). Vzajemodija trytjevoi vody z glynystymy mineralamy. Kyiv, Zbirnyk naukovyh prac, Instytut geohimii navkolyshn'ogo seredovishha, 18, 149-156. [in Ukrainian].
8. Pushkar'ov O.V., Pryjmachenko V.M., Zolkin I.O. (2012). Vlastyvosti bentonito-ceolitovyh kompozitiv shhodo vyluchennja trytiju z trytjevoi vody. Kyiv, Zbirnyk naukovyh prac. Instytut geohimii navkolyshn'ogo seredovishha, 20, 98-108. [in Ukrainian].
9. Pushkar'ov O.V., Rudenko I.M., Dolin V.V. Jr., Pryjmachenko V.M. (2014). Sepiolit-ceolitovi kompozity jak potencijni vodopronyknji reakcijni barjery. Kyiv, Zbirnyk naukovyh prac. Instytut geohimii navkolyshn'ogo seredovishha, 23, 98-107. [in Ukrainian].
10. Tarasevich Ju.I. (1988). Strojenije i himija poverhnosti sloistykh silikatov. Kyiv, Naukova Dumka, 248 p. [in Russian].
11. Tarasevich Ju.I., Ovcharenko F.D. (1975). Adsorbciya na glinistyh mineralah. Kyiv, Naukova Dumka, 348 p. [in Russian].
12. Lytovchenko A.S., Pushkarev A.V., Samodurov V.P., Baker J.H., Fenoll Hach-Ali P. et al. (2005). Assessment of the potential ability of phyllosilicates to accumulate and retain tritium in structural OH-groups. Mineralogical Journal, 2, 59-65.
13. Bailey S.W. (1979). Summary and recommendation of the AIPEA Nomenclature committee. Clay Science, 4, 209-220.
14. Bleam W.F. (1990). The nature of cation substitution sites in phyllosilicates. Applied Clay Minerals, 38, 527-536.
15. Deer W.A., Howie R.A., Zussman J. (1962). Rock-forming minerals. (Vol. 3, pp. 317). London: Longmans.
16. Goldansky V. I., Trahkenberg L. I., Flerov V. N. (1989). Tuneling phenomena in Chemical Physics. N.-Y., Gordon and Breach Science Publishers, 328 p.
17. Hammes-Shiffer S. (1998). Mixed quantum-classical dynamics of single proton, multiple proton, and proton-coupled electron transfer reaction in the condensed phase. Advances in Classical Trajectory Methods, 3, 73-119.
18. Fenoll Hach-Ali P., Samodurov V. P. et al. (2001). Tritium accumulation and preservation into phyllosilicates and mineral mixtures for environmental protection. (Annex 1, pp. 1-35). Project INTAS 2001-2166 (TRITAR). Final report.
19. Wersin P., Curti E., Apello C.A.J. (2004). Modelling bentonite – water interactions at high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects. Applied Clay Science, 26, 250-251.
20. Zahn D. & Brickmann J. (1999). Quantum-classical simulation of proton migration in water. Jsr. J. Chem., 39, 3-4, 463-482.

Надійшла до редколегії 29.10.15

V. Pushkarev, Cand. Sci. (Geol.-Min.), Leading Researcher  
E-mail: pushkarevigns@rambler.ru

I. Rudenko, Doctoral Student  
E-mail: Irina\_mihalovna@ukr.net

V. Skripkin, Research Associate  
E-mail: PSRTL@rambler.ru, mailto:PSRTL@rambler.ru  
State Institution "Institute of Environmental Geochemistry"  
of National Academy of Sciences of Ukraine  
34-a Acad. Palladina Ave., Kyiv, 03680 Ukraine

## ADSORPTION OF TRITIUM FROM AQUEOUS SOLUTIONS OF TREATED CLAY MINERALS

Experimental research was performed to evaluate the effect of porous and adsorption water on the ability of the clay minerals to extract tritium from aqueous solutions. Two series of experiments were performed in a closed system "clay mineral – tritiated water". In each series representatives of the main structural types of clay minerals are used: kaolinite (structural type 1:1), montmorillonite and saponite (structural type 2:1), palygorskite and sepiolite (ribbon-channel structural type). In the first series of experiments, the clay samples were not thermally treated. In the second series of experiments, the clay samples were thermally treated at 110°C. The duration of the whole experiment was 6 months. The results show that thermal treatment improves the tritium adsorption of the clay minerals. The portion of tritium that is extracted from the tritium water (designated as  $K_n$ ) was greater in thermally treated clay samples for all the structural types used. Determined are the most efficient extractors of tritium from an aqueous solution, with a value of  $K_n = 52\%$  (montmorillonite) and 53% (sepiolite). These results clearly demonstrate the benefits of thermal treatment of the clay minerals for increase of their tritium extraction efficiency as the tritium adsorbents in water solutions.

**Keywords:** porous and adsorption water, kaolinite, montmorillonite, saponite, palygorskite, tritiated water, heat treatment, storage of tritium.

О. Пушкарьов, канд. геол.-мінералог. наук, пров. наук. співроб.  
E-mail: pushkarevigns@rambler.ru

I. Руденко, мол. наук. співроб.  
E-mail: Irina\_mihalovna@ukr.net

В. Скрипкін, наук. співроб.  
E-mail: PSRTL@rambler.ru, mailto:PSRTL@rambler.ru  
ДУ "Інститут геохімії навколошнього середовища" НАН України  
пр. Академіка Палладіна, 34-а, м. Київ, 03680, Україна

## АДСОРБУВАННЯ ТРИТИЮ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ ТЕРМІЧНО ОБРОБЛЕНІМИ ГЛІНІСТИМИ МІНЕРАЛАМИ

Експериментальними дослідженнями виконано оцінку міри впливу порової та адсорбційної води на здатність гліністих мінералів екстрагувати тритій з водних розчинів. З цією метою виконано дві серії експериментів у закритих системах "гліністий мінерал – тритійована вода". У кожній серії використані представники основних структурних типів гліністих мінералів: каолініт (структурний тип 1:1), монтморилоніт і сапоніт (структурний тип 2:1), палигorskіт і сепіоліт (стрічково-канальний тип структури). У першій серії використано гліністі мінерали, термічно не оброблені. У другій серії використано гліністі мінерали, термічно оброблені при температурі 110°C. Тривалість експериментів складала до 6 місяців. Отримані дані свідчать, що термічна обробка покращує адсорбційні властивості гліністих мінералів. Частка запасу тритію, випущеного з вихідної тритійованої води в експериментальних системах ( $K_n$ ), зросла в термічно оброблених гліністих мінералах усіх структурних типів. Визначено найбільш ефективні екстрактори тритію з водного розчину, з величиною  $K_n = 52\%$  (монтморилоніт) і 53% (сепіоліт). Результати експериментів обґрунтовано підтверджують раціональність термічної обробки гліністих мінералів для збільшення їхньої ефективності при використанні як адсорбентів тритію з водних розчинів.

**Ключові слова:** порова та адсорбційна вода, каолініт, монтморилоніт, сапоніт, палигorskіт, тритійована вода, термічна обробка, запас тритію.