

УДК 549.08+550.4.02+54.027

DOI: <http://doi.org/10.17721/1728-2713.104.06>

Олександр ПУШКАРЬОВ¹, д-р геол. наук, ст. наук. співроб., провід. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0002-4382-8620
e-mail: pushkarevigns@gmail.com

Ірина СЕВРУК¹, канд. геол. наук, ст. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0003-2407-0735
e-mail: Irina_mihalovna@ukr.net

Олександр ЗУБКО¹, наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0002-2521-8087
e-mail: g200709g@yahoo.com

Віталій ДОЛІН¹, інж.
ORCID ID: 0000-0002-1962-9277
e-mail: dolinvitaliy@gmail.com

Юрій ДЕМИХОВ¹, канд. геол.-мінерал. наук, ст. наук. співроб.
ORCID ID: 0000-0002-3576-6570
e-mail: IGNS_Demikhov@nas.gov.ua

Вадим СКРИПКИН¹, наук. співроб.
e-mail: IGNS_Skrypkin@igns.gov.ua

¹ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України", Київ, Україна

ВЗАЄМОДІЯ Н(D,T)О З МІНЕРАЛЬНИМИ АДСОРБЕНТАМИ У СТАЦІОНАРНИХ СИСТЕМАХ

(Представлено членом редакційної колегії д-ром геол. наук, доц. С.Є. Шнюковим)

Вступ. Теоретичною базою експериментів є уявлення, що значні адсорбційні властивості шаруватих силікатів монтморилонітової і палигорськітової груп та кліноптилоліту з розвинутою питомою поверхнею внаслідок динамічного характеру адсорбційно-десорбційних процесів за рахунок кінетичних ізотопних ефектів можуть забезпечити пріоритетне утримання біля адсорбційних поверхонь мінеральних частинок більш інерційних гідроксидних груп ОН⁻.

Методи. Для експериментів було використано: черкаський бентоніт із вмістом монтморилоніту 75 % (далі монтморилоніт), варварівський сапоніт та сокирницький кліноптилоліт. Експерименти виконувалися у стаціонарному режимі в герметично закритих ємностях (двофазна водно-мінеральна система).

Результати. За перші 7 діб взаємодії водної і мінеральної фаз питома активність тритію в робочому розчині зменшилася на 31,8–69,5 %. У подальшому протягом 92 діб взаємодії водного розчину Н(D,T)О з мінеральними адсорбентами зміна питомої активності тритію не перевищувала 2–4%. Одночасно протягом цього часу вихідна концентрація дейтерію у робочому розчині Н(D,T)О двофазних водно-мінеральних систем зменшилася лише на 0,8–14 % з коливанням від 0,0066 до 0,0408 %. За час експерименту у закритих водно-мінеральних системах відбувся частковий міжфазовий перерозподіл вихідного запасу ізотопів водню, який налічувався в початковому робочому розчині Н(D,T)О. У процесі адсорбційного поглинання розчину мінеральними адсорбентами відбулося заміщення вихідної вологи в мінеральній фазі на Н(D,T)О та збільшення в них вмісту ізотопів водню. Вміст тритію в адсорбаті залежно від мінерального типу адсорбенту збільшився на 31,8–69,5 %. Вміст дейтерію збільшився на 10,1–48,6 %, що було зумовлено різною адсорбційною ємністю мінеральних адсорбентів. Адсорбція робочого розчину Н(D,T)О мінеральними адсорбентами супроводжувалася фракціонуванням важких ізотопів водню.

Висновки. У результаті взаємодії розчину Н(D,T)О з мінеральними адсорбентами кінетичні ізотопні ефекти зумовили пріоритетне утримання більш інерційних гідроксидних ОН⁻-груп, ніж OD⁻-груп біля адсорбційної поверхні мінеральних частинок. Як наслідок – у стаціонарних водно-мінеральних системах відбулося міжфазове фракціонування важких ізотопів водню. Коефіцієнти міжфазового фракціонування тритію дорівнюють від $\alpha = 1,26$ для палигорськіту до $\alpha = 2,96$ для кліноптилоліту. Для дейтерію цей показник дорівнює від $\alpha = 0,89$ для кліноптилоліту до $\alpha = 1,10$ для сапоніту.

Ключові слова: фракціонування, тритій, дейтерій, монтморилоніт, сепіоліт, сапоніт, палигорськіт, кліноптилоліт.

Вступ

Розв'язання проблеми розділення важких ізотопів водню має важливе значення для очищення технологічних вод, на підприємствах паливно-енергетичного комплексу від утвореного в них тритію для повторного використання дейтерію на важководних реакторах. Існуючі способи вилучення важких ізотопів з води (CA1103614, RU 2201283, CA1085341, US5312597A, DE3001967A1, DE3122498A1, EP0198940A1, RU2531178, DE2900912A1 та ін.) є енергозатратними, та потребують великих матеріальних витрат. Разом з тим існують класи мінеральних адсорбентів, які можуть достатньо ефективно вилучати тритій із водних розчинів. Довготривалими експериментами нами була підтверджена можливість використання шаруватих силікатів монтморилонітової групи, стрічково-каналних силікатів палигорськітової групи та каркасних силікатів цеолітової групи як реагуючої речовини для вилучення тритію з водних розчинів (Lopez-Galindo et al., 2008; Пушкар'єв, & Приймаченко, 2010; Пушкар'єв, Приймаченко, & Золкін, 2012; Пушкар'єв та ін., 2014; Пушкар'єв, Руденко,

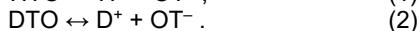
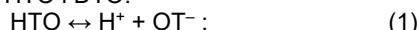
& Скрипкін, 2015; Пушкар'єв та ін., 2016; Руденко, 2017; Патенти 103033, 03050, 113348 UA).

Метою виконаних досліджень було експериментальне визначення можливості використання шаруватих силікатів монтморилонітової і палигорськітової груп та кліноптилоліту як адсорбційної субстанції для розділення важких ізотопів водню у водному розчині у водно-мінеральних стаціонарних системах.

Експериментальні дослідження щодо визначення можливості фракціонування важких ізотопів водню з використанням мінеральних сорбентів у стаціонарних двофазних системах базувалися на уявленнях про відмінності фізичних характеристик ізотопів водню (Audi et al., 2003). Теоретичною основою можливості розділення ізотопів водню з використанням мінеральних адсорбентів є пряма залежність енергії зв'язку в ізотопних водневих сполуках від маси ізотопу водню. В ізотопній молекулі тритійованої або дейтерієвої води (НТО, DTO) ковалентний зв'язок D—O і T—O міцніший за H—O, завдяки чому виникає можливість розділення ізотопів

© Пушкар'єв Олександр, Севрук Ірина, Зубко Олександр, Долін Віталій, Деміхов Юрій, Скрипкін Вадим, 2024

водню внаслідок кінетичних ізоотопних ефектів більш важких ізоотопних гідроксидів OT^- , OD^- , утворених у ході дисоціації молекул HTO і DTO :



Використані мінеральні адсорбенти були представлені шаруватими силікатами монтморилонітової і палигорськітової груп та кліноптилолітом. Мінерали цих груп характеризуються розвинутою питомою поверхнею мінеральних частинок, яка зумовлює їхні потужні адсорбційні властивості. (рис. 1).

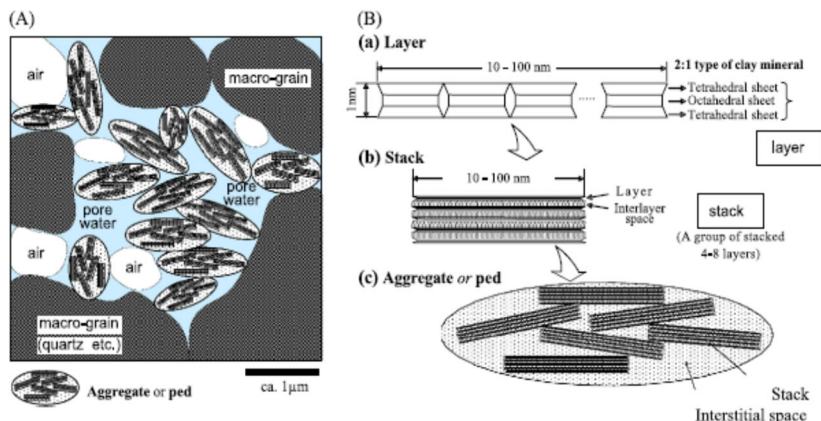


Рис. 1. Структура бентонітової глини:
(А) – мегаструктура; (В) – мікροструктура (Ichikawa, 2004)

Водночас інтенсивність і швидкість ізоотопного обміну в системі "мінерал-водна фаза" визначаються досяжністю реакційних поверхонь мінеральних частинок для гідроксидів OD^- (OT^-), яка залежить від швидкості обміну на межі рідкої і мінеральної фаз та швидкості молекулярної дифузії у порах та адсорбційному шарі (Goldansky, & Trahtenberg, 1980; Hammes-Shiffer, 1998; Zakn, & Brickmann, 1999).

Базальні площини шаруватих силікатів (філосилікатів) є зазвичай нейтральними але внаслідок ізоморфних заміщень на них виникають від'ємні заряди, утворюючи електричні поля, які впливають у всіх напрямках на поверхневий обмінний потенціал і таким чином зумовлюють зростання катіонної адсорбції на базальних поверхнях. Цей потенціал разом із електричним потенціалом, що генерується протонним обміном, суттєво впливає на адсорбційну здатність крайових поверхонь мінеральних частинок.

Процес молекулярної адсорбції супроводжується формуванням на міжфазовій межі "вода – мінеральна частка" граничного адсорбційного шару. У його межах зазвичай розвивається подвійний електричний шар (ПЕШ), який має характер електричного конденсатора. Порушення електронейтральності адсорбуючих поверхонь веде до розвитку в ПЕШ електрокінетичних явищ, поляризації та притягнення наближених до мінеральної частки молекул води.

Найважливішою особливістю сорбційних процесів є їх динамічний характер. Кожна адсорбована частка (молекула) має різну міцність зв'язків з поверхнею, яка

визначається часом затримки частки на адсорбуючій поверхні, тобто часом адсорбції T . Для фізичної адсорбції, зумовленої слабкими компонентами поверхневої енергії, цей час дуже малий і становить до 10^{-13} с. Отже, величина адсорбції, тобто затримки частинки поверхнею, є кінетичним фактором, який і визначає співвідношення адсорбованих і десорбованих молекул. Таким чином, динамічний характер адсорбційно-десорбційних процесів дає змогу очікувати на прояв кінетичних ізоотопних ефектів з пріоритетним утриманням більш інерційних гідроксидних груп із важкими ізотопами водню OD^- чи OT^- біля адсорбційної поверхні мінеральних частинок.

Методи

Для підготовки адсорбентів у двофазних водно-мінеральних експериментальних системах було використано: монтморилонітова (далі монтморилоніт) глина Черкаського родовища (Україна) із вмістом монтморилоніту 75 %, сапоніт Варварівського родовища (Україна), палигорськіт Черкаського родовища, сепіоліт з родовища Вікалваро (Іспанія), а також каркасний силікат кліноптилоліт Сокирницького родовища (Україна). Мінеральні адсорбенти було переведено у Na-форму. Для цього мінеральну субстанцію витримували протягом трьох діб у 1N розчині NaCl, після чого її декантували, промивали і відмучували дистильованою водою для видалення залишків сольового розчину та дрібноуламкових домішок інертних мінералів.

Експерименти виконувалися у стаціонарному режимі в герметично закритих ємностях. Склад експериментальних систем наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Склад двофазних експериментальних систем			
Адсорбент	Індекс системи	Маса адсорбенту, г	Об'єм H(D,T)O , cm^3
Монтморилоніт	D-3	110,0	500,0
Сапоніт	D-4	110,0	500,0
Палигорськіт	D-5	110,0	500,0
Сепіоліт	D-6	110,0	500,0
Кліноптилоліт	D-7	110,0	517,0

Водна фаза експериментальних систем була представлена тритій-дейтерієвим розчином із вмістом дейтерію 0,495 % і питомою активністю тритію $6678 \text{ Бк} \cdot \text{дм}^{-3}$. Із

водної фази через кожні 7 діб відбиралися проби рідини об'ємом 12 мл для визначення вмісту дейтерію і тритію. Загальна тривалість експерименту становила 92 доби.

Вміст дейтерію у відібраних пробах було визначено у лабораторії ізотопної геохімії ДУ "ІГНС НАН України" під керівництвом завідувача лабораторії Ю.М. Деміхова на мас-спектрометрі MI 1201 СГ, відповідно до прийнятої методики. Згідно з протоколом визначення складу стабільних ізотопів водню у воді ТУ 1213-17-51188Е, абсолютний вміст дейтерію у вихідному розчині Н(Д,Т)О після трьох повторних вимірів становив у середньому 0,495 %.

Для виміру вмісту тритію відібрані проби водної фази очищали від органічних домішок шляхом додавання до розчину 10–30 мг твердого $K_2Cr_2O_7$. Після дистиляції проби змішувалися із сцинтилятором Hi Sife 3 Wallac у співвідношенні 8:12. Вміст тритію в підготовлених таким чином емульсіях визначався за допомогою рідинного сцинтиляційного β -спектрометра Quantulus 1220 (LKW Wallac) з похибкою виміру не більш як ± 5 %.

Результати

Поверхнево адсорбована вода у глинистих мінералах є слабкозв'язаною, її молекули утримуються на поверхні мінеральних частинок за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії з поверхневими атомами мінеральних частинок. Ця, енергетично слабкозв'язана вода видаляється з глинистих мінералів за даними диференціального термічного аналізу (ДТА) за температури до 110 °С.

Дані щодо втрати вологи з повітряно-сухих мінеральних мас унаслідок їхнього прогріву за температури до 110°С наведено в табл. 1. У мінералах зі структурним типом 2:1 ємність поверхнево адсорбованої вологи є найбільшою (13,12 % у монтморилоніті та 12,57 % у сапоніті).

Завдяки цьому такі мінерали мають найбільший потенціал для ізотопно-водневого обміну. Аналогічний ефект спостерігається також у мінералах із стрічково-канальною структурою – у палигорськіті та сепіоліті, де кількість поверхнево адсорбованої води в мінеральній масі становить близько 10,5 % (Пушкарьов, Руденко, & Скрипкін, 2015).

Наявність поверхнево адсорбованої вологи навіть у повітряно-сухій мінеральній масі вносить деякі корективи в процес ізотопно-водневого обміну у водно-мінеральній системі. На початковій стадії такого процесу вихідна поверхнево адсорбована вода зумовлює деяке зменшення концентрації важких ізотопів у водній фазі внаслідок її розведення відповідно до виразу (3):

$$d = W_0 / (V_s + W_0), \quad (3)$$

де d – показник ступеня розведення вихідного робочого розчину Н(Д,Т)О у закритій системі "мінерал – Н(Д,Т)О"; W_0 – початковий об'єм робочого розчину Н(Д,Т)О у закритій водно-мінеральній системі, мл; V_s – об'єм поверхнево адсорбованої води у мінеральній масі, мл.

На основі отриманих результатів вимірів вмісту тритію (Бк/дм³) і дейтерію (г/100 мл) розраховано вміст та концентрації ізотопів у відібраних пробах і залишку декантату експериментальних систем та оцінено їх флуктуації за час виконання експерименту.

На початковій стадії взаємодії повітряно-сухих мінеральних адсорбентів із Н(Д,Т)О відбулося поглинання деякої частини робочого розчину (табл. 3).

Таблиця 2

Ступінь можливого розведення вихідного робочого розчину Н(Д,Т)О у системах з мінеральними адсорбентами

Ступінь розбавлення вихідної Н(Д,Т)О	Глинисті мінерали			
	Монтморилоніт	Сапоніт	Палигорськіт	Сепіоліт
	0,968	0,982	0,974	0,988

Таблиця 3

Результати взаємодії мінеральних адсорбентів із робочим розчином Н(Д,Т)О

Адсорбент	Індекс системи	Загальний об'єм декантату, см ³	Маса адсорбенту після експерименту, г	Об'єм адсорбату, см ³
Монтморилоніт	D-3	428,65	181,35	71,35
Сапоніт	D-4	287,9	322,1	212,1
Палигорськіт	D-5	259,95	350,05	240,05
Сепіоліт	D-6	307,1	302,9	192,9
Кліноптилоліт	D-7	460,25	166,9	56,9

Вже за перші 7 діб взаємодії водної і мінеральної фаз питома активність тритію в робочому розчині зменшилася (табл. 4) до 5316 Бк/дм³ у системі з монтморилонітом (D 3) і до 3651 Бк/дм³ у системі із сапонітом (система D 4).

У подальшому протягом всього часу експерименту відбувалися незначні середні відхилення від середніх значень питомих активностей тритію (від ± 109 Бк/дм³ у бентоніті (система D 3) і до ± 662 Бк/дм³ у сапоніті (система D 4). При цьому концентрація дейтерію за час експерименту майже не змінювалася (табл. 5), з коливаннями в експериментальних системах від $\pm 0,0066$ % (система D 7, кліноптилоліт) до $\pm 0,0408$ % (система D 4, сапоніт).

Після заміщення в мінеральній масі вихідної порової та адсорбованої вологи розчином Н(Д,Т)О почалося вилучення важких ізотопів водню мінеральним адсорбентом. Для кількісної оцінки ефективності цього процесу використано такий параметр, як запас важкого ізотопу водню у залишку робочого розчину Н(Д,Т)О (декантаті) та в адсорбаті мінеральної маси, який обчислювався згідно з виразом (4):

$$Q = A/1000 \cdot V, \quad (4)$$

де Q – запас тритію в об'ємі, що визначають, Бк; A – питома активність тритію у водній фазі, Бк/дм³; V – об'єм водної фази, см³.

В умовах закритих експериментальних систем запас тритію в адсорбаті мінеральної фази обчислювався як різниця запасу ізотопу в робочому розчині Н(Д,Т)О відповідно до і після її взаємодії з мінеральною масою (5):

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

де Q_m – запас ізотопу в адсорбаті мінеральної фази експериментальної системи, Бк; Q_w – початковий запас ізотопу у використаному обсязі вихідної Н(Д,Т)О, Бк; Q_f – запас ізотопу у водній фазі Н(Д,Т)О, після її взаємодії з мінеральною масою по завершенню експерименту, Бк.

За час експерименту у закритих водно-мінеральних системах відбувся частковий міжфазовий перерозподіл початкового запасу ізотопів водню, який налічувався у вихідному робочому розчині Н(Д,Т)О (табл. 4, 5, рис. 2). У процесі адсорбційного поглинання розчину Н(Д,Т)О мінеральними адсорбентами відбулося заміщення вихідної вологи в мінеральній фазі та збільшення вмісту тритію і дейтерію в адсорбаті. Вміст тритію в адсорбаті збільшився від 31,8 % у монтморилоніті (D 3) до 69,5 % у сапоніті (D 4). Вміст дейтерію збільшився на 10,1–48,6 %, що було зумовлено різною адсорбційною ємністю мінеральних адсорбентів (табл. 3).

Таблиця 4

Результати виміру вмісту тритію в експериментальних системах за час експерименту

Адсорбент	Індекс системи	Питома активність Т в пробах і декантаті, Бк×дм ⁻³	Запас тритію в декантаті		% від вмісту Т (N атом) у вихідній Н(Д,Т)О	Запас тритію в адсорбаті		% від вмісту Т (N атом) у вихідній Н(Д,Т)О
			Qf, Бк	N атом		Qm, Бк	N атом	
Монтморилоніт	D-3	5316±109,4	2279	1,3Е+12	68,2	1060,3	6,0Е+11	31,8
Сапоніт	D-4	3651±662,3	1020	5,4Е+11	30,5	2319,6	1,3Е+12	69,5
Палигорськіт	D-5	5032±180,9	1318	7,4Е+11	39,5	2021,4	1,1Е+12	60,5
Сепіоліт	D-6	5139±199,3	1603	9,0Е+11	48,0	1687,1	2,8Е+10	52,0
Кліноптилоліт	D-7	5195±368,7	2331	1,3Е+12	67,5	1123,0	6,3Е+11	32,5

Таблиця 5

Результати виміру вмісту дейтерію в експериментальних системах за час експерименту

Адсорбент	Індекс системи	Концентрація D в пробах і декантаті, % (г/100 см ³)	Запас D в декантаті		Запас D в адсорбаті	
			Qf, г	% від вмісту D (N г) у вихідній Н(Д,Т)О	Qm, г	% від вмісту D (N г) у вихідній Н(Д,Т)О
Монтморилоніт	D-3	0,496±0,0096	2,134	86,2	0,341	13,8
Сапоніт	D-4	0,423±0,0408	1,320	53,3	1,155	46,7
Палигорськіт	D-5	0,48±0,014	1,273	51,4	1,202	48,6
Сепіоліт	D-6	0,489±0,0144	1,516	61,3	0,959	38,7
Кліноптилоліт	D-7	0,491±0,0066	2,224	89,9	0,251	10,1

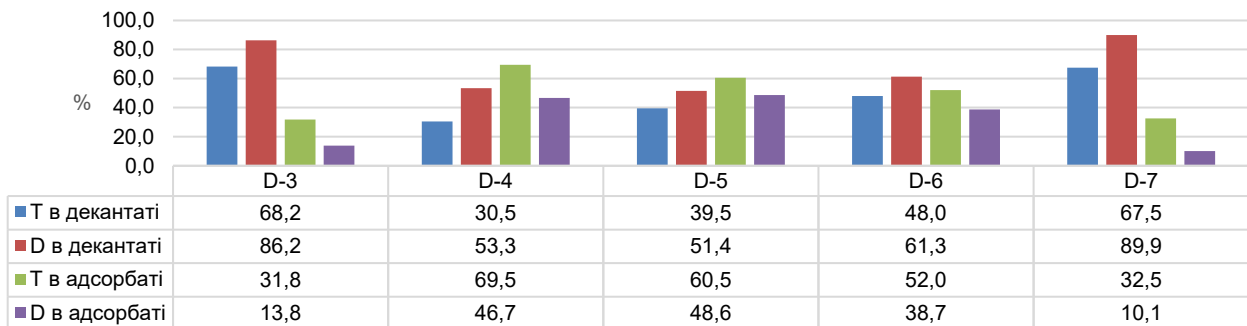


Рис. 2. Розподіл запасу дейтерію і тритію вихідної Н(Д,Т)О між декантатом і адсорбатом у закритих експериментальних системах

Одночасно, в процесі сорбції Н(Д,Т)О мінеральними адсорбентами було зафіксовано прояви фракціонування важких ізотопів водню. Для оцінки ефекту міжфазового фракціонування ізотопів водню з використанням виразу (6) (Evans, 1970) питомі активності тритію були перераховані на кількості атомів ізотопу ³H:

$$N = \frac{A}{\lambda} = \frac{A}{0,693} \cdot T_{1/2} \quad (6)$$

де N – кількості атомів тритію, що відповідають питомій активності досліджуваної субстанції; A – питома активність тритію, Бк×дм⁻³; λ = (0,693/T_{1/2}) – константа розпаду тритію; T_{1/2} – період напіврозпаду тритію, с.

Згідно з наведеним виразом кількість атомів тритію, що відповідає 1 Бк у досліджуваній рідкій субстанції, дорівнює 5,62Е+08. Для розрахунку питомої кількості атомів тритію в декантаті (адсорбаті) було використано вираз (7):

$$N_{T_i} = A_i \cdot 5,62Е + 08 \quad (7)$$

де N_{T_i} – питома кількість атомів тритію в декантаті (адсорбаті) експериментальної системи, атом×см⁻³; A_i – питома активність тритію, Бк×см⁻³.

Для розрахунку коефіцієнтів фракціонування ізотопів водню за взаємодії Н(Д,Т)О з мінеральним адсорбентом, відповідно використано вираз (8):

$$\alpha = \frac{T_m}{H_m} \cdot \frac{T_w}{H_w}, \quad (8)$$

де α – коефіцієнт фракціонування ізотопів водню, T_m, H_m – концентрація атомів тритію і протію у декантаті, атом×см⁻³; T_w, H_w – концентрація атомів тритію і протію у вихідному

розчині Н(Д,Т)О, атом×см⁻³, після досягнення рівноважного стану в системі "мінеральний адсорбент – Н(Д,Т)О".

Застосування наведеного класичного виразу для розрахунку коефіцієнта фракціонування ізотопів водню вимагає деяких корективів. Це пов'язано з тим, що концентрації протію і тритію у водних фазах експериментальних систем розрізняються на 14 порядків. Дещо меншою мірою це стосується дейтерію, оскільки співвідношення [D]/[H] у природній воді не перевищує (1,32÷1,51)·10⁻⁴. Водночас у процесі взаємодії робочого розчину Н(Д,Т)О і мінерального адсорбенту концентрація протію практично не змінюється і величини H_m і H_w залишаються на рівні 6,69·10²² атомів Н×см⁻³.

Отже, для обчислення коефіцієнта фракціонування ізотопів водню в досліджуваних субстанціях досить взяти до уваги тільки концентрації тритію і дейтерію в експериментальних системах після встановлення рівноважного стану між водною та мінеральною фазами. З урахуванням викладеного, вираз (8) трансформовано у вирази (9, 10):

$$\alpha = D_m \cdot H_w^{-1}, \quad (9)$$

$$\alpha = T_m \cdot T_w^{-1}, \quad (10)$$

де α – коефіцієнт фракціонування ізотопів водню, D_m – концентрація дейтерію в адсорбаті, після досягнення рівноважного стану в системі "мінеральний адсорбент – Н(Д,Т)О", г×см⁻³; T_m – концентрація атомів тритію в адсорбаті, після досягнення рівноважного стану в системі "мінеральний адсорбент – Н(Д,Т)О", атом×см⁻³; D_w, – концентрація дейтерію у вихідному розчині Н(Д,Т)О, (0,00495 г×см⁻³); T_w – концентрація тритію у вихідному розчині Н(Д,Т)О, (3,75Е+09 атом×см⁻³).

Отримані результати експериментів із закритими двофазними водно-мінеральними системами підтвердили очікувану можливість фракціонування важких

ізоотопів водню внаслідок динамічних адсорбційно-десорбційних процесів (рис. 3, табл. 6, 7).

Таблиця 6

Зміна концентрації тритію в процесі адсорбції розчину Н(Д,Т)О мінеральними адсорбентами

Адсорбент	Індекс системи	Об'єм адсорбату, мл	Запас тритію в адсорбаті, Бк	Концентрація тритію в адсорбаті, атом $\times$ см ⁻³	Коефіцієнт міжфазового фракціонування тритію, α
Бентоніт	D-3	71,35	2278,70	8,35E+09	2,23
Сапоніт	D-4	212,1	2319,6	6,15E+09	1,64
Палигорськіт	D-5	240,1	2021,4	4,73E+09	1,26
Сепіоліт	D-6	192,9	1735,9	5,06E+09	1,35
Кліноптилоліт	D-7	56,9	1123,0	1,11E+10	2,96

Таблиця 7

Зміна концентрації дейтерію в процесі адсорбції розчину Н(Д,Т)О мінеральними адсорбентами

Адсорбент	Індекс системи	Об'єм адсорбату, мл	Запас дейтерію в адсорбаті, г	Концентрація дейтерію в адсорбаті, г $\times$ см ⁻³	Коефіцієнт міжфазового фракціонування дейтерію, α
Бентоніт	D-3	71,35	0,341	0,00479	0,97
Сапоніт	D-4	212,1	1,155	0,00545	1,10
Палигорськіт	D-5	240,1	1,202	0,00501	1,01
Сепіоліт	D-6	192,9	0,959	0,00497	1,00
Кліноптилоліт	D-7	56,9	0,251	0,00441	0,89

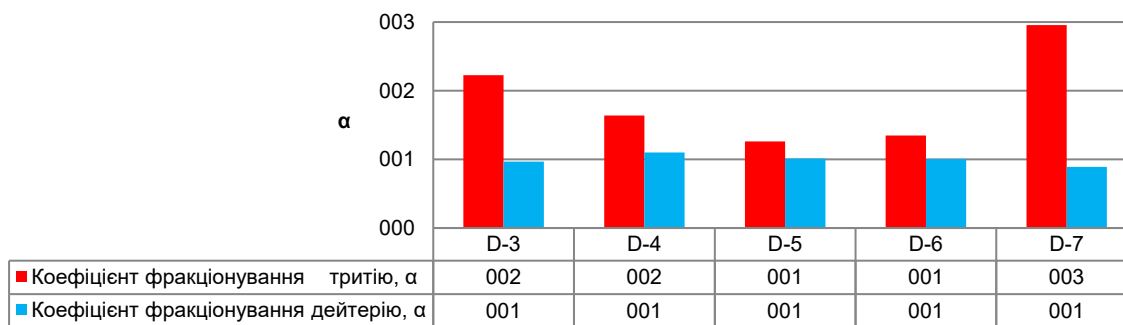


Рис. 3. Фракціонування важких ізоотопів водню у стаціонарних водно-мінеральних системах

У результаті взаємодії розчину Н(Д,Т)О з мінеральними адсорбентами кінетичні ізоотопні ефекти зумовили пріоритетне утримання більш інерційних гідроксидних ОТ⁻ груп, ніж ОД⁻ груп біля адсорбційної поверхні мінеральних частинок (рис. 3). Це призвело до фракціонування важких ізоотопів водню зі зміною концентрації тритію і дейтерію у залишковій частині Н(Д,Т)О (декантаті) та адсорбаті в мінеральній масі.

Дискусія і висновки

Визначена можливість міжфазового фракційного розділення важких ізоотопів водню у водно-мінеральних системах, які складаються з розчину Н(Д,Т)О та мінеральних адсорбентів, представлених шаруватими силікатами монтморилонітової і палигорськітової груп та кліноптилолітом.

Потужні адсорбційні властивості мінеральних частинок шаруватих силікатів монтморилонітової і палигорськітової груп та кліноптилоліту з розвинутою питомою поверхнею внаслідок динамічного характеру адсорбційно-десорбційних процесів за рахунок кінетичних ізоотопних ефектів зумовили пріоритетне утримання біля адсорбційних поверхонь мінеральних частинок більш інерційних гідроксидних груп ОТ⁻.

Як наслідок – у стаціонарних водно-мінеральних системах відбулося міжфазове фракціонування важких ізоотопів водню. Коефіцієнти міжфазового фракціонування тритію дорівнюють від $\alpha = 1,26$ для палигорськіту до $\alpha = 2,96$ для кліноптилоліту. Для дейтерію цей показник дорівнює від $\alpha = 0,89$ для кліноптилоліту до $\alpha = 1,10$ для сапоніту.

Внесок авторів: Олександр Пушкар'єв – концептуалізація, методологія, написання (оригінальна чернетка); Ірина Севрук – концептуалізація, методологія, написання (перегляд і редагування); Олександр Зубко – методологія, валідація даних; Віталій Долін – формальний аналіз; Юрій Деміхов – методологія, валідація даних; Вадим Скрипкін – методологія, валідація даних.

Список використаних джерел

- Пушкар'єв, О. В., Руденко, І. М., & Скрипкін, В. В. (2015). Адсорбція тритію з водних розчинів термічно обробленими глинистими мінералами. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія*, 71, 43–48.
- Пушкар'єв, О. В., Руденко, І. М., Долін, В. В. (мол.), & Приймаченко, В. М. (2014). Сепіоліт-цеолітові композити як потенційні водопроникні реакційні бар'єри. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 23, 75–84.
- Пушкар'єв, О. В., Руденко, І. М., Кошелєв, М. В., Скрипкін, В. В., Долін, В. В. (мол.), & Приймаченко, В. М. (2016). Мінеральний адсорбент тритію на основі сапоніту та цеоліту. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 25, 3–48.
- Пушкар'єв, О. В., Приймаченко, В. М., & Золкін, І. О. (2012). Властивості бентоніт-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 20, 98–107.
- Пушкар'єв, О. В., & Приймаченко, В. М. (2010). Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 18, 149–158.
- Руденко, І. М., Пушкар'єв, О. В., Долін, В. В., Зубко, О. В., & Гречановська, О. Є. (2017). Тритієвий індикатор ефективності термомодифікації адсорбційних властивостей кліноптилоліту. *Мінералогічний журнал*, 39(2), 64–74.
- Audi, G., Bersillon, O., Blachot, J., & Wapstra, A.H. (2003). The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. *Nuclear Physics, A* 729, 3–128.
- Bleam, W. F. (1990). The nature of cation substitution sites in phyllosilicates. *Applied Clay Minerals*, 38, 527–536.
- Goldansky, V. I., & Trahtenberg, L. I. (1980). Tunneling phenomena in Chemical Physics. Gordon and Breach Science Publishers.

Hammes-Shiffer, S. (1998) Mixed quantum-classical dynamics of single proton, multiple proton, and proton-coupled electron transfer reaction in the condensed phase. In W.L. Hase (Ed.) *Comparisons of Classical and Quantum Dynamics, Vol. II of Advances in Classical Trajectory Methods*, p. 73–119.

Lopez-Galindo, P., Fenoll Hach-Ali, Pushkarev, A. V., Lytovchenko, A. S., Baker, J. H., & Pushkarova, R. A. (2008). Tritium redistribution between water and clay minerals. *Applied Clay Science*, 39, 151–159.

Zakn, D., & Brickmann, J. (1999) Quantum-classical simulation of proton migration in water. *Jsr. J. Chem.*, 39 (3–4), 463–482.

References

Audi, G., Bersillon, O., Blachot, J., & Wapstra, A.H. (2003). The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. *Nuclear Physics*, A 729, 3–128.

Bleam, W. F. (1990). The nature of cation substitution sites in phyllosilicates. *Applied Clay Minerals*, 38, 527–536.

Goldansky, V. I., & Trahtenberg, L. I. (1980). Tunneling phenomena in Chemical Physics. Gordon and Breach Science Publishers.

Hammes-Shiffer, S. (1998) Mixed quantum-classical dynamics of single proton, multiple proton, and proton-coupled electron transfer reaction in the condensed phase. In W. L. Hase (Ed.) *Comparisons of Classical and Quantum Dynamics, Vol. II of Advances in Classical Trajectory Methods*, (p. 73–119).

Lopez-Galindo, P., Fenoll Hach-Ali, Pushkarev, A. V., Lytovchenko, A. S., Baker, J. H., & Pushkarova, R. A. (2008). Tritium redistribution between water and clay minerals. *Applied Clay Science*, 39, 151–159.

Pushkarov, A. V., Rudenko, I. M., & Skrypkin, V. V. (2015). Adsorption of tritium from aqueous solutions by thermally treated clay minerals. *Visnyk of*

Taras Shevchenko National University of Kyiv. Geology, 71, 43–48. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.71.07> [in Ukrainian].

Pushkarov, O.V., & Prymachenko, V.M. (2010). Interaction of tritium water with clay minerals. *Collection of scientific works of the Institute of Environmental Geochemistry*, 18.149–158 [in Ukrainian].

Pushkarov, O. V., Prymachenko, V. M., Zolkin, I. O. (2012). Properties of bentonite-zeolite composites for the extraction of tritium from tritium water. *Collection of scientific works of the Institute of Environmental Geochemistry*, 20, 98–107 [in Ukrainian].

Pushkarov, O. V., Rudenko, I. M., Dolin, V. V. (junior), & Prymachenko, V. M. (2014). Sepiolite-zeolite composites as potential water-permeable reactive barriers. *Collection of scientific works of the Institute of Environmental Geochemistry*, 23, 75–84 [in Ukrainian].

Pushkarov, O. V., Rudenko, I. M., Koshelev, M. V., Skrypkin, V. V., Dolin, V. V. (junior), & Prymachenko, V. M. (2016). Tritium mineral adsorbent based on saponite and zeolite. *Collection of scientific works of the Institute of Environmental Geochemistry*, 25, 38–48 [in Ukrainian].

Rudenko, I. M., Pushkarev, O. V., Dolin, V. V., Zubko, O. V., & Grechanovska, O. E. (2017). Tritium indicator of effectiveness of thermomodification of adsorption properties of clinoptilolite. *Mineralogical journal*, 39(2), 64–74. <http://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.02.064> [in Ukrainian].

Zakn, D., & Brickmann, J. (1999) Quantum-classical simulation of proton migration in water. *Jsr. J. Chem.*, 39 (3–4), 463–482.

Отримано редакцією журналу / Received: 11.08.23

Прорецензовано / Revised: 09.12.23

Схвалено до друку / Accepted: 21.02.24

Oleksandr PUSHKAREV¹, DSc (Geol.), Senior Researcher, Leading Researcher
ORCID ID: 0000-0002-4382-8620
e-mail: pushkarevigns@gmail.com

Iryna SEVRUK¹, PhD (Geol.), Senior Researcher
ORCID ID: 0000-0003-2407-0735
e-mail: Irina_mihalovna@ukr.net

Oleksandr ZUBKO¹, Researcher
ORCID ID: 0000-0002-2521-8087
e-mail: g200709g@yahoo.com

Vitaly DOLIN¹, Engineer
ORCID ID: 0000-0002-1962-9277
e-mail: dolinvitaliy@gmail.com

Yuri DEMIKHOV¹, PhD (Geol. & Mineral.), Leading Researcher
ORCID ID: 0000-0002-3576-6570
e-mail: IGNS_Demikhov@nas.gov.ua

Vadym SKRYPKIN¹, Researcher
e-mail: IGNS_Skrypkin@igns.gov.ua

¹SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine", Kyiv, Ukraine

INTERACTION OF H(D,T)O WITH MINERAL ADSORBENTS IN STATIONARY SYSTEMS

Background. The theoretical basis of the experiments is the idea that the significant adsorption properties of layered silicates of the montmorillonite and palygorskite groups and clinoptilolite with a developed specific surface due to the dynamic nature of adsorption-desorption processes due to kinetic isotope effects can ensure priority retention of mineral particles of more inert hydroxide groups OT– near the adsorption surfaces.

Methods. Cherkasy bentonite with a montmorillonite content of 75 % (hereafter montmorillonite), Varvarivska saponite, and Sokyrnytsky clinoptilolite were used for the experiments. Experiments were performed in stationary mode in hermetically sealed containers (two-phase water-mineral system).

Results. During the first 7 days of interaction of the aqueous and mineral phases, the specific activity of tritium in the working solution decreased by 31.8–69.5 %. Subsequently, during the 92 days of interaction of the aqueous solution of H(D,T)O with mineral adsorbents, the change in the specific activity of tritium did not exceed 2–4 %. At the same time, the initial concentration of deuterium in the working solution of H(D,T)O of two-phase water-mineral systems decreased by only 0.8–14 %, ranging from 0.0066 % to 0.0408 %. During the experiment, in closed water-mineral systems, a partial interphase redistribution of the initial stock of hydrogen isotopes, which was accumulated in the initial working solution H(D,T)O, took place. In the process of adsorption of the solution by mineral adsorbents, the initial moisture in the mineral phase was replaced by H(D,T)O and the content of hydrogen isotopes increased in them. The content of tritium in the adsorbate, depending on the mineral type of the adsorbent, increased by 31.8 to 69.5 %. Concentration of deuterium increased by 10.1–48.6 %, which was due to the different adsorption capacity of mineral adsorbents. Adsorption of the H(D,T)O working solution by mineral adsorbents was accompanied by fractionation of heavy hydrogen isotopes.

Conclusions. As a result of the interaction of the H(D,T)O solution with mineral adsorbents, kinetic isotope effects determined the priority retention of more inert hydroxide OT-groups than OD- groups near the adsorption surface of mineral particles. Consequently, interphase fractionation of heavy hydrogen isotopes occurred in stationary water-mineral systems. The coefficients of tritium interphase fractionation range from $\alpha = 1.26$ for palygorskite to $\alpha = 2.96$ for clinoptilolite. For deuterium, this indicator is equal to $\alpha = 0.89$ for clinoptilolite and to $\alpha = 1.10$ for saponite.

Keywords: fractionation, tritium, deuterium, montmorillonite, sepiolite, saponite, palygorskite, clinoptilolite.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.