

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ім. А.В. ДУМАНСЬКОГО

На правах рукопису

Федорова Валентина Михайлівна

УДК: 66.081:[546(36+42)]+504.06

**ВПЛИВ ПРИРОДНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ
НА СОРБЦІЙНО-ДЕСОРБЦІЙНУ ПОВЕДІНКУ
РАДІОНУКЛІДІВ У ДОВКІЛЛІ**

21.06.01– екологічна безпека

Дисертація

на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Науковий керівник

Пшинко Галина Миколаївна,

доктор хімічних наук

Київ – 2016

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	5
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ МІГРАЦІЇ ^{137}Cs ТА ^{90}Sr У ДОВКІЛЛІ ТА ПРИ ДЕЗАКТИВАЦІЇ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ.....	11
1.1. Джерела радіоактивного забруднення об'єктів навколишнього середовища	11
1.2. Вплив фізико-хімічних факторів на форми знаходження та міграцію радіонуклідів.....	17
1.2.1. Форми знаходження та деякі закономірності міграції ^{137}Cs	27
1.2.2. Форми знаходження та деякі закономірності міграції ^{90}Sr	29
1.3. Фізико-хімічні методи вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr з водних середовищ.....	31
1.3.1. Сорбційні методи	32
1.3.2. Інші методи.....	41
1.4. Методи дезактивації ґрунтів	45
Висновки до розділу 1	47
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	49
2.1. Об'єкти дослідження	49
2.1.1. Реагенти, використані в роботі.....	50
2.1.2. Підготовка і модифікування зразків глинистих мінералів для дослідження процесів сорбції-десорбції	52
2.1.3. Синтез сорбентів на основі цинк-алюмінієвого шаруватого подвійного гідроксиду.....	54
2.1.4. Синтез магнітного сорбенту клиноптилоліт / Fe_3O_4	57
2.2. Методи дослідження.....	58
2.2.1. Рентгенофазовий аналіз досліджуваних зразків сорбентів	58
2.2.2. Методика визначення концентрацій цезію та стронцію.....	65
2.2.3. Методика дослідження процесів сорбції цезію та стронцію.....	66

2.2.4. Методика дослідження процесів десорбції Cs ⁺	68
2.2.5. Оцінка достовірності результатів експериментів	68
РОЗДІЛ 3. СОРБЦІЯ ¹³⁷Cs ТА ⁹⁰Sr ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ ГЛИНИСТИМИ МІНЕРАЛАМИ	70
3.1. Вплив гумінових кислот і гідроксидів Fe(III), осаджених на поверхні монтморилоніту і каолініту, на сорбцію ¹³⁷ Cs	72
3.2. Дослідження сорбційних властивостей монтморилоніту і каолініту, модифікованих гуміновими кислотами і гідроксидами Fe(III), щодо ⁹⁰ Sr	83
3.3. Вплив конкуруючих іонів на перерозподіл ¹³⁷ Cs та ⁹⁰ Sr у присутності мінеральних та органічних завислих речовин	89
Висновки до розділу 3	91
РОЗДІЛ 4. ДЕСОРБЦІЯ ЦЕЗІЮ ЗІ ЗРАЗКІВ ПРИРОДНОГО ТА МОДИФІКОВАНОГО ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ І ГІДРОКСИДАМИ Fe(III) МОНТМОРИЛОНІТУ	92
4.1. Вплив рН на десорбцію цезію водою	94
4.2. Вплив природи та концентрації вилуговуючих реагентів на десорбцію цезію	95
4.2.1. Фульвокислоти	95
4.2.2. Амонійні солі	96
4.2.3. Ферум (III) хлорид	102
Висновки до розділу 4	105
РОЗДІЛ 5. ШАРУВАТИЙ ПОДВІЙНИЙ ГІДРОКСИД Zn/Al-FeCN – СОРБЕНТ ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦІЇ І КОНЦЕНТРУВАННЯ ¹³⁷Cs З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ	107
5.1. Сорбційне вилучення ¹³⁷ Cs з водних середовищ із використанням шаруватого подвійного гідроксиду Zn і Al, інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іонами	107

5.2. Використання фероціанідного Zn/Al-гідроталькиту для сорбційного концентрування і радіометричного визначення ^{137}Cs	117
Висновки до розділу 5	122
РОЗДІЛ 6. ПРИРОДНІ ТА МОДИФІКОВАНІ МІНЕРАЛИ – СОРБЕНТИ ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦІЇ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ВІД ^{90}Sr.....	123
6.1. Клиноптилоліт, модифікований Fe_3O_4 , – магнітний сорбент для вилучення ^{90}Sr із водних середовищ	123
6.2. Тютюнова руда як природний сорбент для вилучення ^{90}Sr із водних середовищ	131
Висновки до розділу 6	139
ВИСНОВКИ.....	140
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	142

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

АЕС –	атомна електростанція
ГР –	гумінові речовини
ГК –	гумінові кислоти
ДР –	добуток розчинності
ЕДТА –	динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти
К –	каолініт Глуховецького родовища
К-ГК, К-Fe –	К, модифікований ГК та гідроксидами Fe(III), відповідно
Кл –	клиноптилоліт Сокирницького родовища
Кл-Fe –	Кл, модифікований Fe ₃ O ₄
М –	монтморилоніт Черкаського родовища
М-ГК, М-Fe –	М, модифікований ГК та гідроксидами Fe(III), відповідно
МГ –	метиленовий голубий
ПОЄ –	повна обмінна ємність
РАВ –	радіоактивні відходи
СД –	ступінь десорбції
ТР –	тютюнова руда Керченського залізорудного басейну
ФК –	фульвокислоти
ШПГ –	шаруватий подвійний гідроксид
ЯПЦ –	ядерно-паливний цикл
α –	частка сорбованого цезію або стронцію
a/a_0 –	залишковий вміст цезію на сорбенті після десорбції
a_s –	величина сорбції
C_0, C_p –	вихідна та рівноважна концентрація, відповідно
K_d –	коефіцієнт розподілу
$pH_0, pH_{\text{рівн}}$ –	pH вихідного розчину та pH розчину після сорбції, відповідно
$S_{\text{МГ}}$ –	питома поверхня за МГ

ВСТУП

Актуальність теми. Ядерна енергетика, незважаючи на вдосконалення заходів безпеки, продовжує залишатися потенційно небезпечною галуззю індустрії. Про це свідчать дві найбільші за всю історію людства радіаційні катастрофи на АЕС України та Японії, які призвели до глобального радіоактивного забруднення навколишнього середовища. З-поміж великої кількості радіонуклідів техногенного походження саме ^{137}Cs і ^{90}Sr є одними з основних дозоутворюючих компонентів ґрунтів і водних середовищ.

Міграція радіонуклідів у довкіллі визначається як їхньою хімічною природою, так і фізико-хімічними властивостями середовища. Процеси сорбції, гідролізу, комплексоутворення відіграють вирішальну роль при трансформації малодоступних форм радіоелементів у рухливі і навпаки. На міцність зв'язування радіоактивних речовин ґрунтами і донними відкладами суттєво впливає природа органічних (гумінові речовини) та мінеральних (глинисті мінерали) складових середовища. У природних умовах на поверхні шаруватих алюмосилікатів можуть сорбуватися гумінові речовини, оксиди і гідроксиди феруму, у результаті чого відбувається зміна сорбційних властивостей самих глинистих мінералів, яким часто відводиться тільки пасивна роль матриці. Важливо, що функціональні групи гумінових речовин, феринольні групи та активні центри самих мінералів не є незалежними один від одного і розділення сорбційного механізму на «гумінову», «оксидну» та «глинисту» складові значно спрощує реальну картину.

Дослідження впливу осаджених на поверхні глинистих мінералів гумінових кислот (ГК) та гідроксидів Fe(III) на сорбційно-десорбційну поведінку ^{137}Cs та ^{90}Sr є перспективними не лише в контексті визначення фізико-хімічних основ прогнозування міграційної поведінки зазначених радіонуклідів у навколишньому середовищі, але й при виборі ефективних технологій дезактивації радіоактивно забруднених об'єктів довкілля.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Дисертаційна робота виконувалася в рамках науково-дослідних робіт Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за темами: «Селективне вилучення неорганічних токсикантів сорбційними та гібридними методами на основі досліджень форм їх знаходження у водних системах» (2013-2017 рр., № держреєстрації 0113U000833; виконавець), «Розвиток нових підходів до оцінки і кондиціювання якості води» (2012-2016 рр., № держреєстрації 0112U000040; виконавець), «Дослідження форм існування у воді пріоритетних органічних та неорганічних забруднювачів та реакцій з їх участю у зв'язку з оцінкою екологічного стану водних об'єктів» (2010-2014 рр., № держреєстрації 0110U005403; виконавець).

Мета і задачі дослідження. Мета роботи – оцінка впливу гумінових кислот та гідроксидів Fe(III), осаджених на поверхні глинистих мінералів, на сорбційно-десорбційну поведінку ^{137}Cs та ^{90}Sr у навколишньому середовищі та наукове обґрунтування вибору ефективних сорбентів і десорбуючих реагентів для дезактивації радіоактивно забруднених об'єктів довкілля.

Для досягнення вказаної мети було поставлено такі завдання:

– дослідити вплив ГК та гідроксидів Fe(III), осаджених на поверхні глинистих мінералів, у залежності від структури останніх на сорбційно-десорбційну поведінку ^{137}Cs та ^{90}Sr у навколишньому середовищі;

– встановити природу сорбційної взаємодії ^{137}Cs та ^{90}Sr із модифікованими глинистими мінералами;

– провести порівняльний аналіз існуючих методів та матеріалів для дезактивації радіоактивно забруднених об'єктів довкілля;

– оцінити вилуговуючу здатність хімічних реагентів щодо іммобілізованих на поверхні мінералів радіонуклідів для ремедіації радіоактивно забруднених ґрунтів;

– обґрунтувати вибір природних та синтезованих сорбентів для вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr із водних середовищ та оптимізувати умови сорбції.

Об'єкт дослідження – сорбційно-десорбційна поведінка ^{137}Cs та ^{90}Sr у дисперсних системах «глинистий мінерал (природний або модифікований) – радіонуклід – водний розчин», дезактивація радіоактивно забруднених об'єктів довкілля.

Предмет дослідження – радіонукліди ^{137}Cs та ^{90}Sr , природний та модифікований ГК та гідроксидами Fe(III) монтморилоніт (моделювання модифікування глинистих мінералів у природних умовах), модельні водні розчини радіонуклідів та радіоактивно забруднені водні середовища (поверхневі, підземні води) з різним солемістом, природні, синтетичні та модифіковані сорбенти.

Методи дослідження – β -радіометричний, атомно-абсорбційний, рентгенографічний, рН-потенціометричний, сорбційний (у статичних умовах), математично-статистичний.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше на основі систематичних досліджень визначено вплив ГК та гідроксидів Fe(III), осаджених на поверхні шаруватих алюмосилікатів, на сорбційно-десорбційну поведінку ^{137}Cs та ^{90}Sr у навколишньому середовищі. Встановлено, що ГК і гідроксиди Fe(III) суттєво підвищують величини сорбції ^{137}Cs та ^{90}Sr глинистими мінералами, що сприятиме утворенню фіксованих форм зазначених радіонуклідів у ґрунтах.

Запропоновано застосування цитратних та оксалатних солей амонію, які характеризуються високою десорбційною здатністю щодо цезію в нейтральній області рН, як ефективних та екологічно безпечних десорбуючих реагентів для очищення ґрунтів, забруднених ^{137}Cs .

Розроблено новий, захищений патентом України, високоефективний та високоселективний сорбент – фероціанідна форма цинк-алюмінієвого шаруватого подвійного гідроксиду (ШПГ), для очистки радіоактивно забруднених вод від радіонуклідів цезію. Показано можливість використання природних та модифікованих мінералів для вилучення радіостронцію із водних

середовищ, визначено оптимальні умови проведення сорбції та фактори, які впливають на ефективність цього процесу.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлення закономірностей процесів сорбції ^{137}Cs та ^{90}Sr глинистими мінералами з різною структурою та обмінною ємністю дозволяє оцінити міграційну поведінку зазначених радіонуклідів у довкіллі й визначити шляхи мінімізації радіаційного впливу на здоров'я населення.

Дослідження особливостей десорбції цезію з модельних зразків глинистих мінералів, модифікованих ГК та гідроксидами Fe(III) , є основою наукового обґрунтування вибору найбільш ефективних реагентів – цитратних та оксалатних солей амонію, та умов їхнього застосування для ремедіації забруднених ^{137}Cs ґрунтів.

Запропоновано високоефективний сорбент – фероціанідна форма цинк-алюмінієвого ШПГ, для вилучення радіоцезію з водних розчинів з підвищеним вмістом катіонів натрію та кальцію. Модифікування природного клиноптилоліту магнетитом та його застосування для дезактивації водних середовищ від ^{90}Sr є важливим технологічним рішенням, оскільки стає можливим видалення відпрацьованого сорбційного матеріалу з розчину методом магнітної сепарації.

Особистий внесок здобувача. Аналіз наукової літератури за темою дослідження, основний об'єм експериментальної роботи, математичну обробку результатів, написання, оформлення дисертаційної роботи виконано особисто здобувачем. Разом із науковим керівником, д.х.н. Г.М. Пшинко, визначено мету і завдання роботи, розроблено методика та схему досліджень, здійснено узагальнення результатів та обговорено висновки дисертації.

Модифікування досліджуваних зразків глинистих мінералів ГК та гідроксидами Fe(III) , планування експериментальної роботи, аналіз та інтерпретацію отриманих результатів і підготовку матеріалів до друку проведено спільно з к.х.н. С.О. Кобець. Синтез шаруватих подвійних гідроксидів, отримання модифікованого магнетитом клиноптилоліту та

рентгенографічні дослідження здійснено спільно з к.х.н. О.О. Косоруковим. Вимірювання активності ^{137}Cs та ^{90}Sr виконано дисертантом особисто, визначення концентрації іонів Cs^+ та Sr^{2+} атомно-абсорбційним методом проведено за участю к.х.н. В.Я. Демченка. Усі співавтори брали участь в обговоренні спільних публікацій.

Апробація результатів дисертації. Основні положення дисертації доповідалися та обговорювалися на IV Всеукраїнському з'їзді екологів з міжнародною участю «Екологія–2013» (Вінниця, Україна, 2013); конференції молодих вчених «Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води» (Київ, Україна, 2013); XII Международной научно-практической студенческой конференции «Химия и жизнь» (Новосибирск, Россия, 2013); науково-практичній конференції з міжнародною участю «Радіоекологія–2014» (Київ, Україна, 2014); VI Міжнародній науковій конференції «Актуальні проблеми дослідження довкілля» (Суми, Україна, 2015).

Публікації. За темою дисертації опубліковано 12 робіт, у тому числі 6 статей у наукових журналах, з них 5 – у фахових виданнях, 1 патент України на корисну модель та 5 тез доповідей на конференціях.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, 6 розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 173 сторінки друкованого тексту, з яких основний текст складає 136 сторінок, вона містить 44 рисунки, 19 таблиць. У список використаних джерел включено 272 найменування, з яких 129 латиницею.

РОЗДІЛ 1

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ АСПЕКТИ МІГРАЦІЇ ^{137}Cs ТА ^{90}Sr У ДОВКІЛЛІ
ТА ПРИ ДЕЗАКТИВАЦІЇ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

1.1. Джерела радіоактивного забруднення об'єктів навколишнього середовища

Радіоактивне забруднення навколишнього середовища, починаючи з другої половини ХХ століття, стало одним із визначальних факторів впливу на стан довкілля. Інтенсивний розвиток ядерних технологій, незважаючи на вдосконалення заходів безпеки, призвів до глобального забруднення біосфери радіонуклідами штучного походження [1]. Це один із найнебезпечніших видів антропогенного тиску на навколишнє середовище. Саме тому дослідженням фізико-хімічних особливостей міграції та процесів перерозподілу радіонуклідів у природі приділяється значна увага як при вирішенні проблеми дезактивації радіоактивно забруднених водних об'єктів, так і при прогнозуванні накопичення радіоактивних речовин у ґрунтах і біомасі.

У наш час відбувається так зване «технологічне підвищення природного радіаційного фону» [2]. По-перше, це пов'язано з локальним перерозподілом природних радіонуклідів у результаті процесів видобування та збагачення уранвмісних руд, спалювання вугілля, виробництва фосфатних мінеральних добрив тощо. По-друге, до зміни фонового рівня опромінення призводить забруднення довкілля штучними радіонуклідами (продукти технологічних процесів), які складають важливий клас екологічних токсикантів [3].

Радіоактивні продукти техногенного походження, потрапляючи у поверхневі води та ґрунти, включаються у фізико-хімічні, біохімічні та інші процеси, які протікають в системах тверда фаза – розчин. Між поведінкою радіонуклідів і стабільних ізотопів або їхніх аналогів існують як загальні закономірності, так і суттєві відмінності. На відміну від макро- і

мікроелементів, продукти радіоактивного розпаду знаходяться у природному середовищі в ультрамікроконцентраціях ($10^{-8} - 10^{-12}$ мг/г), що і зумовлює специфіку їхньої поведінки у водних об'єктах і ґрунтах [4]. Слід зазначити, що в конкретних умовах активність міграції окремих радіонуклідів може суттєво відрізнятися від наведених середніх даних [5] і визначається, перш за все, присутністю у водному середовищі мінеральних компонентів та комплексоутворюючих лігандів.

Основними радіонуклідами природного походження є ізотопи $^{235}, ^{238}\text{U}$, ^{232}Th з великими періодами напіврозпаду ($T_{1/2} = 7,038 \cdot 10^8$; $4,468 \cdot 10^9$; $1,405 \cdot 10^{10}$ років, відповідно) [6], які разом з їхніми дочірніми продуктами входять до складу літосфери з моменту її формування. Як правило, перехід радіонуклідів з гірських порід у природні води є результатом процесів вилуговування та розчинення нестійких мінералів. Внаслідок цього відбувається порушення радіоактивної рівноваги в рядах урану і торію, зумовлене відмінностями в міграційних характеристиках і хімічних властивостях радіонуклідів [7]. У водних розчинах, на відміну від гірських порід і ґрунтів, співвідношення між різними радіонуклідами та ізотопами одного елемента можуть відрізнятися від рівноважних у десятки і сотні разів [8].

Рівень вмісту радіонуклідів і хімічний склад природних вод підпорядковуються явищам кліматичної зональності. Так, у роботі [9] описано, що середня активність ^{238}U в річкових водах змінюється від $0,001$ Бк/дм³ у північних широтах до $0,6$ Бк/дм³ в аридних областях, досягаючи в окремих випадках значень $(1-5) \cdot 10^2$ Бк/дм³ у водах соленосних озер, артезіанських свердловин та мінеральних джерел. Об'ємна активність ^{226}Ra у воді зазвичай варіює від $0,004$ до $0,185$ Бк/дм³, досягаючи значення $0,37-2,7$ Бк/дм³ у підземних водах.

Природна радіоактивність вод зумовлена насамперед присутністю $^{220}, ^{222}\text{Rn}$, $^{224}, ^{226}, ^{228}\text{Ra}$, $^{234}, ^{238}\text{U}$, ^{40}K , ^{210}Po , ^{210}Pb , $^{228}, ^{230}, ^{232}\text{Th}$ [8]. Аналіз літературних даних [5, 7-9] показує, що досить складно говорити про конкретні фонові значення, адже діапазон варіацій вмісту одного і того ж радіонукліда у

природних водах може досягати декількох порядків. Як правило, основний внесок у формування сумарної α -активності фонових природних вод вносять радіоізотопи U, Ra і Th, а β -активність на 50-90 % зумовлена наявністю ^{40}K .

Основними джерелами забруднення довкілля штучними радіонуклідами, в т.ч. ^{137}Cs та ^{90}Sr , є випадіння після випробувань ядерної зброї, витіки у результаті порушення умов зберігання радіоактивних відходів (РАВ) підприємств ядерно-паливного циклу (ЯПЦ), радіоактивно забруднені стічні води науково-дослідних лабораторій, викиди в процесі експлуатації атомних електростанцій (АЕС). Хронологічні таблиці подій, що супроводжувалися надходженням техногенних радіонуклідів у навколишнє середовище і мали найбільший суспільний резонанс, представлено у численних роботах [1, 10-12].

Відомо, що при штатному режимі роботи ядерних реакторів переважна більшість продуктів радіоактивного розпаду залишається у відпрацьованому паливі. У той же час в атмосферу постійно потрапляють (хоча і в незначних кількостях) тритій, ^{85}Kr , ^{131}I . За результатами дозиметричного контролю загальний рівень активності в районах розміщення АЕС несуттєво перевищує фонові значення [2, 11]. Однак історичний досвід показує, що ця тенденція кардинально змінюється при аварійних ситуаціях, які можуть призводити до масштабного забруднення навколишнього середовища. Найбільш серйозні наслідки мали аварії на Чорнобильській АЕС (Україна, 1986 р.) і АЕС Фукусіма-1 (Японія, 2011 р.), які згідно з Міжнародною шкалою ядерних подій (INES) відповідають найвищому (сьомому) рівню небезпеки.

Унаслідок Чорнобильської катастрофи у навколишнє середовище потрапила велика кількість не лише паливних частинок, але й різних видів техногенних новоутворень змішаного складу. Загальний викид радіоактивних речовин (близько 3-4 % від сумарної кількості накопиченої в реакторі активності), представлений усім спектром продуктів розпаду ядерного палива, оцінений величиною $1,3 \cdot 10^{19}$ Бк, у тому числі $8,5 \cdot 10^{16}$ Бк для ^{137}Cs і $1 \cdot 10^{16}$ Бк – для ^{90}Sr [13-15]. При цьому значна територія України, Білорусі, Російської Федерації, а також країн Скандинавії та Альпійського регіону зазнала

найбільшого радіоактивного забруднення. Слід зазначити, що за масштабами, гостротою та складністю радіоекологічних проблем Україна виділяється з-поміж решти країн. Майже на 75 % її території рівень забруднення ^{137}Cs більше ніж удвічі перевищує доаварійні значення [16].

Навіть після завершення періоду Чорнобильських аерозольних випадінь, основна частина яких зосереджена в зоні відчуження, продовжує відбуватися вторинне радіоактивне забруднення вод Дніпровського басейну у результаті поверхневого стоку [17]. Завдяки процесам радіоактивного розпаду, а також фіксації радіонуклідів ґрунтовими колоїдами і донними відкладами спостерігається поступове зниження рівня активності природних поверхневих вод. Водночас нукліди з великими періодами напіврозпаду, такі як ^{137}Cs і ^{90}Sr , продовжують залишатися основними дозоутворюючими компонентами ґрунтів та водних середовищ. Для прикладу, весною 2016 р. активність ^{137}Cs зменшиться лише наполовину (1-ий період напіврозпаду). Завдяки здатності до інтенсивної біоаккумуляції (особливо для радіостронцію) вищезазначені радіонукліди є надзвичайно небезпечними [18].

Вітчизняні і зарубіжні фахівці напрацювали значний об'єм інформації щодо специфіки забруднення природного середовища радіонуклідами Чорнобильського походження. Результати моніторингу стану водних об'єктів у зоні аварійного впливу представлені у багатьох наукових працях, зокрема в узагальнюючих монографіях [14, 19-23]. Авторами [19] розкрито динаміку розподілу та міграції ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{241}Am та інших техногенних радіонуклідів в абіотичних і біотичних компонентах вод Дніпровського басейну. Розроблені математичні моделі для прогнозування можливих довгострокових наслідків і розрахунку доз потенційного опромінення для різних груп населення, водокористування яких забезпечується з басейну р. Дніпро [24-26]. При цьому очікувані радіологічні ризики були оцінені як досить низькі.

Радіоактивне забруднення водних об'єктів є дуже нерівномірним, а його інтенсивність не завжди співпадає зі щільністю забруднення ґрунтової поверхні [27]. Наприклад, більша частина ^{137}Cs , що потрапляє до водної системи, акумулюється донними відкладами. На відміну від радіоцезію, ^{90}Sr у водному середовищі має переважно активну міграційну форму і тому відносно легко переноситься водними потоками на значні відстані (до 1000 км). Для порівняння, активність ^{137}Cs при проходженні забруднених вод р. Прип'ять через Дніпровський каскад зменшується на два порядки і виходить на доаварійні значення. При цьому концентрація ^{90}Sr у поверхневих водах зменшується лише у 2,5-3 рази [28].

За даними [29], забруднення радіонуклідами підземних вод для зони відчуження і прилеглих територій не набуло катастрофічних наслідків. Значення активності ^{137}Cs та ^{90}Sr є відносно низькими і коливаються в межах 0,1-1 і 1-10 Бк/дм³ відповідно. Згідно із прогностичними оцінками [30], інтегральний стік радіонуклідів за рахунок розвантаження підземних вод у річки не може сформувати будь-які суттєві радіаційні ризики для населення, що проживає за межами зони відчуження. У першу чергу, це пов'язано з повільною швидкістю розповсюдження ареалу забруднених підземних вод, яка навіть для радіостронцію складає до 20 м за рік [29].

За час після аварії під впливом природно-кліматичних факторів та фізико-хімічних перетворень радіоактивні випадіння суттєво трансформувались від твердофазних частинок до міграційних іонних форм радіонуклідів, зв'язаних із ґрунтовим поглинальним комплексом і донними відкладами [18, 31]. У результаті природного радіоактивного розпаду відбувається зменшення щільності забруднення компонентів наземних і водних екосистем. Водночас, зона відчуження Чорнобильської АЕС ще сотні років буде непридатною для проживання і залишатиметься довготривалим джерелом забруднення поверхневих і підземних вод унаслідок поверхневого змиву та вертикальної міграції відповідно.

Події 2011 р. на АЕС Фукусіма-1 в Японії вкотре засвідчили, що людство ще не змогло досягти того рівня розвитку ядерних технологій, за якого повністю виключається можливість радіаційних катастроф. Потужний землетрус і викликане ним цунамі стали причиною знеструмлення і відключення систем нормального і аварійного охолодження, що у подальшому призвело до розплавлення активної зони реакторів на трьох енергоблоках і пошкодження басейнів з відпрацьованим ядерним паливом [32, 33]. У результаті відбулися викиди і витіки радіоактивних речовин, нуклідний склад яких був представлений як короткоіснуючими (^{133}Xe , $^{129, 132}\text{Te}$, $^{131, 133}\text{I}$, ^{134}Cs , ^{89}Sr), так і радіоізотопами з великими періодами напіврозпаду (^{137}Cs , ^{90}Sr) [34, 35].

За різними даними загальний вихід радіонуклідів у навколишнє середовище внаслідок аварії на АЕС Фукусіма-1 коливається в межах $(3,4-8) \cdot 10^{17}$ Бк, що становить 15-20 % від Чорнобильських випадів [36, 37]. Суттєві розбіжності в кількісних оцінках можуть бути пов'язані з просторовими особливостями формування радіоактивних потоків, а також із процесами трансформації та міграції радіоактивних речовин. Надзвичайно гостро постала проблема високої щільності радіоактивного забруднення території, прилеглої до АЕС Фукусіма-1, а також сусідніх густонаселених префектур – $1 \cdot 10^{11}$ та $1 \cdot 10^{10}$ Бк/км² відповідно [38]. Також, за підрахунками вчених у результаті аварії на АЕС Фукусіма-1 до Тихого океану потрапило $27,1 \cdot 10^{15}$ Бк ^{137}Cs [36]. Це найбільше за всю історію радіаційне забруднення океанічних вод.

Аналіз літературних джерел свідчить про велику кількість наукових досліджень, зосереджених на порівнянні радіаційного впливу на навколишнє середовище ядерних катастроф у Чорнобилі та Фукусімі [32, 33, 36, 39-47]. При цьому основними параметрами виступають: причини аварії, якісний і кількісний склад радіоактивних викидів, інтенсивність і масштаби забруднення території, вплив на навколишнє середовище і особливості перерозподілу радіонуклідів в атмосфері, гідросфері, педосфері та біосфері в цілому, а також рівень і довгострокові наслідки опромінення населення.

Таким чином, на сучасному етапі розвитку радіоекологічних досліджень напрацьовано значний об'єм як теоретичних, так і експериментальних даних щодо специфіки радіоактивного забруднення об'єктів довкілля, особливо в контексті аварій на Чорнобильській АЕС і АЕС Фукусіма-1.

1.2. Вплив фізико-хімічних факторів на форми знаходження та міграцію радіонуклідів

Поведінка радіоактивних ізотопів у природних умовах визначається, в першу чергу, шляхом їх надходження на земну поверхню та фізико-хімічними формами, у вигляді яких присутні ці мікрокомпоненти. На форми знаходження радіонуклідів у навколишньому середовищі впливає не лише хімічна природа елемента, а й процеси гідролізу, колоїдо- та комплексоутворення, осадження, сорбції тощо, які відіграють вирішальну роль при трансформації малодоступних форм у рухливі і навпаки. Міграція радіонуклідів визначається розчинністю їхніх сполук у природних водах, а також міцністю зв'язування компонентами ґрунтів і донних відкладів, на що суттєво впливають органічна та мінеральна складова середовища – це, в першу чергу, гумусові речовини (ГР) і глинисті компоненти, відповідно [48-50].

Для визначення стану радіонуклідів як природного, так і техногенного походження в об'єктах навколишнього середовища у більшості випадків використовують природні зразки ґрунтів, лісової підстилки, рослинності, донних відкладів тощо [51]. Водночас, важливе значення для з'ясування механізмів фіксації радіоактивних елементів мають дослідження, що проводяться в модельних умовах.

Радіоактивне забруднення представлене настільки низькими концентраціями радіонуклідів, що безпосередньо не може впливати на біогеохімічні процеси [31]. У зв'язку з цим техногенні радіонукліди включаються в геохімічні цикли разом із природними ізотопними та неізотопними носіями і виступають у якості радіоактивних міток процесів

трансформації та міграції речовин у довкіллі. На основі середніх вагових кларків і вмісту мікроелементів у воді запропонований спосіб оцінки міграційної здатності деяких хімічних елементів, у т.ч. радіонуклідів [52]. Варто зазначити, що в конкретних природних умовах активність міграції може суттєво відрізнятись від наведених середніх даних.

У період до аварії на Чорнобильській АЕС найбільш повне узагальнення численних робіт по формам знаходження техногенних радіонуклідів (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{144}Ce та ін.) як компонентів глобальних випадінь у результаті випробувань ядерної зброї, а також технологічних витоків твердих і рідких РАВ представлено в монографії Ф.І. Павлоцької [48]. Автором зроблена кількісна оцінка розподілу радіонуклідів між водорозчинною і нерозчинною фракціями. Встановлено, що приблизно постійне співвідношення вищезазначених фракцій для кожного з досліджуваних радіоізоотопів не залежить від кліматичних умов пунктів спостережень, а визначається, в першу чергу, фізико-хімічною природою елемента. Показаний вплив мінеральної та органічної складової різних типів ґрунтів на процеси формоутворення. Це дозволяє сформулювати уявлення про можливість участі радіоактивних речовин у міграційних процесах безпосередньо після їхнього потрапляння на земну поверхню.

У роботі [53] проведено детальний аналіз форм знаходження радіонуклідів у водних середовищах та їх урахування при виборі методів очистки радіоактивно забруднених вод. Зокрема, узагальнені відомості про фізико-хімічний стан радіоізоотопів як природного, так і техногенного походження. Зазначено, що цезій у широкому діапазоні рН існує, як правило, у вигляді катіонів Cs^+ , на відміну від стронцію, який представлений не лише простими іонами Sr^{2+} , а й може утворювати комплексні сполуки.

Питання про особливості розподілу радіонуклідів у водних розчинах висвітлено в монографії Й.Є. Старика [5]. Автор акцентує увагу на необхідності використання декількох методів фізико-хімічного аналізу, таких як сорбція, іонний обмін, десорбція, ультрафільтрація, електродіаліз та інші, з метою отримання достовірних даних по знаходженню радіоактивних ізоотопів у

грубодисперсному, колоїдному або істинно розчинному станах. До розчинних форм належать йонні, прості та комплексні утворення, а також нейтральні молекули, до завислих – колоїди та псевдоколоїди [54].

На сучасному етапі розвитку радіоекології важливою і невід’ємною складовою є відомості про форми знаходження і закономірності міграції радіонуклідів, які потрапляють у природне середовище з викидами підприємств ЯПЦ, особливо в контексті радіоактивного забруднення внаслідок аварій на АЕС, і катастроф, подібних Чорнобилю і Фукусімі. Варто зазначити, що нуклідний склад аварійних викидів суттєво відрізняється від глобальних випадінь або рідких та твердих РАВ [31].

Значна увагу приділено вивченню геохімічних форм радіоактивних речовин чорнобильського походження [13, 18, 31, 55-57]. Так, у результаті багаторічних досліджень в зоні аварійного впливу Г.М. Бондаренком зі співавторами [31] розроблена кінетична модель трансформації радіоізотопів та обчислені її параметри для різних типів ґрунтів. Запропоновано концепцію формоутворення ^{137}Cs , ^{90}Sr , відповідно до якої процеси їхньої водної міграції взаємопов’язані зі змінним у часі співвідношенням форм цих радіонуклідів у ґрунтах і осадах. При цьому задовільні результати радіоекологічного прогнозування свідчать про можливість адаптації та універсалізації вищезазначеної концепції щодо інших техногенних токсикантів.

У роботі Г.М. Пшинко [58] представлено результати комплексних хімічних, фізико-хімічних та фізичних досліджень хімічних форм знаходження і особливостей взаємодії радіонуклідів ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{152}Eu , ^{60}Co , U(VI) , Th(IV) з мінеральними та органічними складовими природних вод і ґрунтів. Це дозволило зробити прогнозну оцінку напрямків міграції радіоелементів у навколишньому середовищі. Показано, що для перешкоджання поширенню радіоактивного забруднення на чисті території важливим є ступінь іммобілізації радіонуклідів глинистими компонентами ґрунтів, який визначається, у першу чергу, не ємністю глинистого мінералу (хоча це і має суттєве значення), а природою радіонуклідів, формами їхнього знаходження, а

також фізико-хімічними властивостями об'єктів довкілля (рН, вмістом мінеральної складової ґрунтів, природних та техногенних комплексоутворюючих лігандів).

Як уже зазначалося вище, форми знаходження радіонуклідів є одним із визначальних факторів їхньої поведінки в екосистемах. Проте хімічне виділення і дослідження форм являє собою непросту задачу. Це зумовлено складністю природних систем, у яких протікають взаємопов'язані фізико-хімічні та біологічні процеси. Крім того, необхідно враховувати умовність і різноманіття існуючих методів дослідження форм знаходження радіонуклідів і хімічних елементів в цілому [59]. Незважаючи на вищесказане, методи селективного вилуговування широко використовуються при вивченні геохімічної поведінки радіоелементів у навколишньому середовищі.

Для твердофазних природних об'єктів, таких як ґрунти, донні відклади, гарячі частинки та ін., методи визначення геохімічних форм знаходження радіонуклідів можна розділити на три основні групи.

1. Методи послідовного хімічного екстрагування [48, 60-62]. Дозволяють по чергово виділити водорозчинну, обмінну, рухливу, фіксовану та залишкову фракції. Водорозчинні форми радіонуклідів отримують при обробці дистильованою водою. Вони є мобільними та біологічно доступними, містять як вільні катіони, так і катіони зв'язані у комплекси із розчинними органічними речовинами. Обмінну фракцію, що включає слабо сорбовані на твердій поверхні радіонукліди за механізмом іонного обміну, вилуговують 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Потім для виділення карбонатної форми радіонуклідів проводять обробку 1 М CH_3COONa в 25 % CH_3COOH . Кислоторозчинні форми поділяються на рухливі і фіксовані, які переводять у розчин 1 М і 6 М HCl , відповідно. При цьому кислоторозчинні сполуки, екстраговані 1 М HCl , включають радіонукліди, переважно, в необмінному стані, тобто ті, які не переходять у ґрунтовий розчин у природних умовах, але можуть поглинатися рослинами за умови кореневого надходження, утворюючи так званий потенційно-доступний резерв. У кислотні витяжки 6 М HCl переходять

радіонукліди в необмінному, необоротно сорбованому (переважно глинистими мінералами), недоступному для рослин стані. Залишкова фракція є міцно фіксованою в матричній структурі твердої фази і не піддається вилуговуванню сильними кислотами.

2. Методи, що дозволяють вивчати зв'язки радіонуклідів з органічною речовиною твердої фази зразка [63-65]. Їх використовують при розділенні органічної фракції на такі групи як гумінові, низькомолекулярні та фульвокислоти. Для цього зразки обробляють 0,1 М і 0,02 М NaOH або 0,1 М $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Загальну кількість органічної речовини вилуговують кислотами (4 М HNO_3 або NH_4COOH в 20 % HNO_3) після попередньої обробки 30 % H_2O_2 .

3. Методи виділення радіонуклідів, зв'язаних з аморфними і різного ступеня кристалізованими оксидами феруму і мангану, з використанням таких реагентів: 0,4 або 0,1 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ в 25 % CH_3COOH ; 0,01 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$; 0,2 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (розчин Тама) та ін. [61].

На сьогодні більшість дослідників для визначення форм знаходження радіонуклідів у об'єктах навколишнього середовища використовують комплексні методики, які поєднують у собі дещо видозмінені та удосконалені методи трьох вищеописаних груп [59, 65-66].

Про участь компонентів твердої фази ґрунтів у процесах фіксації радіонуклідів можна судити за їхнім профільним розподілом [67]. Аналіз міжфазового розподілу дозволяє визначити закономірності хімічної поведінки речовин з урахуванням властивостей ґрунтів, вертикальної міграції і параметрів біологічного поглинання. Характеризуючи радіоактивні елементи в контексті біодоступності, перевага надається десорбційним дослідженням. При цьому критерієм вибору десорбуючих реагентів виступає висока кореляція між вмістом радіонуклідів у рослинних зразках і ґрунтових витяжках [68].

На міграцію радіонуклідів у ґрунтах та природних розчинах суттєво впливає органічна складова, а саме ГР, характерними властивостями яких є полідисперсність, поліфункціональність, аніонний характер макромолекул, структурна лабільність. Встановлено кореляцію між кількістю розчинних форм

радіонуклідів і загальною концентрацією органічних речовин у водних середовищах, що підтверджує міграцію радіоактивних речовин у вигляді металорганічних сполук [69]. Авторами робіт [64, 69-74] детально розглянута роль ГР як найбільш поширених природних лігандів, що можуть вступати в реакції комплексоутворення з іонами металів. Варто зазначити, що завдяки високій здатності актиноїдів до комплексоутворення вплив розчинених органічних речовин на перебіг міграційних процесів цих радіонуклідів проявляється в більшій мірі, ніж у випадку радіонуклідів лужних та лужноземельних елементів [75].

Гумінові речовини представлені переважно гуміновими кислотами (ГК), фульвокислотами (ФК) та їхніми солями і складають 60-90 % від загальної кількості органічної речовини ґрунтів і поверхневих вод [73]. Незважаючи на загальні принципи будови ГР, у центрі молекули яких знаходиться ароматичне ядро, оточене периферійними аліфатичними ланцюгами вуглеводневого та поліпептидного складу, між молекулами ГК і ФК існують суттєві відмінності (рис. 1.1). По-перше, у складі ГК співвідношення ароматичного й аліфатичного карбону більше порівняно з ФК. По-друге, за даними інфрачервоної спектроскопії вміст карбоксильних, фенолгідроксильних, карбонільних, катехольних, хінонних та аміногруп у ГК значно менший порівняно з ФК, що визначає вищу рухливість і реакційну здатність останніх [70, 74]. При цьому, саме карбоксильним та фенолгідроксильним групам належить провідна роль у зв'язуванні катіонних форм елементів, у т.ч. і радіонуклідів. Так, розроблено модель взаємодії металів з ГК та ФК [72], у якій кислотно-основні властивості ГК та ФК описуються константами дисоціації двох вищезазначених функціональних груп.

У природних поверхневих водах вміст ГР коливається від одиниць у річних водах до сотень мг/дм³ у торф'яно-болотних, при цьому 80-98 % складають ФК і 2-20 % – ГК [76]. Гумати та фульвати – основна форма існування ГР у природних водах, які зв'язують від 63 до 90 % загальної кількості металів у водному середовищі, що, в свою чергу, призводить до

збільшення розчинних форм радіонуклідів і важких металів [50, 74]. При цьому частка радіонуклідів, які перебувають у розчині у вигляді металорганічних похідних, залежить не лише від концентрації органічної складової, а й від структури та стійкості утворених комплексних сполук. Наприклад, фульватні комплекси є більш стійкими у порівнянні з гуматними, що пов'язано із розвинутою системою периферійних аліфатичних ланцюгів вуглеводневого складу для ФК [69].

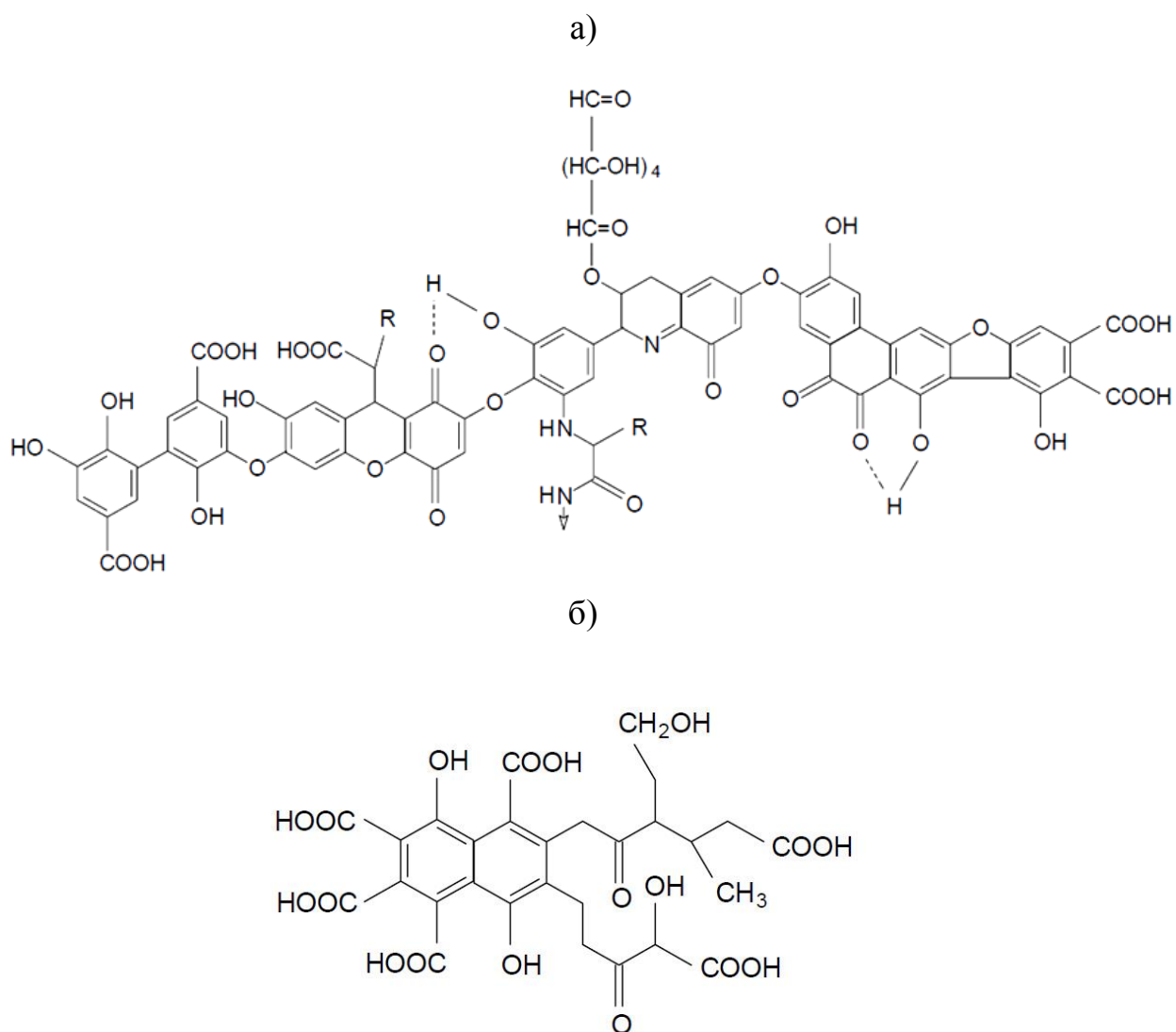


Рис. 1.1. Структурні моделі ГР [70]: а) – ГК; б) – ФК.

Значна увага дослідників зосереджена на визначенні констант стійкості комплексів радіонуклідів з ГР [69-70, 72, 77-78]. При цьому для отримання достовірних результатів необхідно проводити молекулярно-масовий розподіл

ГР, визначати зольність фракцій ГК і ФК, а також враховувати можливість гідроксокомплексоутворення. Невеликі значення констант стійкості комплексів лужних і лужноземельних металів з ГР свідчать про їхнє утворення переважно за іонообмінним механізмом [78].

На стан радіонуклідів у навколишньому середовищі суттєво впливають не лише органічні речовини, а і глинисті мінерали, які є типовими компонентами ґрунтів і донних осадів, а також важливою складовою колоїдної фракції ґрунтових і поверхневих вод [79]. Природні алюмосилікати, маючи значну кількість високоактивних сорбційних центрів, є ефективними катіонообмінниками, завдяки чому і визначають протікання міграційних процесів елементів у довкіллі.

Вивченню сорбційних характеристик глинистих мінералів присвячена велика кількість робіт [80-87]. Показано, що сорбційна здатність глинистих мінералів пов'язана зі структурними перетвореннями, зумовленими високим градієнтом концентрацій структуроутворювальних катіонів на межі мінерал–вода. У результаті відбувається безактиваційний дрейф вищезазначених іонів із поверхні розподілу твердої фази в конвекційний потік і термічно активована дифузія із порових вод у тверду фазу в умовах гіпергенезу. Завдяки гетеровалентним ізоморфним заміщенням в октаедричних і тетраедричних сітках частинки алюмосилікатів набувають негативного заряду, який компенсується шляхом сорбції катіонних форм речовин, у т.ч. радіонуклідів, із природних вод на поверхні мінералів і у міжшаровому просторі (рис. 1.2).

Специфічною особливістю шаруватих силікатів є їхня висока спорідненість до іонів великих розмірів, останні з яких здатні локалізуватися в дитригональних лунках на поверхні частинок [88]. Висока селективність відзначена й у випадку цеолітів (клинотилоліту, морденіту та ін.), восьмичленні структурні кільця яких відповідають за розміром великим катіонам. Наявність саме цього фактору пояснює істотні відмінності у величинах сорбції іонів цезію та стронцію [89-90].

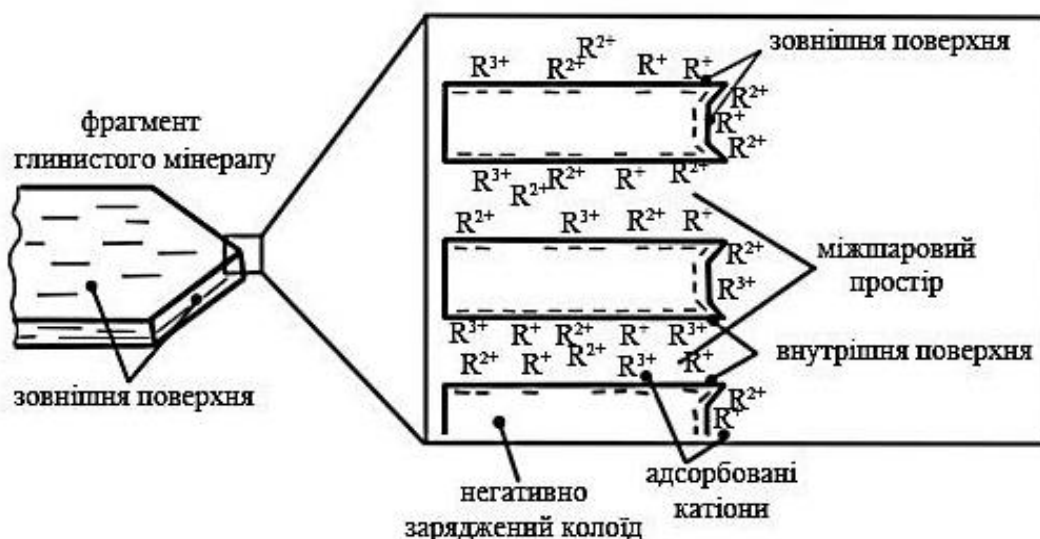


Рис. 1.2. Загальна схема сорбції катіонів глинистими мінералами.

Глинисті мінерали можуть зв'язувати радіонукліди сорбційними центрами двох типів: на базальних поверхнях мінеральних частинок за механізмом іонного обміну і на бічних гранях з утворенням стійких сорбційних комплексів [85]. При цьому утворенню комплексних асоціатів сприяють різні порушення хімічних зв'язків на поверхні частинок. У місцях розриву зв'язків звільнюються валентності крайових іонів оксигену, а іноді – структурних катіонів, що призводить до виникнення некомпенсованих парамагнітних центрів, які забезпечують стійке зв'язування радіонуклідів.

У відповідності до міжнародної класифікації, неселективні сорбційні центри, розміщені на поверхні частинок, позначають RES (Regular Exchange Sites), а розташовані у міжшаровому просторі й області розширених країв – FES (Frayed Edge Sites) [91]. За результатами рентгеноструктурного аналізу, іони з низькою енергією гідратації (Cs^+ , Rb^+ , K^+ , NH_4^+) можуть відносно легко втрачати гідратну оболонку і, проникаючи в розширені крайові області шарів мінералів, сорбуватися на FES з утворенням фіксованих форм [83]. Встановлено, що FES є надзвичайно високоселективним щодо Cs^+ порівняно з іншими однозарядними катіонами [92]. Для іонів з високою енергією гідратації (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+}) характерна сорбція на RES з утворенням іонообмінних форм.

Проведені експериментальні модельні дослідження поглинання ^{137}Cs та ^{90}Sr зразками природних глинистих мінералів підтверджують, що для цезію переважає необмінна форма (96-99 % від загальної сорбованої кількості), а для стронцію, навпаки, – обмінна (65-69 %) [93].

Набагато складнішою є взаємодія радіонуклідів з мінеральними компонентами ґрунтів та донних осадів у присутності природних органічних речовин. Встановлена можливість утворення потрійних комплексів радіонуклід–ГР–глинистий мінерал за допомогою місткових зв'язків між поверхнею мінералу та органічною речовиною [94]. У той же час, особливості впливу органічних лігандів на процеси сорбції радіонуклідів глинистими мінералами, зокрема алюмосилкатами, не зовсім чітко визначені.

У роботах А.А. Боголепова, С.О. Кобець представлено результати досліджень впливу природної модифікації глинистих компонентів ґрунтів на сорбційно-десорбційну поведінку U(VI) та Ce(III) у навколишньому середовищі [95-97]. Показано, що осаджені на поверхні монтморилоніту гумінові кислоти і гідроксиди Fe(III) підвищують іммобілізацію урану (VI). Присутність у розчині комплексоутворюючих лігандів у невеликих кількостях може збільшувати величину сорбції U(VI) у результаті утворення потрійних поверхневих комплексів, а значний надлишок ліганду знижує її через зсув рівноваги у бік утворення розчинних комплексів. Встановлено, що величини сорбції Ce(III) переважно визначаються структурою мінералу, значенням рН розчину та концентрацією комплексоутворюючого ліганду. Так, монтморилоніт, модифікований ГК, сорбує високозарядні іони церію, водночас при значних концентраціях Ce(III) відбувається десорбція гумінових кислот з поверхні мінералу з утворенням розчинних комплексів ГК– Ce(III) , що є енергетично більш вигідним процесом порівняно з утворенням поверхневих комплексів мінерал – ГК – Ce(III) , та сприяє підсиленню його рухливості у доквіллі [96].

1.2.1. Форми знаходження та деякі закономірності міграції ^{137}Cs

^{137}Cs ($T_{1/2} = 30,17$ років [6]) – один із основних дозоутворюючих радіонуклідів (β - і γ -випромінювач) серед продуктів ядерного розпаду урану і плутонію [47]. Для нього характерна висока міграційна здатність, що пов'язано зі знаходженням у навколишньому середовищі в основному у вигляді водорозчинних катіонних форм. Він є високотоксичним і відносно легко засвоюється живими організмами [98]. Зазначений радіонуклід переважно накопичується в клітинах м'яких тканин, що призводить до виникнення небезпеки внутрішнього опромінення організму і пригнічення його життєдіяльності [99-100]. Інтенсивне включення цезію в біологічний кругообіг зумовлене, в першу чергу, геохімічною аналогією з калієм (мають близькі радіуси гідратованих іонів: $r_{\text{Cs}} = 0,228$ нм і $r_{\text{K}} = 0,232$ нм) [18].

За характером поведінки в системі ґрунт – розчин ^{137}Cs виділений у групу ізотопів, особливістю яких є здатність як до іонообмінного зв'язування, так і до необмінної сорбції твердою фазою ґрунтів та мінеральними колоїдами водних середовищ [101-102]. При цьому у випадку мікроконцентрацій радіоцезію, що є характерним для природних середовищ навіть в умовах радіоактивного забруднення, переважає необмінна фіксація, а в області макроконцентрацій, навпаки, – обмінна. У роботі [103] було встановлено обернено пропорційну залежність між часткою обмінного цезію і кількістю гумусу в ґрунті. Підтверджено, що менше ніж 5 % від загального вмісту ^{137}Cs переходить в обмінну форму, а більша частина – в необмінну.

За даними [48], для одного і того ж ґрунту за однакових умов інтенсивність поглинання радіонуклідів, як правило, збільшується в ряду $^{106}\text{Ru} < ^{90}\text{Sr} < ^{144}\text{Ce} < ^{137}\text{Cs}$, а міцність зв'язування – в ряду $^{90}\text{Sr} < ^{106}\text{Ru} < ^{95}\text{Zr} < ^{144}\text{Ce} < ^{137}\text{Cs}$. Як видно, радіоцезій є найменш рухливим і міцно фіксується ґрунтово-поглинальним комплексом. Аналіз результатів розподілу фізико-хімічних форм ^{137}Cs між гранулометричними фракціями показує, що у верхніх шарах дерново-підзолистих ґрунтів міцно фіксована форма ^{137}Cs зв'язана

переважно з дрібнодисперсною мінеральною складовою, а іонообмінна – крупнодисперсною фракцією, збагаченою органічними речовинами [31].

Відомо, що роль органічних компонентів у сорбції катіонів цезію твердою фазою ґрунтів є незначною, за винятком болотистих мулів і торф'яних ґрунтів. Так, не більше 1 % ^{137}Cs у темно-сірому лісовому ґрунті і чорноземі, близько 5 % у дерново-підзолистому супісчаному і до 10 % у торф'яному зв'язується з органічною речовиною [75, 104]. Сумарна кількість органічних сполук ^{137}Cs із часом зменшується. У той же час, показано, що відносний вміст радіонукліду у фракції ГК збільшується, що є свідченням утворення стійких внутрішньосферних комплексів [103].

Як зазначалося вище, цезій поглинається переважно мінеральною складовою ґрунтів, а саме глинистими мінералами. Експериментально доведено, що сорбція ^{137}Cs відбувається за механізмом іонного обміну [48]. При цьому характер компенсації негативного заряду глинистих частинок катіонами Cs^+ залежить від багатьох факторів: структурних особливостей мінералу, у т.ч. його селективності щодо іонів цезію, гранулометричного складу частинок і особливостей їхньої агрегації; присутності конкуруючих іонів (NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) у ґрунтовому розчині, рН, іонної сили розчину і концентрації в ньому самого цезію [101].

При розгляді вертикальної міграції цезію виділяють два види масоперенесення – швидке (у складі дрібнодисперсної фракції) і повільне, пов'язане із проникненням вглиб ґрунтового шару води, що транспортує частинки псевдоколоїдів і мулу, які містять радіонукліди. У середньому частка швидкого перенесення становить 15 % від усіх форм міграції цезію [105]. Міграція радіонуклідів, зв'язаних дрібнодисперсною фракцією ґрунтів, залежить від інтенсивності природних процесів диспергування мінеральних частинок і колоїдів, наприклад, пептизації при оглиненні, агрегації гідроксидами феруму і карбонатами, омулення тощо.

1.2.2. Форми знаходження та деякі закономірності міграції ^{90}Sr

^{90}Sr – радіонуклід техногенного походження, основними джерелами надходження якого у навколишнє середовище є аварійні ситуації на підприємствах ЯПЦ. Він є високотоксичним, легко засвоюється живими організмами за участі транспортних систем його макроаналога – кальцію (мають однакові радіуси гідратованих іонів $r_{\text{Sr}} = r_{\text{Ca}} = 0,420$ нм) [106]. Стронцій належить до остеотропних радіонуклідів [98, 107]. Вибірково накопичується у кістковій тканині, що, як наслідок, призводить до постійного радіаційного опромінення організму. Біологічна небезпека ^{90}Sr визначається не лише його великим періодом напіврозпаду ($T_{1/2} = 28,79$ років [6]), а також і високою міграційною здатністю в природних об'єктах.

У водних середовищах радіостронцій перебуває переважно у вигляді розчинних катіонних форм і у складі комплексних сполук із органічними й неорганічними лігандами, а в нерозчинній формі – адсорбований на мінеральних частках [48]. Незважаючи на низьку розчинність багатьох солей радіостронцію, із природних поверхневих розчинів мінеральні фази цього елемента практично не осаджуються, що зумовлено його мікроконцентраціями навіть у забруднених водоймах. У цих умовах можливе співосадження з карбонатом кальцію, гідратованими оксидами феруму і сорбція радіоактивного елемента глинистими мінералами, колоїдною силікатною кислотою, оксидами мангану та органічними речовинами. Окисно-відновні умови впливають на міграцію стронцію лише опосередковано, змінюючи стан його колекторів [18].

Для ^{90}Sr є характерним те, що після його потрапляння у ґрунт майже не відбувається перерозподіл між рухливими і фіксованими формами. Водорозчинна фракція цього радіонукліда переходить в основному в обмінний стан, у той час як нерозчинна залишається в незмінному вигляді і не бере участі у процесах міграції [56]. З часом фізико-хімічний стан і міцність фіксації стронцію у радіоактивно забруднених ґрунтах може змінюватися і залежить від його вихідної хімічної форми. Відомо, що міграційна здатність ^{90}Sr зростає зі

збільшенням вмісту органічної речовини в ґрунтах, кількості обмінного кальцію й кислотності ґрунтів [108].

Якщо при сорбції ^{137}Cs визначальним є ізоморфне заміщення в кристалічній гратці глинистих мінералів, то для радіостронцію суттєве значення має ізоморфне заміщення в кальцій- та магнійвмісних мінералах – кальциті, гіпсі, доломіті тощо. Оскільки домінуючим механізмом поглинання ^{90}Sr твердою фазою ґрунту є іонний обмін, то його фіксація залежить від присутності макроконцентрацій катіонів у ґрунтовому розчині. Встановлено такий ряд впливу конкуруючих іонів на сорбцію Sr^{2+} ґрунтово-поглинальним комплексом: $\text{Al(III)} > \text{Fe(III)} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$ [109].

Стронцій більш міцно зв'язується в ґрунтах із високим вмістом мулистих частинок і переважно сорбується мінералами монтморилонітової, каолінітової груп, слюдами та гідрослюдами, які поглинають 92-99; 40-68; 71-87; 80-88 % Sr, відповідно [109]. Такі мінерали як асканіт, вермікуліт, флогопіт, гумбрін, гідромусковіт та гідрогетит в значно меншій мірі беруть участь у зв'язуванні стронцію порівняно з вищеописаними алюмосилікатами [48]. У роботі [31] показано, що для стронцію за оптимальних умов рН наряду з адсорбцією відбувається хемосорбційний процес з утворенням поверхневих сполук ($\equiv\text{SiOSr}^+$ або R-Sr(OH)^+ і т.д.), а також іонний обмін із функціональними групами бічної поверхні глинистої фракції.

На поведінку ^{90}Sr у навколишньому середовищі суттєво впливають органічні речовини. Встановлено пряму залежність між кількістю органічної речовини і рухливістю ^{90}Sr , який утворює відносно стійкі комплекси з ГР [103, 110]. Стронцій переважно зв'язується низькомолекулярними ФК – основна його частина присутня у фракціях вільних ФК, сполук ФК із гідратами полуторних оксидів, а також полімерних фульватно-гуматних комплексів. З ГК зв'язується незначна кількість радіонукліда – десяті частки відсотка від загальної кількості. У ґрунтах ^{90}Sr знаходиться не у вигляді індивідуальних сполук з органічними речовинами, а у формі складних комплексів, до яких входять Ca, Fe і Al.

1.3. Фізико-хімічні методи вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr з водних середовищ

Пошук, розробка нових та удосконалення існуючих методів вилучення радіонуклідів з водних середовищ є актуальним напрямком досліджень у зв'язку із загостренням радіоекологічних проблем, викликаних накопиченням і розповсюдженням радіоактивного забруднення у навколишньому середовищі. У природних об'єктах радіонукліди знаходяться в тих самих хімічних формах, що і їхні стабільні ізотопи [5]. Саме тому для їхнього вилучення можна використовувати всі методи, які вже давно впроваджені в практику очищення водних середовищ [14, 53]. При вирішенні завдань дезактивації важливою є оцінка ефективності обраних технологій з обов'язковим урахуванням їхньої хімічної природи та форм знаходження радіонуклідів у довкіллі.

Розробці нових та вдосконаленню існуючих схем дезактивації радіоактивно забруднених вод присвячено багато наукових праць [53, 111-118]. Варто зазначити, що традиційні схеми водоочищення не завжди можна застосувати для дезактивації. Наприклад, основні методи водопідготовки не передбачають вилучення катіонних форм ^{137}Cs та ^{90}Sr .

Найбільш ефективними і економічно доцільними методами вилучення радіонуклідів із великих об'ємів природних і стічних вод є сорбційний (переважно для зв'язування катіонних форм елементів), коагуляційний (для ізоотопів, схильних до комплексоутворення і гідролізу), а також сорбційно-коагуляційний метод (вилучення як катіонних, так і аніонних форм). Для вилучення радіонуклідів, що знаходяться в розчинах у колоїдному і дисперсному стані, доцільно використовувати мембранні методи, засновані на процесах мікро- і ультрафільтрації. На відміну від зворотного осмосу і електродіалізу, завдяки методам мікро- і ультрафільтрації стає можливим відокремлення нерозчинних форм радіонуклідів від основної маси неактивних розчинних солей [116]. Враховуючи той факт, що природна вода – багатокомпонентна динамічна система, до якої входять мінеральні та органічні речовини як у розчиненому, так і в завислому і колоїдному станах, для

забезпечення необхідного рівня очищення використовують комбінування декількох методів [114, 116]. При виборі очисних технологій як природних, так і стічних вод необхідно враховувати три основні критерії: екологічну безпеку, технологічну ефективність та економічну рентабельність.

1.3.1. Сорбційні методи

Сорбційні методи широко застосовують для очистки різних типів радіоактивно забруднених вод. У технології дезактивації вибір сорбентів визначається низкою факторів: високою сорбційною здатністю; доступністю та вартістю; хімічною, механічною та радіаційною стійкістю; фізико-хімічним складом води і формою існування радіоелементів; доцільністю регенерації матеріалу або його подальшою переробкою для надійної іммобілізації радіонуклідів і тривалого зберігання [118].

Зазвичай перевага надається високоселективним сорбційним матеріалам. Селективні властивості визначаються, в першу чергу, природою матриці сорбенту і його функціональних груп. Також сорбційні матеріали повинні забезпечувати високу швидкість вилучення радіоактивних речовин. При цьому кінетичні характеристики визначаються природою сорбенту і формою його використання (гранульована, дрібнодисперсна, волокниста і т.д.). Досить перспективними є сорбенти волокнистої структури, що володіють кращими кінетичними властивостями порівняно із традиційними гранульованими, а також зручні, наприклад, у якості фільтрів [115]. Для підвищення ефективності вилучення радіонуклідів використовуються різні способи модифікування природних і синтетичних матеріалів, а також доступних і дешевих технологічних продуктів [119].

З метою дезактивації радіоактивно забруднених вод досить ефективними є іонообмінні смоли, які зв'язують іонні форми радіонуклідів і майже не сорбують завислі частинки та колоїди [120-124]. Ця технологія цілком виправдовує себе у випадку очистки низькомінералізованих вод. Найчастіше

використовують катіоніти з карбоксильними, фосфорнокислими та сульфогрупами, а також вінілпіридинові іонообмінники [115]. Для очистки низько- і середньоактивних рідких РАВ запропоновані нові іонообмінні полімери на основі акриламідних і акрилонітрільних похідних 18-краун-6 [123]. Застосування іонообмінних смол для дезактивації високоактивних і багатокомпонентних РАВ неможливе у зв'язку із небезпекою «отруєння» іоніту солями вихідного розчину та його недостатньою радіаційною стійкістю.

У випадку селективного вилучення цезію з лужних розчинів застосовують фенолформальдегідні смоли, а також матеріали на основі поліфункціональних фенолів, каліксаренів і резорцинаренів [125-127]. З метою дослідження особливостей взаємодії каліксаренів і резорцинаренів з цезієм авторами робіт [122, 128] квантово-хімічними методами були розраховані значення енергії взаємодії цезію з аніоном калікс[4]арену і 2,6-диметилфенолят-іоном, відповідно. Зазначено, що виявлення селективності іонітів фенольного типу щодо цезію пов'язано, ймовірно, не з міцністю зв'язування катіонів Cs^+ , а зі зміною гідратаційного стану цих іонів у результаті іонного обміну. Варто зазначити, що, незважаючи на можливість високоселективного вилучення радіонуклідів цезію, суттєвим недоліком іонообмінників фенольного типу є їхня низька хімічна стійкість під дією іонізуючого випромінювання, а також у присутності розчиненого кисню [129].

У технологіях очищення вод від радіоактивних забруднень полімерні іонообмінні смоли все більше витісняються синтетичними та природними неорганічними сорбентами. Вони доступні, мають високу температурну та радіаційну стійкість, характеризуються широкими можливостями модифікування поверхні з метою одержання матеріалів із покращеними сорбційними властивостями [130]. Відпрацьований неорганічний сорбційний матеріал шляхом відпалу може бути легко переведений у керамічну масу і направлений у безпечні сховища РАВ [118].

При дезактивації великих об'ємів радіоактивно забруднених вод (як слабоактивних рідких відходів, так і природних вод, у т.ч. питного

призначення) пріоритетним є економічний аспект запропонованих технологій [19]. У цьому випадку істотні переваги перед синтетичними мають природні сорбційні матеріали (глинисті мінерали, цеоліти, карбонати та ін.), які є дешевими завдяки наявності великих освоєних родовищ [112]. Авторами роботи [131] проведено порівняння вуглецевих і мінеральних матеріалів, а також створених на їхній основі композиційних сорбентів щодо очищення від радіонуклідів природних вод і промислових стоків. Ефективними виявилися композиційні сорбенти на основі бурого вугілля, антрациту, золи, торфу, цеолітів і вапняку у різних поєднаннях і співвідношеннях.

У літературі багато уваги приділено сорбційному вилученню радіонуклідів із природних і технологічних розчинів з використанням глинистих мінералів [53, 88, 93, 112-113, 132-133]. Велика кількість робіт присвячена вивченню процесів сорбції цезію та стронцію бентонітовими глинами, які використовують у якості бар'єрного матеріалу в сховищах РАВ [115, 119, 134-136]. Сорбційні властивості цих гірських порід визначаються складом і кількісним вмістом їхніх породоутворюючих мінералів – монтморилонітів. Особливістю останніх є значна фізико-хімічна активність і лабільність міжшарового простору. Висока катіонно-обмінна ємність монтморилоніту зумовлена його високою дисперсністю і дефектністю структури.

З метою підвищення іонообмінних характеристик глинисті мінерали модифікують шляхом обробки розчинами кислот, лугів, солей, а також піддають додатковій термообробці [120]. Наприклад, ефективність впливу неорганічних кислот на сорбційні властивості шаруватих алюмосилікатів, може бути представлена у вигляді ряду $\text{H}_2\text{SO}_4 \leq \text{HNO}_3 \sim \text{HCl} \leq \text{H}_3\text{PO}_4$. Майже всі глинисті мінерали, оброблені ортофосфатною кислотою, зв'язують радіонукліди (особливо трансуранових і рідкоземельних елементів) з утворенням стійких фосфатних поверхневих комплексів.

Для збільшення дефектності кристалічної структури, а, відповідно, і поглинальної ємності, використовують метод механічної активації. При цьому

кількість мезо- і мікродефектів зростає зі зменшенням розміру частинок і виникає некомпенсований парамагнітний стан. Утворюються центри типу O^- , O_2^{3-} , OH^0 , $Si-O^-$, які беруть активну участь у зв'язуванні катіонних форм радіонуклідів [88].

З-поміж усіх шаруватих алюмосилікатів вермикуліт характеризується найбільшою ємністю та селективністю щодо радіонуклідів стронцію, церію і, особливо, цезію [53, 137]. Завдяки зближеним структурним шарам пластинки цього мінералу не розмокають у воді, саме тому можливим є його використання як у природній формі, так і після термообробки при 600-900 °C у спученому стані. Створено пористий композиційний сорбент для очищення водних середовищ від радіонуклідів цезію, який отримують шляхом включення вермикуліту в пінополівінілформальдегідну матрицю [138]. Цей матеріал здатний поглинати й утримувати велику кількість вологи (до 2000 % щодо маси полімеру), що сприяє процесу сорбції іонів цезію вермикулітом. У роботі [139] було запропоновано новий сорбент на основі вермикуліту, модифікованого етиленаміном, для вилучення цезію із водних розчинів. У результаті обробки етиленаміном відбувається збільшення питомої поверхні вищезазначеного мінералу і водночас зменшення середнього діаметру пор, що відіграє визначальну роль у підвищенні сорбційної ємності щодо цезію з 56,92 до 78,17 мг/г після модифікації.

Дослідження показали, що шаруваті алюмосилікати (глинисті мінерали, гідрослюди) менш селективні щодо радіонуклідів цезію та стронцію порівняно з каркасними алюмосилікатами (цеолітами) [120, 140]. Клиноптилоліт – найбільш поширений природний цеоліт. Він характеризується високою сорбційною здатністю щодо іонів цезію, яка зумовлена особливостями будови кристалічної ґратки (рис. 1.3). У роботі [141] показана можливість використання клиноптилоліту і трепелу у вигляді дрібнодисперсних порошоків, що дозволяє підвищити ефективність процесу очистки РАВ завдяки збільшенню швидкості сорбції, а також зменшити витрати на підготовку сорбентів, оскільки немає необхідності у їхньому попередньому гранулюванні.

У результаті сумісного використання клиноптилоліту, модифікованого гідратованим манган (IV) оксидом, і термообробленого (300-400 °С) трепелу ступінь очистки розчинів від ^{137}Cs та ^{90}Sr зростає у 3-5 разів.

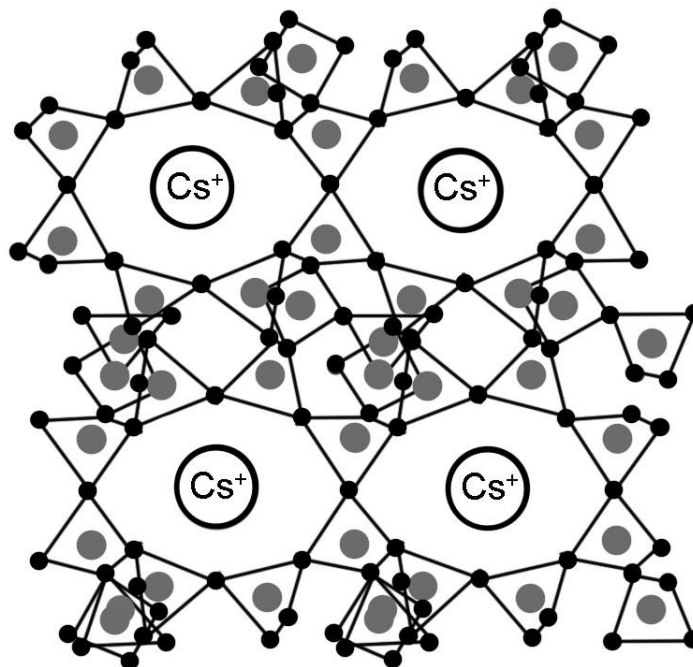


Рис. 1.3. Схема локалізації іонів цезію у структурі клиноптилоліту (видозмінений рисунок із [140]).

Для дезактивації радіоактивно забруднених вод досить перспективним є використання магнітних сорбентів на основі природних і синтетичних цеолітів [115, 142-143]. Основною перевагою цих матеріалів є спрощена технологія їхнього видалення з розчину методом магнітної сепарації. Наприклад, на основі клиноптилолітвмісного туфу і синтетичного калієвого шабазиту синтезовані сорбенти, що зберігають сорбційні властивості вихідних цеолітів і селективність щодо цезію та стронцію, а також характеризуються досить високою магнітною чутливістю [115]. Феритизовані природні цеоліти, додатково модифіковані полігексаметиленгуанідом, набувають аніонообмінних властивостей. Цей композиційний матеріал може бути використаний для комплексної очистки радіоактивно забруднених вод як від катіонних, так і аніонних форм радіонуклідів [142].

Аналіз літературних джерел підтвердив неспецифічність природних алюмосилікатів до сорбції ^{90}Sr , а деяке підвищення їхньої поглинальної здатності можливе за рахунок модифікації поверхні мінералів [144]. Показана можливість застосування деяких карбонатвмісних сорбентів – трепелу, доломіту, метастабільної модифікації CaCO_3 (ватеріт), карбонатвмісних та гіпсованих порід для очищення як природних, так і стічних вод від радіостронцію [145-147]. Варто зазначити, що природні сорбенти не завжди дозволяють досягати необхідного рівня очищення у зв'язку з конкуруючим впливом протионів, які знижують ефективність сорбції радіонуклідів. Це, як наслідок, призводить до утворення значної кількості шламів, які потребують подальшої переробки.

При дезактивації радіоактивно забруднених вод широко використовують синтетичні неорганічні сорбційні матеріали на основі гідроксидів (оксигідратні сорбенти) та важкорозчинних солей полівалентних металів (гексаціаноферати, фосфати, арсенати, антимонати та ін.), а також солей гетерополікислот [115].

Розглянуто сорбційні властивості гідроксидів феруму, мангану, титану, алюмінію та силіцію різного ступеню кристалізації щодо ^{137}Cs та ^{90}Sr в умовах рН, близьких до природних [148]. Детально досліджено гідратований титан (IV) оксид як сорбент для вилучення цезію і стронцію з РАВ. Він характеризується радіаційною та хімічною стійкістю, його сорбційна ємність залежить від рН і в нейтральному середовищі складає 2 мг-екв/г. У присутності хлоридів у кислому середовищі сорбент більш селективний щодо цезію, ніж стронцію [149]. Також встановлено [150], що при використанні композиційного сорбенту NiO-TiO_2 , отриманого методом фотоіндукційного синтезу, коефіцієнти розподілу (K_d) для стронцію на порядок вищі, ніж для цезію і складають $4 \cdot 10^4$ і $3,5 \cdot 10^3$ см³/г, відповідно.

Синтезовано сорбенти типу $\gamma\text{-MnO}_2$ із фрагментами кристалічних ґраток різних типів, частина з яких має канали, близькі за розміром і величиною надлишкового заряду до іонів Sr^{2+} , що сприяє сольватації стронцію в твердій фазі [151]. Змішані гідратовані оксиди стибію, ніобію, силіцію, титану та

вольфраму зі структурою мінералу пірохлору ефективні для вилучення радіоцезію та радіостронцію [152]. Для отримання матеріалу з покращеними сорбційними властивостями в структуру подвійних оксидів вводиться третій елемент: W(IV), Nb(V), Sb(V).

Особлива увага вчених приділяється створенню сорбентів на основі фероціанідів лужних і перехідних металів як одних із найбільш ефективних сорбційних матеріалів для вилучення цезію (табл. 1.1) [153-154]. Із цією метою використовують покриття фероціанідами різних носіїв: силікагелю [155], магнетиту [156], латексу [157], целюлози [158-159] та ін. Відомі способи очистки радіоактивно забруднених вод від радіонуклідів цезію з використанням гексаціаноферату нікелю, іммобілізованого на поверхні металовмісних вуглецевих волокон [160]; спученого перліту, модифікованого фероціанідом купруму [161].

Досліджено кінетику сорбції цезію змішаним фероціанідом нікелю-калію на основі гідратованого титан (IV) оксиду [162]. Встановлено, що в діапазоні концентрацій цезію в розчині $2 \cdot 10^{-7} \div 5$ мг/дм³ швидкість процесу сорбції визначають: зовнішня дифузія Cs⁺ в розчині і внутрішня у поровому просторі сорбенту, гетерогенна іонообмінна реакція, а найбільш повільна стадія – руйнування сорбційних колоїдів і поглинання вивільнених іонів цезію сорбентом. Для більшості фероціанідних сорбентів, незважаючи на високу сорбційну ємність, характерна низька механічна стійкість, схильність до пептизації, незадовільні кінетичні параметри сорбції, зумовлені сповільненою дифузією.

Для вилучення радіонуклідів із розчинів також досить перспективними є шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) – синтетичні аналоги гідроталькиту, узагальнену формулу яких можна представити у вигляді: $[(\text{Me}^{2+})_{1-x} (\text{Me}^{3+})_x (\text{OH})_2]^{x+} [(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]$, де Me²⁺ і Me³⁺ – катіони, Aⁿ⁻ – практично будь-який аніон або аніонний комплекс, n – валентність аніону, x – стехіометричний коефіцієнт, значення якого знаходяться в діапазоні $0 < x < 1$ [167]. Завдяки лабільності аніонів у міжшаровому просторі ШПГ не відбувається руйнування

структури цих сорбційних матеріалів, що є перевагою порівняно з іншими шаруватими сорбентами. Розроблено способи очистки води від радіонуклідів цезію з використанням різнометальних ШПП, інтеркальованих карбонат- та гексаціаноферат-іонами [168-169].

Таблиця 1.1

Композиційні та модифіковані фероціанідні сорбенти для вилучення цезію

Сорбент	K_d цезію, см ³ /г
Спучений перліт, модифікований фероціанідом купруму	$1,5 \cdot 10^3$ [161]
Купрум гексаціаноферат (II) / поліакрилонітрил	$1,7 \cdot 10^3$ [163]
Нанокompозитний магнітний сорбент на основі цинк гексаціаноферату (II)	$2,0 \cdot 10^3$ [164]
Сферогранульований хітозан, модифікований калій-купрум гексаціанофератом (II)	$8,1 \cdot 10^3$ [165]
Шкаралупа волоського горіха, покрита нікель (II) гексаціанофератом (III)	$1,1 \cdot 10^4$ [166]
Біополімер «Мікотон», модифікований калій-купрум гексаціанофератом (II)	$1,8 \cdot 10^4$ [165]
Колоїдний сорбент на основі латексних наночастинок з іммобілізованим кобальт гексаціанофератом (II)	$1,3 \cdot 10^5$ [157]
Силікагель, модифікований змішаним фероціанідом калію-нікелю	$6,0 \cdot 10^5$ [116]
Змішаний фероціанід калію-нікелю, осаджений на поверхні монтморилоніту	$7,6 \cdot 10^5$ [116]
«Термоксид-35» – калій-нікель гексаціаноферат (II) / цирконій (IV) оксид	$8,0 \cdot 10^5$ [116]

Зроблено оцінку сорбційної здатності сорбентів, отриманих на основі відходів рослинного виробництва (бурякового жмиху, пшеничних та житніх висівок, рисового лушпиння, солодових пагонів і деревних ошурок) щодо

радіонуклідів одно- та двохвалентних металів, а також сполук U(VI) та показано їхню високу ефективність порівняно з природними мінеральними та синтетичними іонообмінниками [170].

Останнім часом активно розвиваються дослідження по створенню сорбентів на основі мікроорганізмів – біосорбентів. Завдяки високій сорбційній ємності їх використовують для очищення і доочищення промислових розчинів і стічних вод від важких металів і радіонуклідів. Взаємодія мікроорганізмів із радіоактивними речовинами – це складний комплекс різних за природою процесів, що включає адсорбцію радіонуклідів на поверхні клітин; комплексоутворення із компонентами оболонки; внутрішньоклітинну акумуляцію; трансформацію, зокрема, шляхом метилювання або утворення комплексів із неорганічними лігандами; зв'язування з екзополімерами [171].

Проведено систематичне вивчення поглинальної здатності різних типів мікроорганізмів (штамів бактерій, міцеліальних грибів, актиноміцетів і дріжджів) щодо радіоактивних речовин [171-175]. У цьому контексті одними із найбільш перспективних є штами *Pseudomonas putida*, здатні зв'язувати широкий спектр радіонуклідів, зокрема Th(IV), U(VI), Pu(VI), Cs та Sr [174]. Бактерії роду *Desulfovibrio* у процесі метаболізму виділяють сірководень, який утворює нерозчинні сполуки зі ^{90}Sr . Цей механізм можна використовувати для створення протиміграційного бар'єру для вищезазначеного ізотопу [173].

Важливим є той факт, що сорбовані активним мулом радіонукліди практично не виявляють негативного впливу на біоценоз сорбенту, саме тому деякі мікроорганізми використовуються для концентрування радіонуклідів із рідких відходів. При цьому ефективність мікробіологічних методів очистки залежить від величини рН розчину, концентрації присутніх у воді катіонів, неорганічних та органічних комплексоутворюючих лігандів [174]. В умовах високого сольового фону біосорбенти внаслідок своєї поліфункціональності зв'язують не лише радіонукліди, а і стабільні ізотопи. Це, у свою чергу, призводить до зниження ступеню очистки від цільових компонентів і зростання зольності залишку, який утворюється після спалювання відпрацьованого

сорбційного матеріалу і підлягає захороненню. На сьогодні біосорбенти не в змозі конкурувати з іншими сорбційними матеріалами як в економічному, так і технологічному аспектах, оскільки залишається проблема переробки та утилізації радіоактивних шламів водоочищення.

Таким чином, дослідження в галузі розробки сорбційних методів вилучення радіонуклідів із водних середовищ спрямовані на створення сорбційних матеріалів з покращеними селективними і кінетичними характеристиками. Використовуються різні підходи до створення сорбентів: синтез принципово нових видів сорбційних матеріалів, модифікування існуючих природних і синтетичних мінеральних і органічних іонообмінників, а також отримання сорбентів на основі доступних і дешевих природних і технологічних продуктів. Незважаючи на численну кількість сорбційних матеріалів, більшість із них не завжди задовольняє всьому комплексу вимог, які висуваються до матеріалів цього типу, саме тому удосконалення існуючих і розробка нових сорбентів проводяться постійно.

1.3.2. Інші методи

Методи осадження належать до класичних способів дезактивації радіоактивно забруднених вод. При цьому одночасно відбувається очищення від радіонуклідів, які знаходяться в колоїдній, молекулярній та іонній формах.

Як один із варіантів хімічного осадження досить широко застосовують метод коагуляції переважно з використанням солей алюмінію та феруму залежно від конкретних фізико-хімічних характеристик водних середовищ [53]. Існують різні погляди на причини і механізми переходу мікрокількостей радіонуклідів у фазу колектора. Найчастіше поглинання радіоактивних речовин осадами гідроксидів із розчинів пояснюється сорбційними і іонообмінними процесами, утворенням хімічних сполук і твердих розчинів, а також колоїдно-хімічною взаємодією [176]. Дієвість цього способу суттєво залежить від

хімічних властивостей радіонуклідів, їхньої концентрації, природи і дози коагулянтів, концентрації завислих мінеральних і органічних компонентів.

Багатьма дослідниками показано, що коагуляцію доцільно проводити для вилучення катіонів, схильних до гідролізу (лантаноїдів, актиноїдів та ін.) і вона майже неефективна для видалення радіоцезію та радіостронцію [2, 53, 116, 118]. Так, ступінь очистки води від ^{137}Cs і ^{90}Sr складає лише 10-15, 8-13 %, відповідно. З метою підвищення ефективності очистки у коагуляційні системи додатково вводять синтетичні флокулянти або природні мінеральні сорбенти (каолінит, монтморилоніт, гідрослюду). Це призводить не лише до утворення додаткових центрів коагуляції, а і до поглинання іонорозчинних форм радіонуклідів мінералами [177]. У якості інтенсифікуючої добавки також використовують активоване вугілля. При цьому ступінь очистки у процесі коагуляції збільшується з підвищенням дисперсності сорбенту [111].

З метою освітлення очищеної води часто використовують фільтрування через пісок, подрібнений кокс, антрацит, гравій тощо. Ця операція є доцільною лише для вилучення радіоізоотопів, адсорбованих на пластівцях коагулянту, завислих частинках, високомолекулярних органічних речовинах, а також мікроорганізмах, іммобілізованих на фільтрі [118]. Наприклад, після коагуляції на фільтрах затримується до 95 % радіонуклідів, здатних до гідролізу. Вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr цим способом можливе лише після їхнього співосадження на осадах зі специфічною адсорбційною здатністю щодо вищезгаданих радіонуклідів [116].

Для селективного вилучення радіоцезію зі складних багатокомпонентних розчинів використовують метод співосадження з фероціанідами d-елементів, найчастіше – нікелю, феруму, кобальту, кадмію, купруму. При цьому значення коефіцієнтів розподілу ^{137}Cs знаходяться в діапазоні $1 \cdot 10^5 \div 2 \cdot 10^7 \text{ см}^3/\text{г}$ [178]. Висока селективність щодо цезію пов'язана з відповідністю діаметра дегідратованого катіона Cs^+ розміру вхідних вікон фероціанідів перехідних металів, а також мінімальною розчинністю утворених у результаті співосадження цезієвих форм [153]. Один із методів селективного вилучення

^{90}Sr заснований на його співосадженні зі змішаними оксидами мангану складу $\text{Me}_{2a-3}^{(I)}\text{Mn}_{2a-3}^{(III)}\text{Mn}_{4-2a}^{(IV)}\text{O}_2$, де $\text{Me}^{(I)} - \text{Na}^+, \text{K}^+$; $a > 1,5$. Показано, що утворення осаду з максимальною сорбційною активністю щодо стронцію відбувається при $\text{pH} = 10-11$. При концентрації осаджувача $0,5 \text{ г/дм}^3$ ступінь очистки складає $97,8-98,3 \%$ [116].

Основними перевагами хімічного осадження є невисока вартість, використання доступного обладнання і реагентів, можливість вилучення радіонуклідів як в іонній, так і в колоїдній формах. Водночас суттєвими недоліками цих методів є утворення великих об'ємів вторинних радіоактивно забруднених відходів, а також невисокий ступінь дезактивації. Як наслідок, відбувається поступове скорочення використання хімічного осадження через підвищені вимоги до якості води після очистки, а також інтенсивний розвиток нових, більш ефективних технологій.

Мембранні методи є основою сучасних систем водоочистки. За останні роки виконано ряд наукових досліджень по вивченню закономірностей процесів зворотного осмосу, нанофільтрації, ультрафільтрації, електродіалізу та мембранної дистиляції при комплексній очистці радіоактивно забруднених вод [179-188]. Вибір того чи іншого мембранного методу залежить, перш за все, від складу вихідного розчину в цілому, а також від природи і концентрації забруднюючих речовин зокрема. Для переробки рідких РАВ найбільше значення мають ультрафільтрація і зворотний осмос, перевагами яких є безреагентність процесу, відносна простота установок, значне зниження обсягу відходів, що дозволяє поліпшити утилізацію і захоронення останніх [185].

Ультрафільтрацію доцільно застосовувати для розділення систем, у яких молекулярна маса одного або декількох розчинених компонентів складає понад 500 D , тобто набагато більша за молекулярну масу розчинника (води). Максимальний вміст колоїдної фази у розчинах при ультрафільтраційному очищенні не повинен перевищувати декількох масових відсотків. В іншому випадку ефективність процесу знижується за рахунок гелевої поляризації.

У роботі [179] представлено технологію переробки рідких РАВ з використанням реагентної або міцелярно-посиленої ультрафільтрації. Цей метод базується на хімічній або фізико-хімічній модифікації вихідного розчину, у результаті якої радіонукліди переходять в асоційовану форму. Далі розчин піддають ультрафільтраційному розділенню, після чого у концентраті залишаються виключно асоційовані компоненти, а сольовий баласт переходить у пермеат. Це дозволяє суттєво скоротити кількість радіоактивних відходів, що підлягають довготривалому зберіганню.

Розроблено декілька способів вищезазначеної модифікації за рахунок додавання у розчин: 1) нерозчинних у воді органічних сполук, які за механізмом екстракції взаємодіють із цільовими компонентами; 2) поверхнево-активних речовин, які при концентрації вище критичної концентрації міцелоутворення додатково адсорбують радіоактивні речовини; 3) водорозчинних поліелектролітів, здатних за механізмом іонного обміну, комплексоутворення і т.д. зв'язувати радіонукліди. Розчин залишається гомогенним, а його розділення здійснюється за законами ультрафільтрації розчинів високомолекулярних сполук; 4) свіжоприготованого золю або дрібнодисперсного сорбенту; 5) луку для переведення істинно розчинних форм радіонуклідів у колоїдний стан у результаті гідролізу в лужному середовищі; 6) хімічних реагентів, які утворюють із цільовими компонентами нерозчинні сполуки, процес зупиняють на стадії формування колоїдної фази осаду. Варто зазначити, що чіткого розмежування між всіма цими варіантами немає, тобто для вирішення конкретної проблеми можливе їхнє взаємне доповнення.

Зворотний осмос застосовують для переробки розчинів із солемістом $0,5-5 \text{ г/дм}^3$ [185]. Необхідність створення високих робочих тисків для очищення концентрованих розчинів є значним обмеженням використання цього методу. Доцільність електродіалізу у технології водоочистки визначається нижньою межею засоленості розчинів, що складає $200-400 \text{ мг/дм}^3$ (при менших значеннях різко падає електрична провідність). Верхня межа залежить від декількох факторів, серед яких основним є економічний. Концентрування цим способом

обмежується конкуруючими явищами осмосу і електроосмосу, можливістю перенесення продуктів дисоціації води (знижує щільність струму) і відкладенням солей на мембранах при досягненні їхнього добутку розчинності.

Взагалі розчини, що направляються на очищення від радіонуклідів електродіалізом або зворотним осмосом, як правило, підлягають ретельній попередній підготовці, що полягає у вилученні завислих, колоїдних частинок, мікроорганізмів, солей твердості та малорозчинних сполук для уникнення блокування пор мембран [183].

1.4. Методи дезактивації ґрунтів

Відомо, що ґрунти є акумулятором і депонентом поллютантів, у т.ч. радіонуклідів зі слабкою самоочисною здатністю [50]. У той час як масштаби техногенної емісії радіоактивних речовин у природне середовище постійно зростають, наслідки забруднення ними значних територій, як і раніше, дуже важко ліквідувати. Тому питання дезактивації ґрунтів все ще залишаються важливими практично для всіх країн, що використовують ядерну енергетику.

Існує досить велика кількість методів екологічної реабілітації ґрунтів, забруднених радіонуклідами, серед яких на практиці в основному використовують фізичні та хімічні [189-190].

Ефективність очищення радіоактивно забруднених шламів та ґрунтів значною мірою залежить від хімічних форм поллютантів у середовищах, що підлягають дезактивації [191]. Наприклад, відносно легко вилучаються радіонукліди, що знаходяться у поровому розчині, у вільному іонному стані. У той же час, надзвичайно ускладнене видалення радіонуклідів, зв'язаних високоактивними сорбційними центрами глинистих мінералів. Саме тому при виборі технологічних схем і визначенні оптимальних параметрів ремедіації забруднених територій необхідно враховувати не лише інтенсивність і характер забруднення, а і вплив органічної та мінеральної складової твердої фази на рухливість радіонуклідів.

Однією із найбільш поширених технологій дезактивації ґрунтів є реагентна, що базується на їхньому промиванні розчинами різного хімічного складу, і включає процеси вилуговування важких металів і радіонуклідів завдяки підвищенню вмісту розчинних форм останніх. При цьому застосовують різні десорбуючі та солнобілізуючі реагенти: кислоти, луги, спирти, комплексоутворюючі реагенти. Встановлено, що найбільш ефективною є кислотна промивка та обробка комплексоутворюючими агентами [189, 192].

Значна увага вчених приділена можливості використання динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА) у складі різних дезактивуючих розчинів [193-196]. Цей реагент відносно стійкий до біодеструкції і практично не має негативного впливу на ґрунти на відміну від кислотної обробки, яка призводить до часткового руйнування ґрунтової матриці і, як наслідок, виникає необхідність у проведенні подальших відновлювальних заходів. Варто зазначити, що ЕДТА, як десорбуючий реагент, є високоселективним щодо радіонуклідів та важких металів, здатних утворювати з ним стійкі комплекси.

Для вилучення ^{137}Cs та ^{90}Sr із ґрунтів використовують дезактивуючі розчини NH_4Cl (NH_4Ac), HCl , HNO_3 , FeCl_3 з різними концентраційними умовами і значеннями рН, а також створюють комбіновані системи із декількох реагентів. У роботі [197] показано, що обмін Cs^+ на Fe^{3+} чи $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ відбувається як мимовільний, термодинамічно вигідний процес, у результаті якого руйнуються комплекси цезію з органічними (гуміновими) компонентами ґрунтів. У цілому, вибір реагентних способів дезактивації ґрунтів, що не завдають суттєвої шкоди навколишньому середовищу, незважаючи на велику кількість схем і вилуговуючих розчинів, продовжує залишатися перспективним напрямком досліджень.

Відносно новим методом ремедіації ґрунтів є електрокінетичний, основною перевагою якого є можливість застосування для дезактивації ґрунтів із низькою фільтраційною здатністю безпосередньо на місці локального забруднення [198]. У його основі лежать процеси електроміграції і електроосмосу, що проходять при накладенні електричного поля постійного

струму. Ефективність електрокінетичного очищення ґрунту складає 80-99 % і у той же час різко скорочується, якщо рівень вологості становить менше 10 %.

Обмежуючими факторами використання цього методу є: 1) присутність металевих виробів або ізоляційних матеріалів у ґрунті, що призводить до зміни його електропровідності, тому рекомендується попередньо визначати геологічну та просторову мінливість ґрунту; 2) необхідність застосування інертних електродів (таких як вуглець, графіт) для запобігання проникненню залишків в оброблені ґрунтові маси; 3) утворення токсичних продуктів у результаті окисно-відновної взаємодії; 4) висока вартість – 100-170 \$ за 1 м³ ґрунту [189].

Останнім часом усе більшого поширення набувають біохімічні методи дезактивації радіоактивно забруднених ґрунтів, що включають застосування бактерій, фіторемедіацію, грибові технології, а також використання мулу [199-202]. Варто зазначити, що, незважаючи на відносну дешевизну, існують суттєві обмеження у використанні біотехнологій для дезактивації. Це пов'язано з тим, що біологічні системи мають свою власну динаміку і характеризуються досить тривалою початковою стадією «розгону» перед тим, як біосистема почне функціонувати належним чином. Ці методи забезпечують недостатньо високий ступінь очищення і мають низькі кінетичні параметри; також залишається невирішеною проблема поводження з відходами.

Висновки до розділу 1

Аналіз наукової літератури про міграцію радіонуклідів у навколишньому середовищі показав, що робіт у цьому напрямку з'явилося дуже багато, особливо в контексті аварій на Чорнобильській АЕС та АЕС Фукусіма-1. На основі отриманих даних можна зробити висновок, що поведінка радіонуклідів у природних умовах визначається, у першу чергу, фізико-хімічними особливостями їхньої взаємодії із високодисперсними мінеральними

компонентами ґрунтів і водних середовищ, а також органічною складовою, представленою в основному гуміновими речовинами.

Останнім часом значна увага науковців приділена моделюванню радіоекологічних процесів із використанням даних систематичного моніторингу радіоактивного забруднення об'єктів довкілля з метою оцінки екологічного стану локальних систем, а саме конкретних населених пунктів, водних об'єктів тощо. Проте такий підхід не дозволяє зробити однозначних висновків про характер реальних взаємодій в інших природних системах.

У значній кількості робіт розглянуто особливості взаємодії радіонуклідів із поверхнею глинистих мінералів. У той же час оцінка впливу природної модифікації шаруватих алюмосилікатів на зміну сорбційних властивостей останніх щодо радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr , які є основними дозоутворюючими компонентами ґрунтів і водних середовищ, раніше не проводилася.

На міграцію ^{137}Cs та ^{90}Sr у довкіллі впливають не лише їхня хімічна природа, але й фізико-хімічні властивості середовища, що відіграють вирішальну роль у процесах розчинення, переносу і фіксації радіоелементів. Міцність іммобілізації радіонуклідів у ґрунтах значною мірою визначається процесами сорбції і комплексоутворення, що відбуваються за участі глинистих і органічних складових як ефективних катіонообмінників. Саме тому питання впливу не конкретного типу ґрунту, а природної модифікації глинистих компонентів ґрунтів на сорбційно-десорбційну поведінку ^{137}Cs і ^{90}Sr у навколишньому середовищі є дуже актуальними. Вивчення механізмів іммобілізації та вилуговування радіоцезію та радіостронцію у природних умовах є невід'ємною складовою як при вирішенні проблеми дезактивації радіоактивно забруднених об'єктів навколишнього середовища, так і при прогнозуванні накопичення радіонуклідів у ґрунтах і біомасі. Вирішенню вищезазначених питань і присвячена ця дисертаційна робота.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Об'єкти дослідження

Об'єкти дослідження: процеси сорбції-десорбції ^{137}Cs та ^{90}Sr каолінітом Глуховецького і монтморилонітом Черкаського родовищ, які є типовими представниками шаруватих алюмосилікатів зі структурою типу 1:1 та 2:1, відповідно. Також вивчали вплив на сорбційно-десорбційну поведінку вищезазначених радіонуклідів гумінових кислот і гідроксидів Fe(III), осаджених на поверхні глинистих мінералів, з масовою часткою 5 %, тобто 50 мг ГК або Fe(OH)₃ (за металом) на 1 г зразка. Окрім природних, досліджували також сорбційні властивості синтетичних сорбентів – фероціанідної і карбонатної форм цинк-алюмінієвого шаруватого подвійного гідроксиду в статичних умовах щодо ^{137}Cs . Для сорбційного вилучення ^{90}Sr із водних середовищ використовували зразки тютюнової руди Керченського залізорудного басейну, а також магнітний сорбент клиноптилоліт / Fe₃O₄, при створенні якого у якості вихідної речовини-матриці виступав очищений клиноптилоліт (Na-форма) Сокирницького родовища. Надання клиноптилоліту магнітних властивостей відкриває можливість застосування його високодисперсної фракції та відділення від розчину після сорбції методом магнітної сепарації, що є важливим технологічним рішенням у процесах водоочистки.

Отримані результати мають важливе значення при прогнозуванні міграції радіонуклідів у довкіллі і визначенні методів та умов ефективної дезактивації радіоактивно забруднених об'єктів навколишнього середовища. Вибір радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr для дослідження зумовлений тим, що вони є основними дозоутворюючими компонентами ґрунтів і водних середовищ у результаті викидів і витоків радіоактивних речовин.

2.1.1. Реагенти, використані в роботі

Розчини хлоридів цезію та стронцію готували із додаванням радіоактивних міток зі зразкових радіоактивних розчинів ^{137}Cs та ^{90}Sr , відповідно. Досліди проводили з модельними і природними зразками води із різним сольовим складом. У якості десорбуючих реагентів використовували розчини ферум (III) хлориду (FeCl_3), солей амонію (хлориду – NH_4Cl , оксалату – $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$, одно- і двохзаміщеного цитрату – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$ і $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$), лимонної (H_3Cit) і щавелевої кислот (H_2Ox), а також ФК.

У роботі використовували практично беззольні препарати (зольність $< 0,1 \%$) ГК та ФК, які були виділені із сапропелей Святошинських озер (м. Київ) за методиками, описаними в [203-204]. Суму кислотних груп ГР визначали методом зворотного потенціометричного титрування [205]. Наважку ГК (ФК) розчиняли у $0,1 \text{ M NaOH}$, відбирали аліквоту і титрували $0,02 \text{ M}$ розчином HCl . На початковій стадії титрування спостерігається нейтралізація надлишку NaOH , і величина рН змінюється несуттєво. Перший «стрибок» потенціалу відповідає повній нейтралізації надлишку лугу, другий – повній нейтралізації кислотних груп. Після цього величина рН майже не змінюється.

Суму кислотних груп розраховували за формулою:

$$X = \frac{V \cdot C}{m}, \quad (2.1)$$

де X – кількість кислотних груп препарату ГР, ммоль/г;

V – об'єм титранту ($0,02 \text{ M}$ розчин HCl), cm^3 ;

C – молярна концентрація титранту, моль/ dm^3 ;

m – наважка ГР, взята для аналізу, г.

На рис. 2.1 представлено криві потенціометричного титрування ГК та ФК $0,02 \text{ M}$ розчином HCl (різниця об'ємів кислоти між двома максимумами еквівалентна сумі кислотних груп).

У результаті обробки наведених даних встановлено, що сума розрахованих кислотних груп для ГК і ФК складає 9,5 і 12,0 мг-екв/г, відповідно.

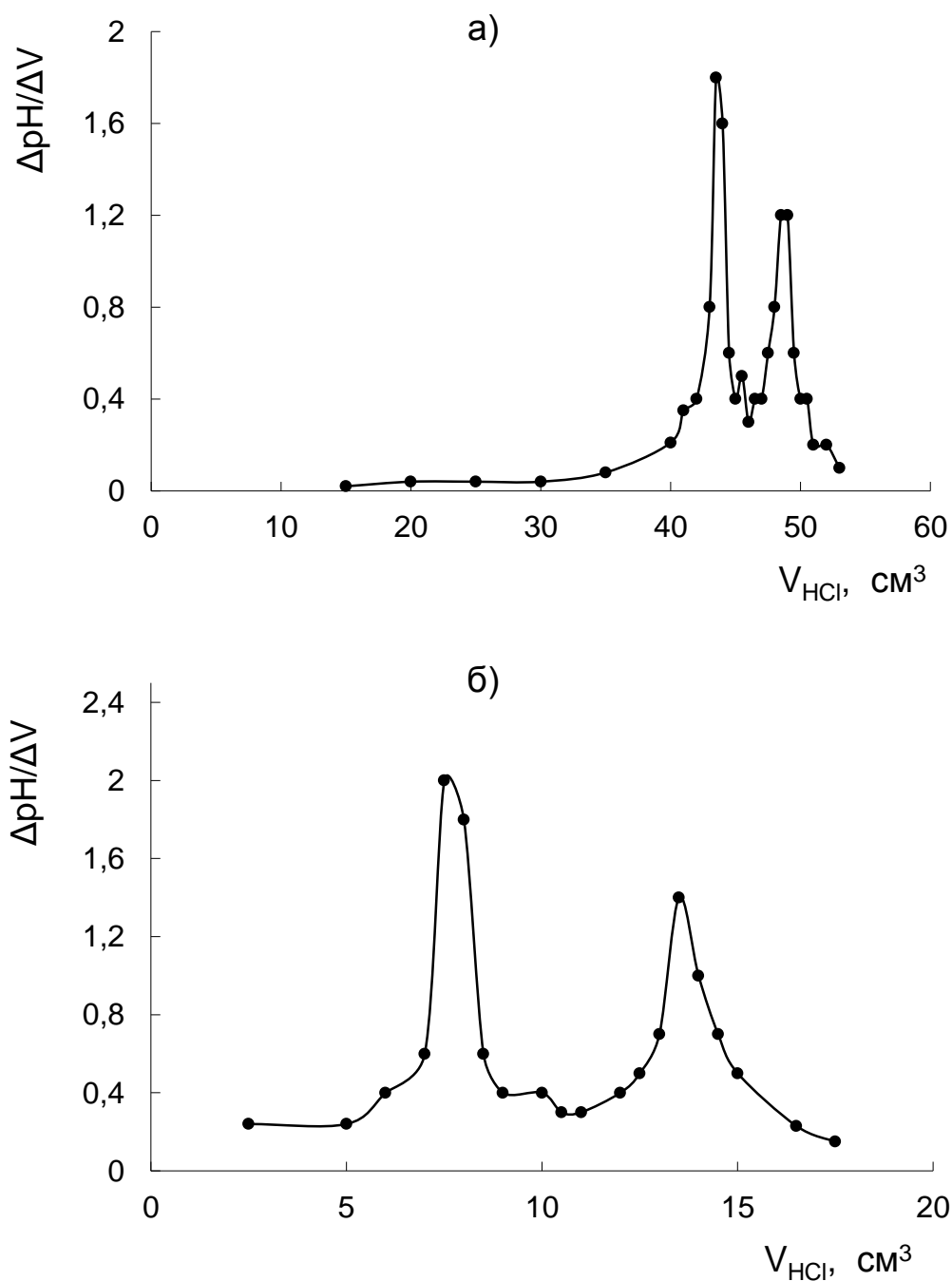


Рис. 2.1. Криві потенціометричного титрування ГР, виділених із сапропелів Святошинських озер ($m_{ГР} = 10$ мг):

а) – ГК;

б) – ФК.

2.1.2. Підготовка і модифікування зразків глинистих мінералів для дослідження процесів сорбції-десорбції

Підготовка природних зразків. У роботі використовували очищені практично мономінеральні зразки шаруватих алюмосилікатів, а саме монтморилоніту Черкаського і каолініту Глуховецького родовищ. Вищезазначені мінерали очищали від польових шпатів, кварцу, цеолітів та інших домішок методом седиментаційного розділення. Чисту фракцію монтморилоніту (каолініту) отримували таким чином: попередньо подрібнену породу засипали в скляний бутель та заливали дистильованою водою у співвідношенні мінерал:вода 1:10, ретельно перемішували та відстоювали протягом 24 годин. Після цього воду з часточками, що не осіли (фракція < 1 мкм), зливали. Процес осадження глинистої суспензії інтенсифікували шляхом додавання електроліту – 0,5 М $MgCl_2$ (10 см³ розчину на 1 дм³ суспензії). Процедуру повторювали. Після центрифугування осад переносили в керамічні чашки та висушували за температури 60 °С, розтирали у порцеляновій ступці і просіювали. Використовували очищені мінерали із фракцією $\leq 0,25$ мм.

Оцінку повної обмінної ємності проводили при рН 6,5 розчинами барій хлориду за методикою, описаною в [206]. Встановлено, що ПОЄ для отриманих зразків монтморилоніту і каолініту становить 0,72 та 0,013 мг-екв/г, відповідно. Також визначено їхню питому поверхню (S_{MG}) методом адсорбції метиленового голубого (МГ) [207-208]. При розрахунках S_{MG} шаруватих алюмосилікатів приймали, що орієнтація молекул катіонного барвника МГ є вертикальною і площа, яку займає одна його молекула, становить 0,75 нм² [207].

Отримання зразків монтморилоніту (каолініту) із осадженими на його поверхні ГК і гідроксидами Fe(III). Монтморилоніт і каолініт є типовими мінеральними складовими ґрунтів. У природних умовах на поверхні алюмосилікатів можуть осаджуватися ГР, оксиди і гідроксиди Fe(III), Al(III)

тощо. При цьому відбувається зміна сорбційних властивостей самих глинистих мінералів. Ураховуючи той факт, що ґрунти є складною багатокomпонентною системою, важливе значення для з'ясування механізмів фіксації радіонуклідів, у т.ч. ^{137}Cs та ^{90}Sr , мають дослідження, що проводяться на модельних системах.

Для моделювання природних зразків ґрунту отримано монтморилоніт і каолініт із осадженими на їхній поверхні гуміновими кислотами і гідроксидами Fe(III) із масовою часткою 1 та 5 % (за ГК або металом, відповідно).

ГК-модифіковані форми сорбентів отримували таким чином: наважку порошкоподібного монтморилоніту (каолініту) масою 25,000 г переносили в хімічну склянку, додавали 150 см^3 дистильованої води і перемішували на магнітній мішалці протягом 24 годин з метою отримання однорідної суспензії. Далі додавали 1250 мг ГК, попередньо розчинених у 0,05 М NaOH . Перемішуючи суспензії на магнітній мішалці, встановлювали рН 1,3. За цих умов відбувається практично повне осадження ГК на поверхні глинистих мінералів. Перемішування тривало 3 години. Далі поступово доводили рН до значення 5,5 (наближене до природного рН ґрунту). Після цього суспензії відстоювали, декантували, центрифугували, висушували при температурі $60\text{ }^\circ\text{C}$, розтирали у порцеляновій ступці і просіювали для отримання фракції $\leq 0,25\text{ мм}$.

У випадку зразків, модифікованих гідроксидами феруму, до глинистої суспензії додавали необхідну (розраховану) кількість розчину ферум (III) хлориду і підлюговували при постійному перемішуванні на магнітній мішалці розчином натрій гідроксиду до встановлення рН 8,5 (за цього значення відбувається практично повне осадження гідроксидів феруму). Контроль осадження проводили шляхом визначення загальної концентрації феруму у маточному розчині методом атомно-абсорбційної спектрофотометрії. Отримані модифіковані сорбенти відмивали дистильованою водою до негативної реакції на іони Cl^- , далі центрифугували, висушували, розтирали та просіювали для отримання фракції $\leq 0,25\text{ мм}$. Аналогічно отримували модифіковані зразки глинистих мінералів із вмістом гумінових кислот та Fe(OH)_3 10 мг/г сорбенту (за ГК або металом, відповідно).

Отримання зразків природного, ГК- та ферумвмісного монтморилоніту із сорбованими на їхній поверхні іонами Cs^+ . Для дослідження процесів десорбції цезію використовували зразки природного і модифікованого гуміновими кислотами та гідроксидами Fe(III) монтморилоніту (підготовка та отримання яких описані вище), які насичували («забруднювали») Cs^+ . Наважки зазначених мінералів переносили у хімічні склянки, додавали невеликий об'єм дистильованої води і протягом доби перемішували на магнітній мішалці. Потім до суспензій додавали задану кількість розчину цезій хлориду, встановлювали рН 6,0 (область максимальної іонообмінної сорбції). Отримані суспензії висушували, розтирали та просіювали для отримання фракції $\leq 0,25$ мм.

Вміст Cs^+ у зразках контролювали шляхом вилуговування «забрудненого» зразка (наважка 1,000 г) 6 М розчином нітратної кислоти (50 см^3) із багаторазовим промиванням дистильованою водою до нейтрального значення рН промивних вод. Кількість вимитого цезію в розчині визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі «С-115-М1» при довжині хвилі $\lambda = 852,1$ нм. Встановлено, що приготовлені зразки містили 21 мг Cs^+ /г сорбенту.

2.1.3. Синтез сорбентів на основі цинк-алюмінієвого шаруватого подвійного гідроксиду

Для отримання карбонатної форми цинк-алюмінієвого ШПГ ($Zn/Al-CO_3$) використовували розчини відповідних солей, які готували шляхом розчинення оксиду цинку класифікації ч.д.а. та металічного алюмінію (також ч.д.а.) в HCl. Розчинення проводили у колбах зі зворотними холодильниками, які після розчинення ретельно відмивали дистильованою водою. Карбонатну форму зазначеного ШПГ отримували методом співосадження із заданим значенням рН. Для синтезу спочатку готували два розчини. Перший – гомогенний розчин солей $ZnCl_2$ та $AlCl_3$ із мольним співвідношенням $Zn/Al = 2$ та загальною концентрацією $[Zn^{2+}] + [Al^{3+}] = 1$ М. Другий – розчин, що містив 2 М NaOH та

0,9 М Na_2CO_3 . Ці два розчини за кімнатної температури повільно за допомогою перистальтичного насосу зі встановленою швидкістю $50 \text{ см}^3/\text{год}$ вливали у колбу з $0,5 \text{ дм}^3$ дистильованої води та ретельно перемішували. Під час співосадження рН середовища змінювалося в межах 9,5-10,5. Осад, що утворився, витримували в маточному розчині при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом доби. Після охолодження осад отриманого гідроталькиту відокремлювали від маточного розчину й відмивали дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іони (10-кратне відмивання при співвідношенні об'ємів осад:вода 1:15). Відмитий осад витримували у сушильній шафі при $65 \text{ }^\circ\text{C}$.

Способи отримання інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іонами цинк-алюмінієвого ШПГ базуються на обміні Cl^- -іонів синтетичних гідроталькітів на аніони $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ [209-210], а також на прямому методі осадження з розчинів стехіометричних сумішей хлоридів цинку і алюмінію при рН 9-10 у присутності $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. При цьому необхідна кількість $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ вводиться в реакційну суміш або перед додаванням NaOH , або паралельно з лугом [211-212]. У зв'язку з високою селективністю подвійних гідроксидів щодо карбонат-іонів синтез проводять в атмосфері очищеного від CO_2 газу з використанням декарбонізованої води і лугу, вільного від карбонатів. Оптимальне мольне співвідношення реагентів $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{Al}$ складає 1:4, адже за умови більшого вмісту фероціаніду можливе утворення змішаних солей – К, Zn-фероціанідів [209].

Синтез шаруватого подвійного гідроксиду Zn і Al, інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іонами (надалі використовується скорочення Zn/Al-FeCN), проводили таким чином: у п'ятигорлу колбу об'ємом $0,5 \text{ дм}^3$ зі встановленими електродами для вимірювання рН за допомогою мірної піпетки вводили 10 см^3 розчину з концентрацією $2 \text{ М Zn}(\text{NO}_3)_2$ і $1 \text{ М Al}(\text{NO}_3)_3$, додавали 200 см^3 декарбонізованої води, приготовленої шляхом кип'ятіння дистильованої води протягом 1 год. Після цього в колбу додавали 50 см^3 гарячого розчину, що містив $1,1616 \text{ г K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. При цьому спостерігалось утворення каламуті. Реакційний посуд закривали і через суміш, яку перемішували за допомогою

магнітної мішалки, протягом 1 год. пропускали слабкий потік чистого азоту. Після охолодження до кімнатної температури в колбу додавали 5 % розчин NaOH зі швидкістю $0,4 \text{ см}^3/\text{хв}$ за допомогою перистальтичного насоса. У процесі прикrapування NaOH до реакційної суміші спостерігалось утворення осаду і підвищення рН. Після досягнення рН 10,2 (приблизно через 2 год) додавання лугу припиняли і суміш перемішували протягом 12 год у потоці азоту. Потім колбу закривали гумовою пробкою і поміщали в сушильну шафу з температурою $60 \text{ }^\circ\text{C}$ на 24 год. Після старіння осад ретельно (5-7 разів) відмивали на скляному фільтрі № 4 та сушили при кімнатній температурі протягом декількох днів.

Ідентифікацію синтезованого зразка Zn/Al-FeCN проводили за даними хімічного аналізу. Наважку $0,100 \text{ г}$ синтезованого сорбенту розчиняли в $15\text{-}20 \text{ см}^3$ розведеної 1:1 хлоридної кислоти, а далі додавали дистильовану декарбонізовану воду до загального об'єму проби 100 см^3 . Кількість цинку, заліза і алюмінію визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі С-115-М1 ($\lambda_{\text{Zn}} = 213,9 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{Fe}} = 248,3 \text{ нм}$, $\lambda_{\text{Al}} = 309,3 \text{ нм}$) із використанням повітряно-ацетиленового полум'я для перших двох елементів, а для алюмінію – відновного полум'я ацетилен-нітроген (IV) оксиду. Формула встановлена з використанням результатів аналізу мольного вмісту цинку, алюмінію і феруму: $\text{Zn}_{1,05}\text{Al}_{0,5}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,123}$. Вміст OH^- -іонів обчислювали з балансу зарядів катіонів цинку і алюмінію та аніонів $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, а кількість молекул кристалізаційної води – за різницею загальної маси сорбенту і маси окремих його компонентів. Експериментально встановлена формула $\text{Zn}_{1,05}\text{Al}_{0,5}(\text{OH})_{3,108}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,123} \cdot 2,08\text{H}_2\text{O}$ приблизно відповідає такому цілочисельному співвідношенню компонентів: Zn/Al – 2; Zn/[Fe(CN)₆] – 8; Al/[Fe(CN)₆] – 4, що дозволяє написати формулу сорбенту: $\text{Zn}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0,5} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

2.1.4. Синтез магнітного сорбенту клиноптилоліт / Fe₃O₄

Вихідними реагентами для отримання магнетиту були FeSO₄ · 7H₂O, Fe₂(SO₄)₃ · 9H₂O і NaOH класифікації ч.д.а. У якості речовини-матриці при синтезі магнітного сорбенту клиноптилоліт / Fe₃O₄ використовували клиноптилолітову породу Сокирницького родовища (Na-форму). З цеолітової породи видаляли розчинні солі і високодисперсні глинисті мінерали. Для цього клиноптилоліт подрібнювали і розтирали в агатовій ступці, відібрану фракцію з розміром частинок 80-200 мкм відмивали дистильованою водою таким чином: 50 г розтертої клиноптилолітової породи поміщали в склянку об'ємом 1 дм³ і відмивали 0,8 дм³ дистильованої води при перемішуванні за допомогою магнітної мішалки протягом 1 год. Після відстоювання розчин зливали, операцію відмивання клиноптилоліту повторювали 3-4 рази.

Для отримання Na-форми зазначеного цеоліту до відмитої породи додавали 0,8 дм³ 1 М розчину NaCl і суспензію періодично перемішували протягом 6-8 год. Після цього проводили декантацію розчину і до вологого осаду знову додавали 0,8 дм³ NaCl. Операцію заміщення обмінних катіонів повторювали 7 разів. Після останнього заміщення кристалічна порода відмивалася дистильованою водою до негативної реакції на хлорид-іони (5-8 разів, якісна проба з AgNO₃). Далі осад (Na-форма клиноптилолітової породи) відокремлювали на воронці Бюхнера, висушували в сушильній шафі при 60-80 °С, розтирали в агатовій ступці та просіювали для отримання фракції ≤ 0,25 мм; зберігали до використання у поліпропіленовому посуді. Обмінну ємність Na-форми виділеної цеолітової породи визначали за допомогою полум'яного фотометра ПАЖ-1. Для цього 0,200 г Na-форми мінералу поміщали в мірну колбу на 50 см³, додавали 1 М розчин NH₄Cl до мітки, витримували при кімнатній температурі протягом 3-4 діб, після чого визначали концентрацію обмінних катіонів у розчині. В аналізованому розчині не було виявлено типових для природного клиноптилоліту катіонів Ca²⁺, що є свідченням повного заміщення нативних обмінних катіонів природного цеоліту

іонами Na^+ . Встановлено, що обмінна ємність отриманої Na-форми цеолітової породи складає 107 мг-екв/100 г.

Композиційний сорбент клиноптилоліт / Fe_3O_4 (Кл-Fe) був отриманий шляхом осадження магнетиту в лужному розчині Na-форми клиноптилоліту. У п'ятигорлу круглодонну колбу об'ємом 1 дм³, оснащену електродами для вимірювання рН, поміщали 10 г клиноптилоліту, додавали 200 см³ декарбонізованої води і пропускали спектрально чистий азот протягом 20 хв. В умовах слабкого потоку азоту та інтенсивного перемішування додавали розраховану кількість 1 М розчину солей FeSO_4 і $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ з мольним співвідношенням 1:1 зі швидкістю 2 см³/хв, підтримуючи рН = 10 в реакторі шляхом додавання 20 % розчину натрій гідроксиду, вільного від CO_2 . Отриманий сорбент відокремлювали за допомогою постійного Nd-магніту і промивали теплою дистильованою водою до негативної реакції на сульфат-іони (якісна проба з BaCl_2) і сушили у вакуумному ексікаторі над безводним CaCl_2 .

2.2. Методи дослідження

2.2.1. Рентгенофазовий аналіз досліджуваних зразків сорбентів

Для ідентифікації монтморилоніту і каолініту, а також їхніх модифікованих ГК і гідроксидами $\text{Fe}(\text{III})$ зразків проведено рентгенографічне дослідження на дифрактометрі ДРОН-2,0 з двома щілинами Соллера при 30 кВ і 20 мА із використанням відфільтрованого CoK_α -випромінювання у діапазоні кутів $2-60^\circ 2\Theta$ при скануванні з $0,05^\circ 2\Theta$ і тривалості рахунку в кожній точці 3 с. Зразки піддавали рентгенофазовому аналізу у вигляді повітряно-сухих форм. Для прикладу наведені рентгенограми природного монтморилоніту і його модифікованих форм (рис. 2.2-2.3).

Рентгенофазовий аналіз вихідного монтморилоніту Черкаського родовища показує (рис. 2.2), що окрім дифракційних ліній, характерних для природного монтморилоніту (15,911, 5,193, 4,499, 2,577, 1,695, 1,5 Å), спостерігаються піки, які вказують на присутність домішок кварцу (4,261,

3,349, 2,461, 1,821 Å) і слідів анатазу (3,527 Å). Вміст кварцу і анатазу у зразках становить приблизно 10 і 2 %, відповідно.

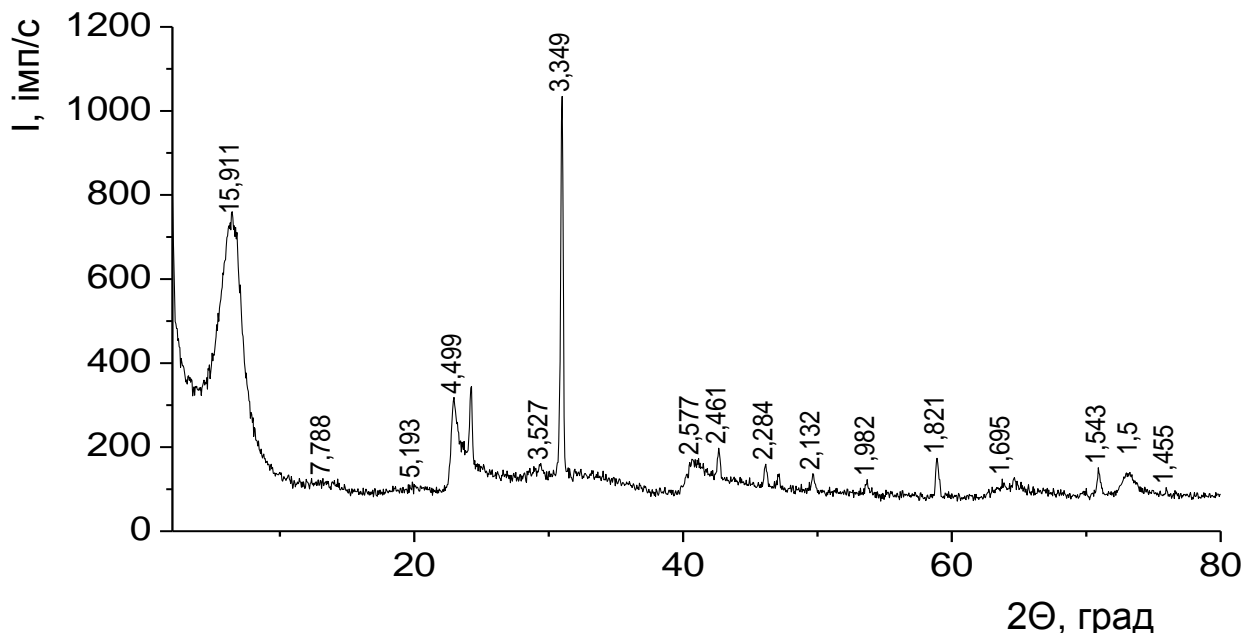


Рис. 2.2. Дифрактограма повітряно-сухого природного зразка монтморилоніту

На дифрактограмах зразків монтморилоніту з осадженими ГК (рис. 2.3 а) та гідроксидами Fe(III) (рис. 2.3 б) окрім вищезазначених піків відсутні будь-які інші дифракційні відображення. Також, як видно з рис. 2.3 а, б, для модифікованих зразків в області кутів 30-40° 2θ спостерігається аморфне гало (аналогічна картина – на рентгенограмах модифікованих зразків каолініту). Це дозволяє стверджувати, що в процесі синтезу досліджуваних зразків осаджені гідроксиди феруму та ГК є рентгеноаморфними продуктами.

Фазовий склад синтезованих сорбентів на основі цинк-алюмінієвого ШПГ також визначали за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-2,0 з фільтрованим кобальтовим випромінюванням. Рентгенографічні характеристики карбонатної форми цинк-алюмінієвого ШПГ описані в [213]. На рис. 2.4 представлено порошкову рентгенограму фероціанідної форми шаруватого подвійного гідроксиду Zn і Al, на якій в області кутів подвійного відображення 2-38 2θ спостерігається три інтенсивних рефлекси,

співвідношення значень міжплощинних відстаней яких (10,81, 5,45, 3,62 Å) утворюють близьку до цілочислової серію – 3:2:1.

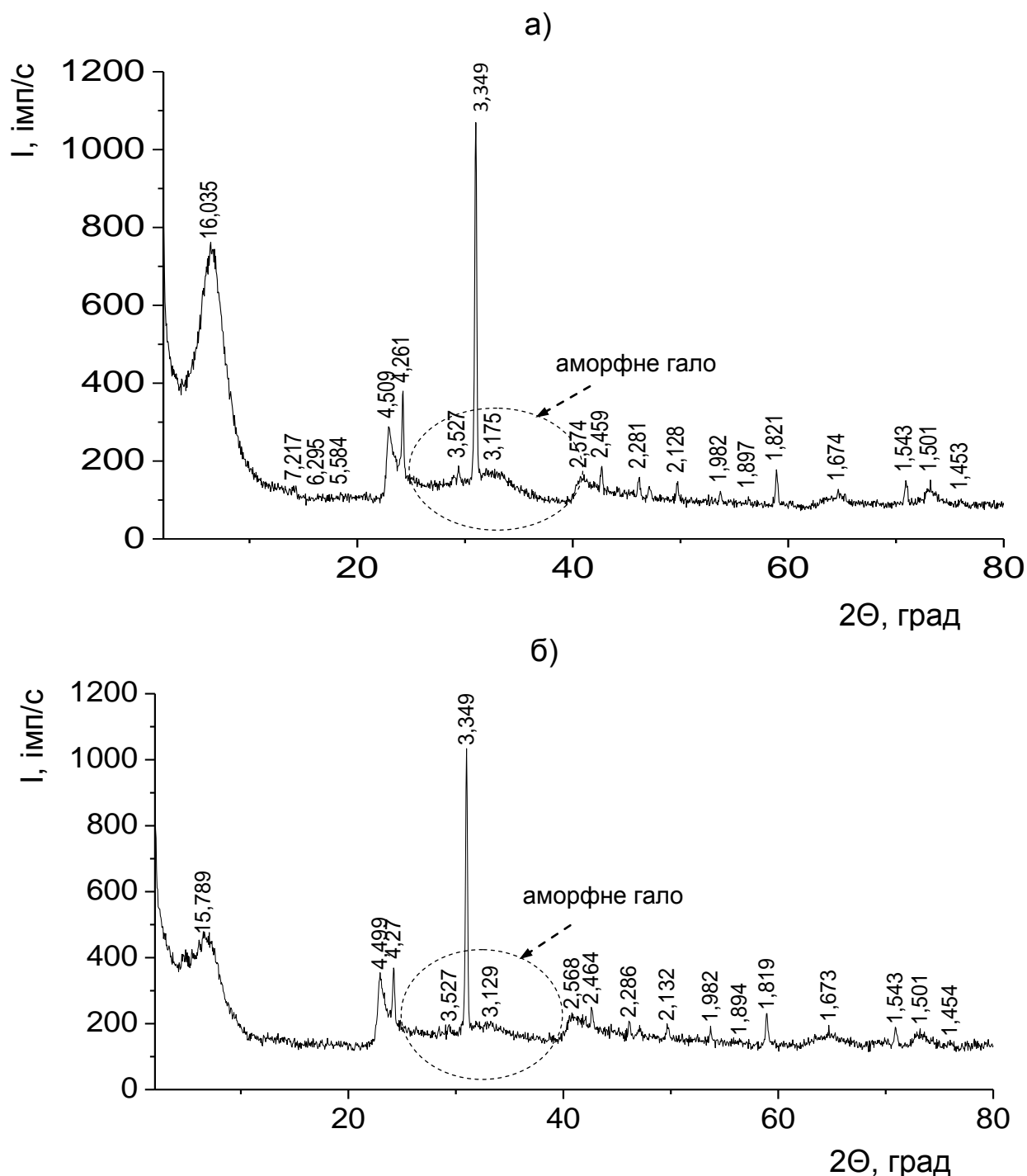


Рис. 2.3. Дифрактограми модифікованих монтморилонітових зразків:

- а) – монтморилоніт - ГК;
- б) – монтморилоніт - Fe.

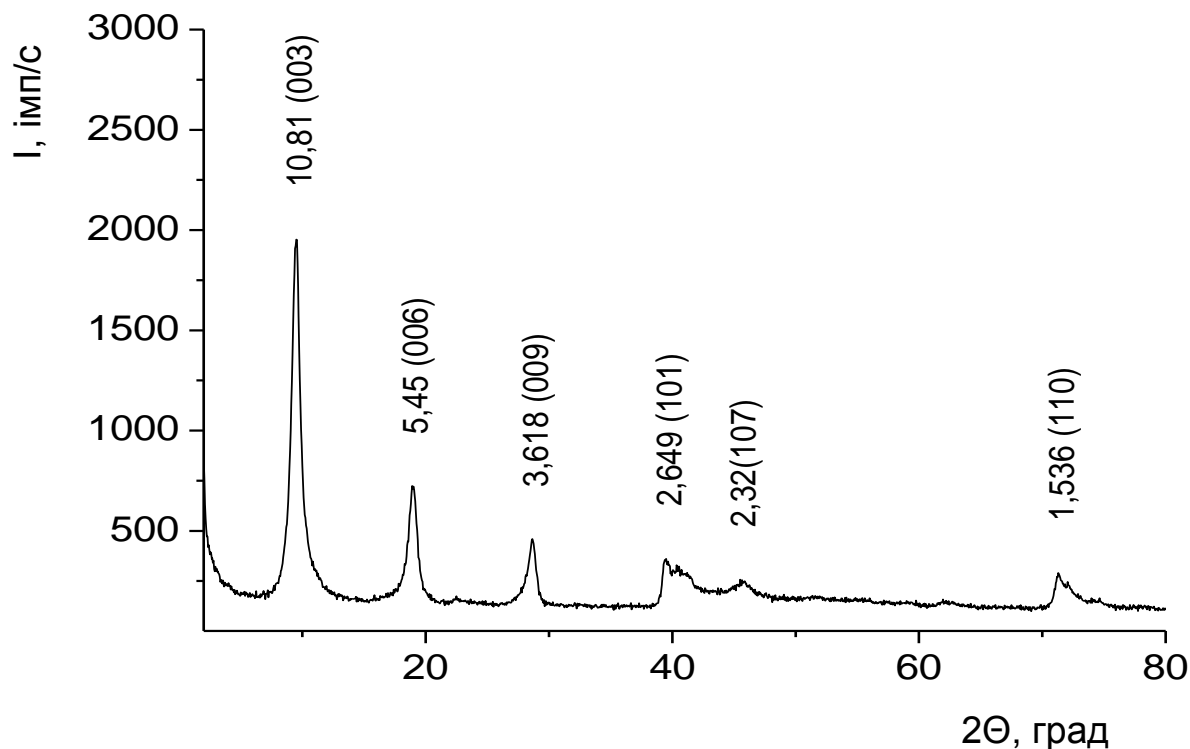


Рис. 2.4. Порошкова рентгенограма синтетичного ромбоедричного гідроталькиту Zn/Al-FeCN. У дужках біля значень міжплощинних відстаней наведені індекси Міллера дифракційних ліній у гексагональній установці.

Ці базальні рефлекси є характерними для шаруватих подвійних гідроксидів ромбоедричної структури з індексами Міллера 003, 006 і 009, відповідно (в гексагональній установці). При великих кутах спостерігається ряд розмитих дифракційних піків, також характерних для гідроталькітоподібних фаз із турбостратичною структурою. З-поміж цих дифракційних смуг спостерігається досить інтенсивна лінія з індексом Міллера 110 і міжплощиною відстанню 1,535 Å. Параметри гексагональної елементарної комірки оцінені на підставі таких співвідношень: $c = 3(2d_{006} + 3d_{003})/2$ і $a = 2d_{110}$ дорівнюють 32,63 та 3,072 Å, відповідно, які близькі до отриманих у роботі [214] – $c = 32,56$ і $a = 3,066$ Å фероціанідного цинк-алюмінієвого шаруватого подвійного гідроксиду зі співвідношенням Zn:Al = 2:1. На дифрактограмі відсутні дифракційні лінії, які можуть бути віднесені до інших кристалічних сполук, що свідчить про однофазовий склад отриманого продукту.

На рис. 2.5 представлено порошкові рентгенограми Na-форми цеолітової породи Сокирницького родовища та композиційного сорбенту клиноптилоліт / Fe_3O_4 .

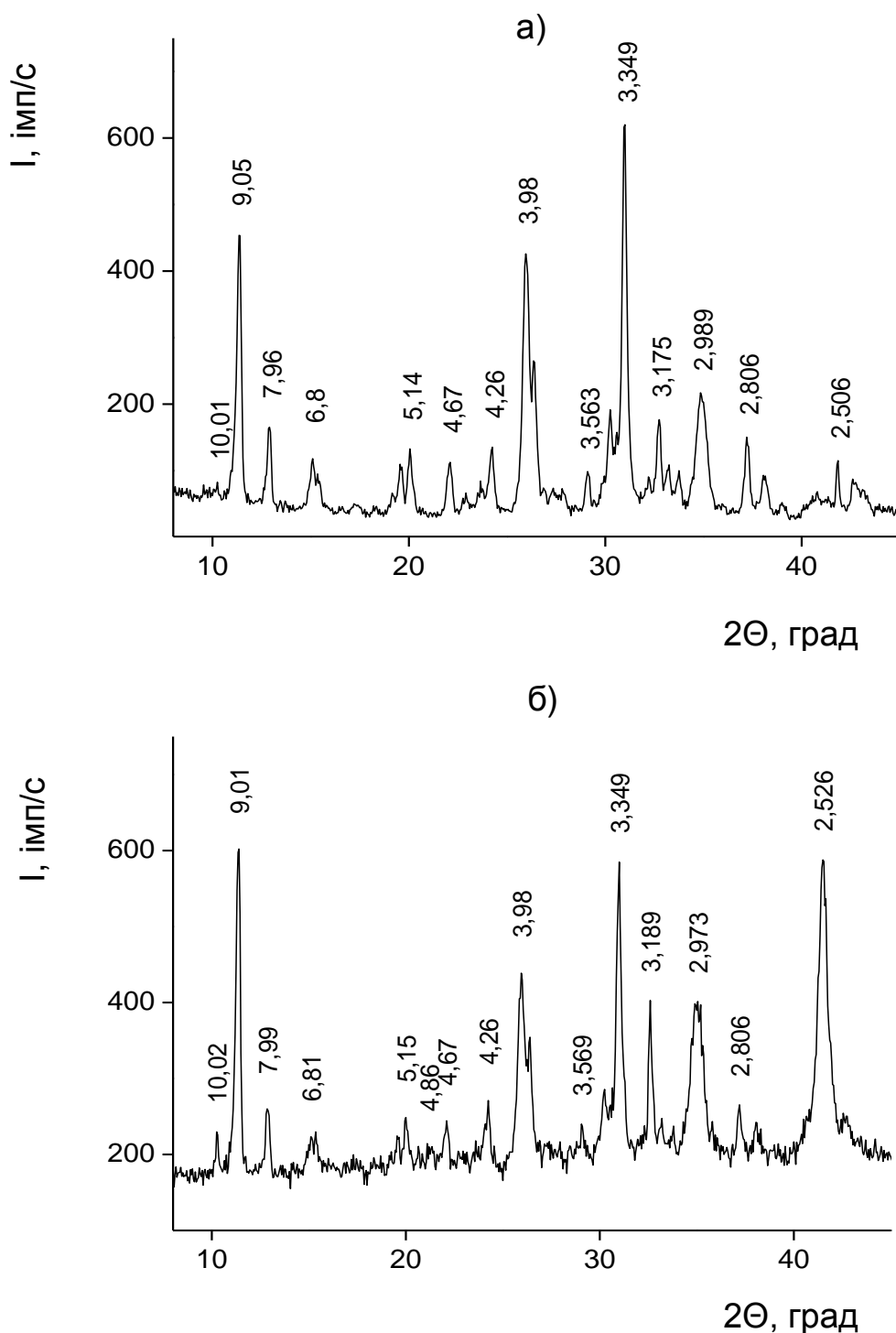


Рис. 2.5. Порошкові рентгенограми Na-форми клиноптилоліту Сокирницького родовища (а) та модифікованого магнетитом клиноптилоліту (б).

Як видно з рис. 2.5 а, поряд з типовими дифракційними піками клиноптилоліту спостерігаються лінії лише найбільш інтенсивних

дифракційних відображень еталонних зразків слюди з міжплощинною відстанню $d = 10 \text{ \AA}$ і кварцу ($4,26$ і $3,349 \text{ \AA}$). Таким чином, рентгенофазовий аналіз вказує на те, що основним мінералом у складі досліджуваної цеолітової породи є клиноптилоліт із домішками кварцу і слюди у кількості приблизно 10 і 2 %, відповідно.

На рентгенограмі сорбенту клиноптилоліт / Fe_3O_4 (рис. 2.5 б) поряд з дифракційними лініями клиноптилоліту, кварцу, гідрослюд з'явилися дифракційні лінії, характерні для магнетиту ($d = 4,86$; $2,973$; $2,526 \text{ \AA}$).

На рис. 2.6 представлено порошкову рентгенограму досліджуваного зразка тютюнової руди Керченського залізорудного басейну. На рентгенограмі спостерігаються дифракційні лінії гетиту, а дифракційні відображення $15,6$ і $4,50 \text{ \AA}$, ймовірно, зумовлені присутністю у досліджуваному зразку смектитового мінералу.

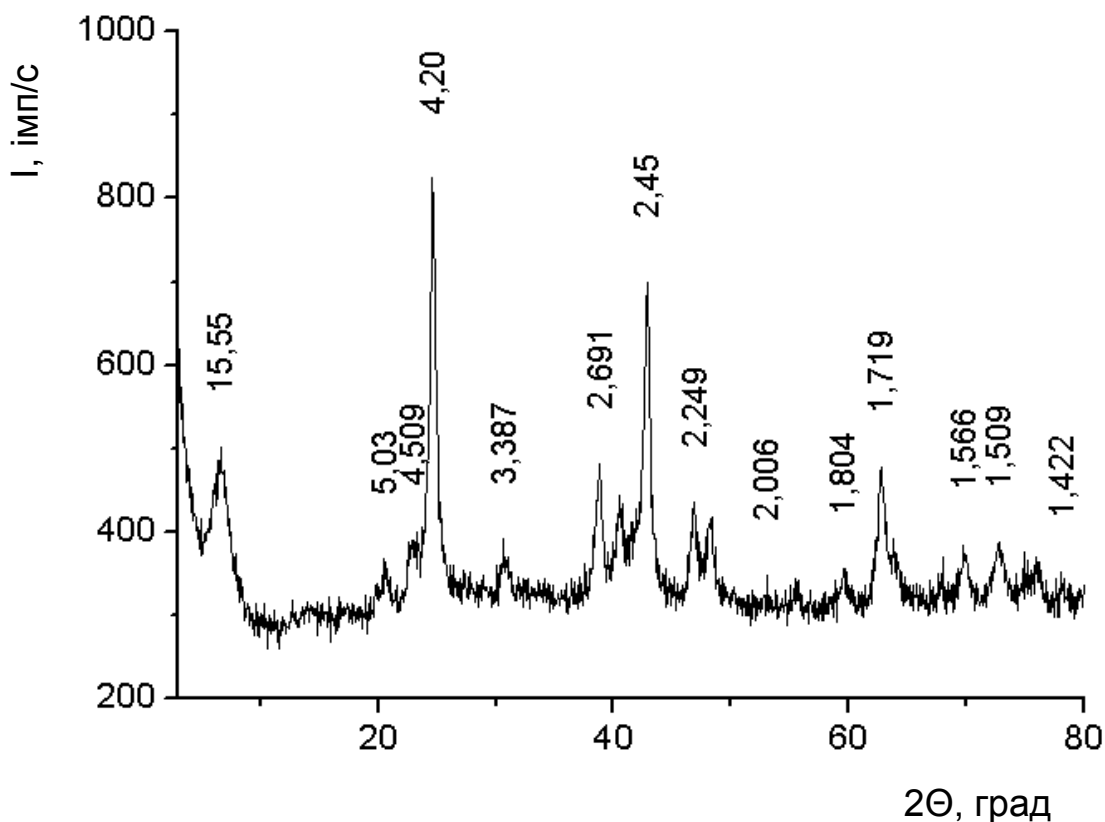


Рис. 2.6. Порошкова рентгенограма тютюнової руди Керченського залізорудного басейну.

Для більш детальної характеристики глинистих мінералів, що входять до складу тютюнової руди, було виділено тонку фракцію, яка не осідає протягом 12 год, і приготовлено її орієнтовані препарати. На рис. 2.7 наведено дифракційну криву орієнтованого препарату тонкої фракції породи, насиченої парами етиленгліколю протягом 48 год при 60 °С.

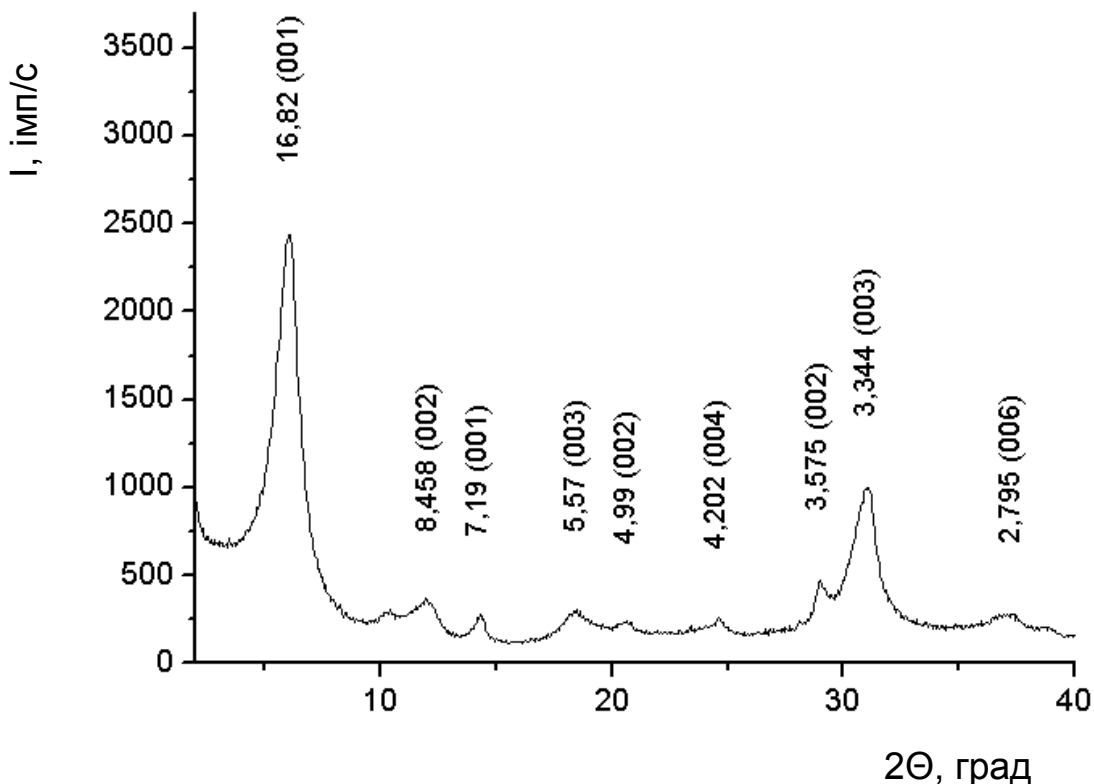


Рис. 2.7. Порошкова рентгенограма тонкої фракції тютюнової руди, насиченої парами етиленгліколю.

На рис. 2.7 можна бачити близьку до цілочислової серію дифракційних відображень із міжплощинною відстанню 16,82 (001); 8,500 (002); 5,579 (003); 4,202 (004); 3,344 (005); 2,795 Å (006), характерних для смектитових мінералів, насичених етиленгліколем. На рентгенограмі спостерігаються також слабкі перші два базальних відображення 001 і 002, характерні для слюди і каолініту. Проведене дослідження показує, що монтморилоніт і гетит є основними мінералами тютюнової руди. У вигляді домішок в незначній кількості в цій породі містяться слюдястий мінерал і каолініт.

2.2.2. Методика визначення концентрацій цезію та стронцію

Визначення концентрації ^{137}Cs та ^{90}Sr . Вимірювання активності досліджуваних зразків водних середовищ (сухого залишку аліквоти, однакової для всіх розчинів кожної серії експериментів) або сорбентів здійснювали за методикою визначення β -активності на β -радіометрі КРК-1-01А. У роботі використовували радіоактивні мітки (зразкові радіоактивні розчини) ^{137}Cs та ^{90}Sr . Ядерно-фізичні характеристики цих радіонуклідів свідчать про можливість їхнього надійного визначення за β -випромінюванням (середня енергія β -випромінювання для ^{137}Cs становить $1,87 \cdot 10^{-1}$, ^{90}Sr – $1,96 \cdot 10^{-1}$ МеВ/Бк·с) [215].

Для вимірювання активності природних вод калібрування β -радіометра проводили із використанням солі КСІ (класифікації ч.д.а.), виходячи із розрахунку, що маса 1 г калій хлориду відповідає активності 14,77 Бк.

Аліквоту розчину (як вихідного, так і після сорбції), у більшості випадків об'ємом 5 см^3 , упарювали насухо у АІ-чашці для вимірювання. Для визначення активності у твердій фазі сорбент розтирали і відбирали наважку 0,500 г. Активність проби визначали за рахунком імпульсів за 1000 секунд три або п'ять разів для статистичної обробки даних. Крім того, калібрування приладу проводили з використанням стандартних зразкових радіоактивних розчинів ^{137}Cs та ^{90}Sr . Під час усіх вимірювань чітко дотримувались геометрії чашки ($S_{\text{чашки}} = 9,07 \text{ см}^2$), на яку поміщали пробу розчину або наважку сорбенту.

При побудові калібрувального графіка обов'язково проводили перерахунок питомої активності радіоактивних міток (на момент їхнього використання) за формулою:

$$A = A_0 e^{-\lambda t}, \quad (2.2)$$

де $\lambda = 0,693/T_{1/2}$,

$T_{1/2}$ – період напіврозпаду,

t – час, що пройшов від вимірювання A_0 до A (одиниці вимірювання часу і періоду напіврозпаду повинні бути співрозмірними) [215].

Визначення ^{90}Sr здійснювали без радіохімічного відокремлення препарату стронцію через 18 діб після встановлення рівноваги $^{90}\text{Sr}-^{90}\text{Y}$. Вимірювання активності ^{137}Cs проводили одразу після завершення експерименту і відповідної пробопідготовки.

Атомно-абсорбційне визначення концентрації іонів Cs^+ та Sr^{2+} .

Визначення концентрації іонів Cs^+ та Sr^{2+} проводили на атомно-абсорбційному спектрофотометрі С-115-М1 при довжині хвилі $\lambda = 852,1$ і $460,7$ нм, відповідно. Для визначення концентрації цезію використовували ацетиленово-повітряну суміш, а для стронцію – суміш ацетилен / нітроген (I) оксид. Оптимальний діапазон визначення концентрацій іонів Cs^+ та Sr^{2+} складав $5 \div 50$ і $0,5 \div 5$ мг/дм³, відповідно.

Для побудови калібрувальних графіків у полум'я пальника по черзі вводили стандартні розчини цезію (стронцію) з концентраціями, що входять до діапазону визначення, включаючи концентрацію, близьку до тієї, що визначається.

2.2.3. Методика дослідження процесів сорбції цезію та стронцію

Дослідження процесів сорбції цезію та стронцію як зразками глинистих мінералів, так і синтетичними сорбентами проводили у статичному режимі за кімнатної температури із заданою іонною силою (0,01 або 0,1), яку створювали розчином NaCl, або без іонної сили (залежно від умов експерименту). У конічні плоскодонні колби зі шліфом ємністю 100 см³ вносили: наважку сорбенту масою 0,100 г, водний розчин хлориду цезію або стронцію (готували із додаванням радіоактивних міток зі зразкових радіоактивних розчинів ^{137}Cs та ^{90}Sr , відповідно; деякі експерименти проводили без додавання радіоактивних міток) із заданими значеннями концентрації, іонної сили та рН загальним об'ємом 50 см³. Суспензію перемішували на апараті для струшування АВУ-6С, далі розчин відокремлювали центрифугуванням при 5000 об./хв протягом 30 хв

(або методом магнітної сепарації – для зразка К-Fe) та визначали в ньому концентрацію цезію (стронцію) за вищеописаною методикою.

Для концентрування ^{137}Cs і його подальшого радіометричного визначення в природних водах використовували сорбент на основі Zn/Al-гідроталькиту, інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іонами. Концентрування цезію проводили з різних типів вод: водопровідної (м. Київ), поверхневої води р. Десна, а також підземного джерела з високим солемістом. У проби додатково вводили ^{137}Cs у кількості $0,05 - 1 \text{ Бк/дм}^3$, Cs^+ – 10 мг/дм^3 і Sr^{2+} – 10 мг/дм^3 із солей CsCl і SrCl_2 , відповідно. Після цього розчини витримували протягом доби для встановлення ізотопної рівноваги (рН вихідного розчину складало 7,5). У конічні плоскодонні колби зі шліфом ємністю 2 дм^3 вносили проби води об'ємом 1 дм^3 та 1 г сорбенту Zn/Al-FeCN і проводили сорбцію.

Частку сорбованого цезію та стронцію (α , %), величину сорбції (a_s , мг/г) та коефіцієнт розподілу (K_d , $\text{см}^3/\text{г}$) розраховували за формулами:

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100; \quad (2.3)$$

$$a_s = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V}{m}; \quad (2.4)$$

$$K_d = \left(\frac{C_0 - C_p}{C_p} \right) \cdot \frac{V}{m}, \quad (2.5)$$

де C_0 , C_p – вихідна і рівноважна (після сорбції) концентрації цезію (стронцію), мг/дм^3 ;

V – об'єм водної фази (при розрахунках a_s і K_d в дм^3 і см^3 , відповідно);

m – наважка сорбенту, г.

2.2.4. Методика дослідження процесів десорбції Cs⁺

Дослідження процесів десорбції іонів Cs⁺ проводили у статичному режимі. У конічні плоскодонні колби зі шліфом ємністю 100 см³ вносили: наважку 0,100 г зразку із сорбованим цезієм, водні розчини реагентів загальним об'ємом 50 см³ із заданими значеннями іонної сили (0,01 або 0,1), яку створювали розчином NaCl, концентрацій вилуговуючих реагентів та рН. Суспензію перемішували на апараті для струшування АБУ-6С протягом 1 год. Після сорбції розчин відокремлювали центрифугуванням при 5000 об/хв протягом 30 хв та визначали концентрацію десорбованих іонів цезію в розчині. Ефективність процесу десорбції характеризували за значеннями залишкового вмісту цезію (a/a_0 , %) та ступеня десорбції (СД, %), які розраховували за формулами:

$$a/a_0 = \left(1 - C_p \cdot \frac{V}{m \cdot a_0}\right) \cdot 100, \quad (2.6)$$

$$СД = 100 - a/a_0, \quad (2.7)$$

де a_0 – вихідний вміст цезію у зразку (21 мг/г);

a – вміст цезію у зразку після десорбції, мг/г;

C_p – рівноважна (після сорбції) концентрація цезію, мг/дм³;

V – об'єм водної фази, дм³; m – наважка мінералу, г.

2.2.5. Оцінка достовірності результатів експериментів

Для оцінки достовірності експериментальних даних використовували статистичні методи обробки результатів, а також метод добавок.

При оцінці точності вимірювань кількість визначень (n) у середньому дорівнювала 5 при статистичній вірогідності $P = 0,95$. Розраховували відносне квадратичне відхилення (S_r) та довірчий інтервал (μ) за формулами:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}}; \quad (2.8)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}; \quad (2.9)$$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}, \quad (2.10)$$

де S – стандартне відхилення;

x_i , \bar{x} – поточне та середнє арифметичне значення величини, що визначається, відповідно;

t – критерій Стюдента для статистичної ймовірності $P = 0,95$.

РОЗДІЛ 3

СОРБЦІЯ ^{137}Cs ТА ^{90}Sr ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ
ГЛИНИСТИМИ МІНЕРАЛАМИ

У результаті аварійних викидів і витоків на АЕС відбулося забруднення значних територій техногенними радіонуклідами, у т.ч. ^{137}Cs і ^{90}Sr , які є одними із основних дозоутворюючих компонентів ґрунтів і водних середовищ [18]. Вивчення процесів перерозподілу радіоцезію та радіостронцію у природі є актуальним і необхідним як для вирішення проблеми дезактивації радіоактивно забруднених об'єктів навколишнього середовища, так і прогнозування накопичення радіонуклідів у ґрунтах і біомасі.

Відомо, що на міграцію ^{137}Cs та ^{90}Sr у довкіллі впливають не лише їхня хімічна природа, але й фізико-хімічні властивості середовища, що відіграють вирішальну роль у процесах розчинення, переносу і фіксації радіоелементів [48]. Міцність іммобілізації радіонуклідів у ґрунтах значною мірою визначається процесами сорбції і комплексоутворення, що відбуваються за участі глинистих і органічних складових як ефективних катіонообмінників. Робіт, присвячених вивченню закономірностей розподілу радіоцезію та радіостронцію між твердою і рідкою фазою, на сьогодні досить багато [31, 97, 108, 117, 216]. Більшість авторів критерієм рівноваги численних реакцій, що протікають між радіонуклідами та компонентами ґрунтів, розглядають, насамперед, їхню взаємодію із природними ГР. Показано, що радіостронцій переважно зв'язується із розчинними гуміновими речовинами, у той час як радіоцезій утворює досить стійкі комплекси з мінеральними та органомінеральними компонентами [217].

Досліджуючи геохімічні форми знаходження ^{137}Cs та ^{90}Sr , як правило, використовують природні зразки ґрунтів і донних відкладів для визначення вмісту водорозчинної, обмінної та кислоторозчинної фракцій, а також

потенційно рухливих форм, зв'язаних у комплекси з органічними і органомінеральними складовими ґрунтів, зокрема з аморфними оксидами заліза і алюмінію [49, 56, 218]. У роботах [219-220] методом математичного моделювання вивчено міграційну поведінку ^{137}Cs та ^{90}Sr і вплив ландшафтних факторів з метою оцінки екологічного стану локальних екосистем і прибережних зон України. Проте такий підхід не дозволяє визначити вплив величини іонної сили водного розчину, заряду катіонів, концентрації ГР у розчині і осаджених на поверхні мінералів, природи твердої фази і вмісту в ній глинистих компонентів на перерозподіл радіоізоотопів у ґрунті, тому важко оцінити внесок у цей процес окремих складових ґрунтового комплексу. Саме використання модельних систем, що імітують природні середовища, дає змогу оцінити вплив вищезазначених факторів на мобільність радіонуклідів у навколишньому середовищі.

Особливу увагу вчені приділяють можливості використання природних геохімічних бар'єрів для іммобілізації радіонуклідів на основі глинистих мінералів і вирішення проблеми захисту навколишнього середовища від неконтрольованої міграції ^{137}Cs та ^{90}Sr , а також створенню нових сорбентів для дезактивації водних середовищ [115, 131-132, 221]. Відомо [18], що радіостронцій більш рухливий у ґрунтах порівняно з радіоцезієм. Це в деякій мірі спрощує процеси дезактивації радіоактивно забруднених територій. У той же час, потенційно можуть підвищуватися коефіцієнти переходу ^{90}Sr в біомасу з урахуванням її природи і фізико-хімічних властивостей ґрунтів.

У даній роботі досліджено сорбційну ефективність монтморилоніту (М) і каолініту (К), які є типовими глинистими компонентами ґрунтів, і їхніх модифікованих форм, отриманих шляхом осадження на поверхні зазначених мінералів ГК або гідроксидів феруму (III) (М-ГК, М-Fe, К-ГК, К-Fe, відповідно), у процесах поглинання ^{137}Cs та ^{90}Sr з водних розчинів. Вивчено вплив на сорбцію вищезазначених радіонуклідів таких факторів як природа глинистого мінералу, рН водного середовища, тривалість сорбції, іонна сила розчину і концентрація конкуруючих іонів.

3.1. Вплив гумінових кислот і гідроксидів Fe(III), осаджених на поверхні монтморилоніту і каолініту, на сорбцію ^{137}Cs

Для дослідження впливу природної модифікації глинистих мінералів на їхні сорбційні властивості використовували зразки каолініту і монтморилоніту, які є типовими представниками шаруватих алюмосилікатів, що принципово відрізняються своєю структурою (рис. 3.1-3.2).

Відомо [80], що каолініт – це глинистий мінерал із жорсткою, практично ідеальною структурою (мінімальна невпорядкованість та кількість ізоморфних заміщень). Особливості кристалічної будови зазначеного алюмосилікату, форма і розмір часток, наявність макро- та мікродомішок визначають його сорбційні характеристики, зокрема катіонообмінну ємність. Ідеальна кристалічна структура каолініту моноклінної сингонії представлена шарами, що складаються із силіційоксигенвмісних тетраедрів, зв'язаних через вільні вершини з алюмінійоксигенвмісними октаедрами (рис. 3.1), і формують структурний тип 1:1 [222].

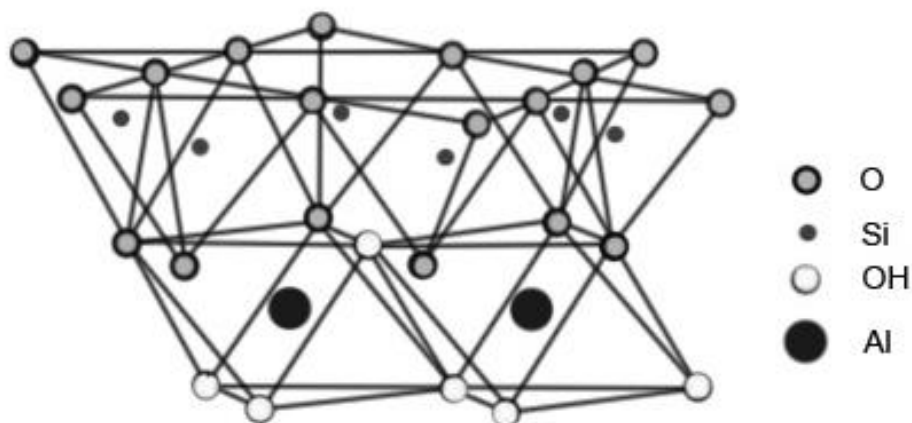


Рис. 3.1. Структура каолініту [222].

Монтморилоніт – це високодисперсний водний алюмомагнієвий силікат. Специфічні властивості зазначеного мінералу зумовлені особливостями його кристалохімії та структури частинок – кристалітів і мікроагрегатів. Згідно з літературними даними [82], елементарна структурна одиниця монтморилоніту

утворена двома зовнішніми тетраедричними та однією внутрішньою октаедричною сітками – структурний тип 2:1 (рис. 3.2). У результаті гетеровалентного ізоморфізму в октаедричних позиціях (заміщення алюмінію на магній), ізоморфізму в тетраедрах (заміщення силіцію на алюміній) і депротонування гідроксильних груп виникає надлишковий негативний заряд, який компенсується обмінними катіонами натрію, калію, кальцію і магнію, розміщеними у міжшаровому просторі.

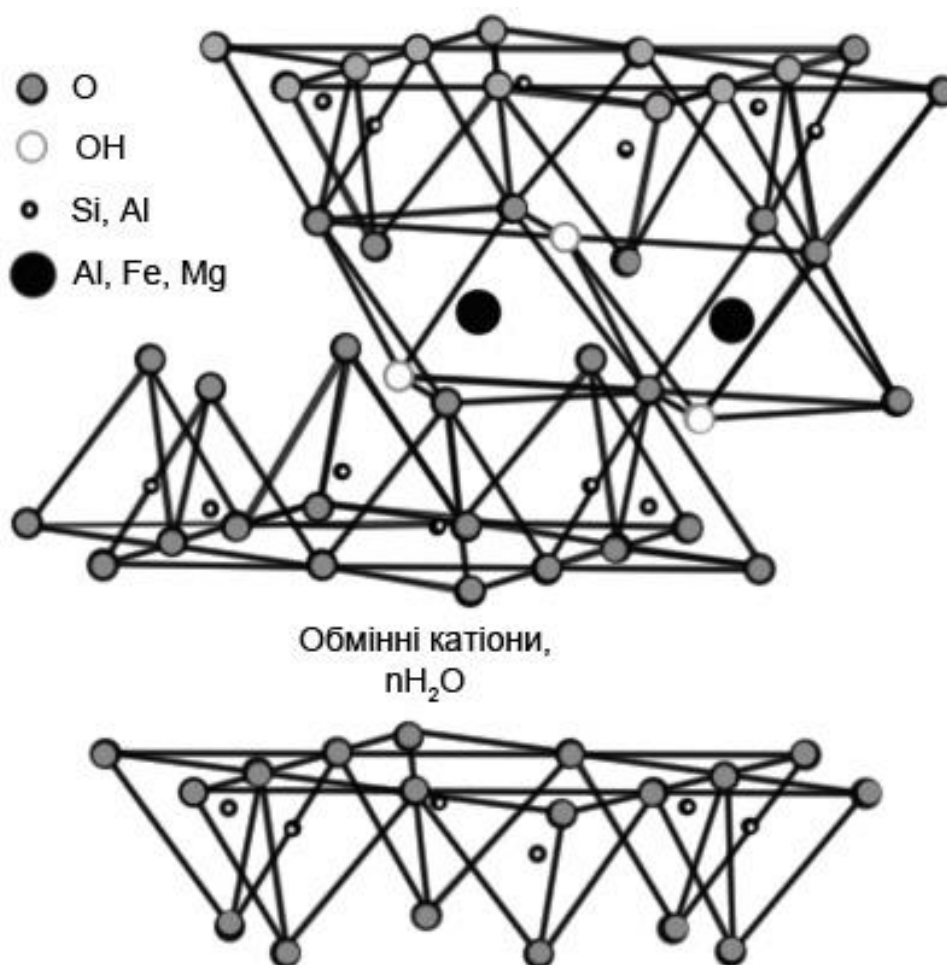


Рис. 3.2. Структура монтморилоніту [222].

Для з'ясування деяких аспектів механізму та оптимальних умов сорбції ^{137}Cs досліджено вплив рН водного середовища із використанням мономінеральних зразків (очищених від кварцу та інших домішок) каолініту Глуховецького і монтморилоніту Черкаського родовищ, повна обмінна ємність яких складає 0,013 та 0,72 мг-екв/г, відповідно, а також їхніх модифікованих

гуміновими кислотами і гідроксидами Fe(III) форм. На рис. 3.3 представлено залежності величин сорбції ^{137}Cs на зразках М, М-ГК, М-Fe і К, К-ГК, К-Fe від рН вихідного розчину з використанням модельного водного середовища ($I_{\text{NaCl}} = 0,01$). Як видно, структура природних глинистих мінералів значною мірою впливає на сорбцію цезію: частка сорбованого ^{137}Cs для монтморилоніту значно вища ніж для каолініту.

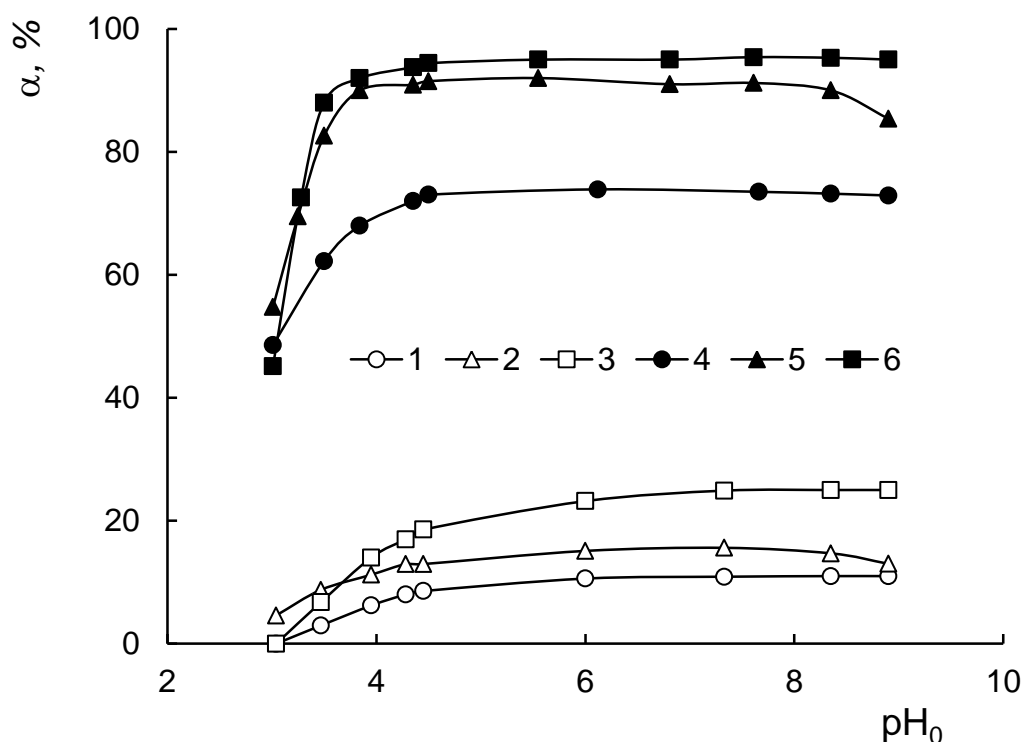


Рис. 3.3. Вплив природи глинистих мінералів на сорбцію ^{137}Cs залежно від рН водного середовища ($A_{\text{Cs-137}} = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $V_{\text{р-ну}} = 50$ см³, $m_{\text{сорб.}} = 0,1$ г):

1 – каолінит; 2 – каолінит - ГК; 3 – каолінит - Fe; 4 – монтморилоніт; 5 – монтморилоніт - ГК; 6 – монтморилоніт - Fe.

Сорбція цезію на каолініті відбувається за механізмом іонного обміну на активних центрах базальних граней часток, зумовленим ізоморфними заміщеннями в структурі мінералів, і практично не залежить від рН водного середовища. У випадку М, ^{137}Cs сорбується не лише на активних центрах базальних граней частинок, але і завдяки зв'язуванню гідроксильними групами

бічних граней, дисоціація яких зростає з підвищенням рН [89, 223]. Максимальні значення сорбції радіоцезію для всіх мінералів досягаються в області рН > 4.

В широкій області рН (4-9) спостерігається зростання сорбції ^{137}Cs для модифікованих ГК і $\text{Fe}(\text{OH})_3$ зразків мінералів, що свідчить про участь функціональних груп гумінових кислот і феринольних груп ферум (III) гідроксиду, відповідно, у зв'язуванні іонів цезію. Крім того, частка сорбованого ^{137}Cs вища для ферумвмісних зразків мінералів, ніж для ГК-модифікованих. Із даних, отриманих для монтморилонітових зразків і наведених у табл. 3.1, видно, що значення частки сорбованого ^{137}Cs зростає також і при підвищенні вмісту ГК і гідроксидів $\text{Fe}(\text{III})$, осаджених на поверхні монтморилоніту.

Таблиця 3.1

Вплив вмісту ГК і гідроксидів $\text{Fe}(\text{III})$, осаджених на поверхні монтморилоніту, на сорбцію ^{137}Cs при рН 6,5

Зразок	Вміст ГК (Fe), мг/г	α , %
Монтморилоніт	–	73,9
Монтморилоніт - ГК	10	81,3
	50	92,0
Монтморилоніт - Fe	10	86,5
	50	95,2

В області рН 2,5-4 краща сорбційна здатність спостерігається для зразка М-ГК, що зумовлено більш міцним зв'язуванням гумінових кислот із поверхнею мінералу. Підвищення рН призводить до збільшення розчинності ГК і, відповідно, переходу цезію в розчин у вигляді іонів Cs^+ . Для М-Fe спостерігаються найбільш низькі значення сорбції ^{137}Cs в кислій області рН, що пов'язано із частковим розчиненням гідроксидів феруму на поверхні матриці мінералу і їхнім переходом у розчин одночасно з іонами цезію, а також конкуруючим впливом іонів H^+ .

Відомо [85], що частка активних центрів бічних граней, які визначають у першу чергу сорбцію іонів цезію, складає від 30 до 50% сумарної обмінної ємності природних шаруватих силікатів. У той же час найбільш селективних центрів щодо іонів Cs^+ значно менше – 1-3 % [223], що пов'язано з проявом ефекту роз'єднання катіонів великих розмірів (енергія електростатичного відштовхування сусідніх катіонів цезію вища, ніж енергія взаємодії катіонів з іонообмінними центрами) [89].

Варто зазначити, що, окрім обмінних центрів бічних граней, на поверхні монтморилоніту є ще й обмінні центри базальних граней. Останні виявляють порівняно високу спорідненість до іонів цезію, зумовлену співрозмірністю радіуса іона цезію з розмірами структурних порожнин (дитригональних лунок) у міжшаровому просторі мінералу, основна обмінна ємність якого визначається саме природою цих сорбційних центрів – «пастковою». Осаджені гідроксиди феруму і ГК можуть блокувати такі центри поверхні монтморилоніту, у результаті чого сорбційно-активними групами можуть виступати гідроксильні групи $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і ГК.

Для встановлення структурних особливостей зв'язування $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і ГК із матрицею мінералу визначено питому поверхню досліджуваних зразків. Встановлено, що $S_{\text{МГ}}$ зменшується в ряду $\text{M} > \text{M-Fe} > \text{M-ГК}$ і складає 216, 181, 151 $\text{м}^2/\text{г}$, відповідно (для каолінітових зразків – такий же ряд: $\text{K} > \text{K-Fe} > \text{K-ГК}$ зі значеннями $S_{\text{МГ}}$ 25, 19, 16 $\text{м}^2/\text{г}$, відповідно). Враховуючи отримані дані, можна припустити, що на поверхні природного зразка монтморилоніту єдиними сорбційними групами щодо ^{137}Cs можуть бути ОН-групи, для М-Fe – феринольні, а для М-ГК – ОН- і COOH -групи. Ефект підвищення величин сорбції іонів цезію на монтморилоніті з осадженими ГК та гідроксидами феруму в широкій області рН може бути зумовлений підвищенням сорбційних характеристик глинистих мінералів за рахунок функціональних гідроксильних груп, які є більш сорбційно активними в області рН 4-9.

Для визначення часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги, вивчено вплив тривалості сорбції ^{137}Cs . Встановлено, що частка сорбованого

цезію різко зростає в перші 5-15 хвилин, потім збільшується несуттєво, а через 1 год залишається практично незмінною.

На рис. 3.4 показано вплив рН водного розчину на коефіцієнти розподілу ^{137}Cs на досліджуваних монтморилонітових зразках. Як видно, в широкій області рН значення K_d для М-Fe вищі, ніж для М-ГК і значно вищі, ніж для М.

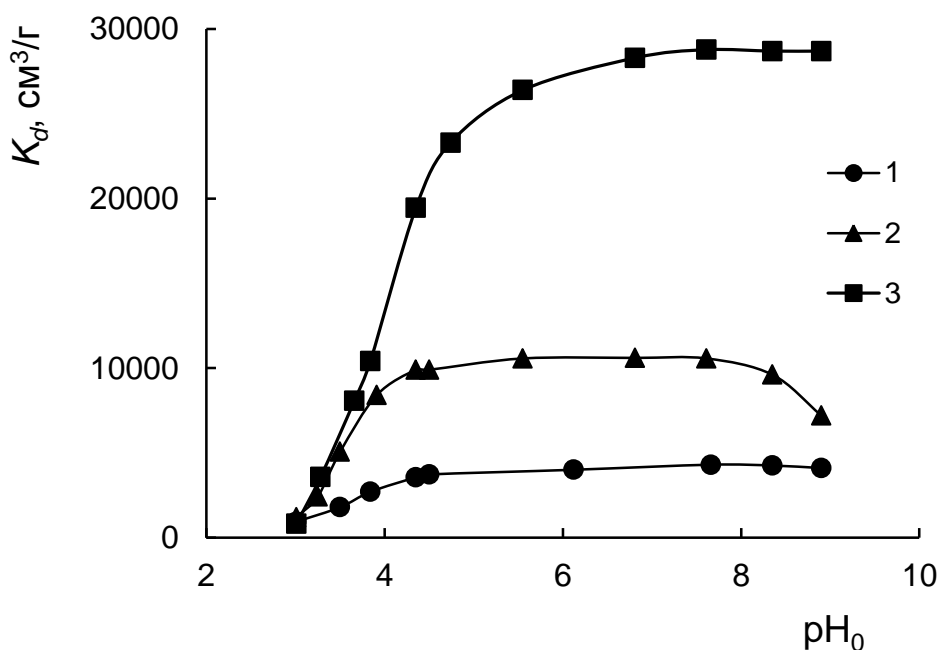


Рис. 3.4. Залежність коефіцієнтів розподілу ^{137}Cs від рН водного середовища на монтморилонітових зразках ($A_{\text{Cs-137}} = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $V_{\text{р-ну}} = 50$ см³, $m_{\text{сорб.}} = 0,1$ г):

- 1 – монтморилоніт;
- 2 – монтморилоніт - ГК;
- 3 – монтморилоніт - Fe.

Для порівняння сорбційної здатності досліджуваних мінералів отримано ізотерми сорбції Cs^+ (рис. 3.5) і проведено їхню обробку відповідно до рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха (коефіцієнти цих рівнянь представлено в табл. 3.2). Як видно з рис. 3.5, рівняння Ленгмюра задовільно описує експериментальні дані практично у всій області досліджуваних концентрацій. Це свідчать про участь у поглинанні іонів цезію еквівалентних сорбційних центрів, тобто поверхня, ймовірно, є гомогенною.

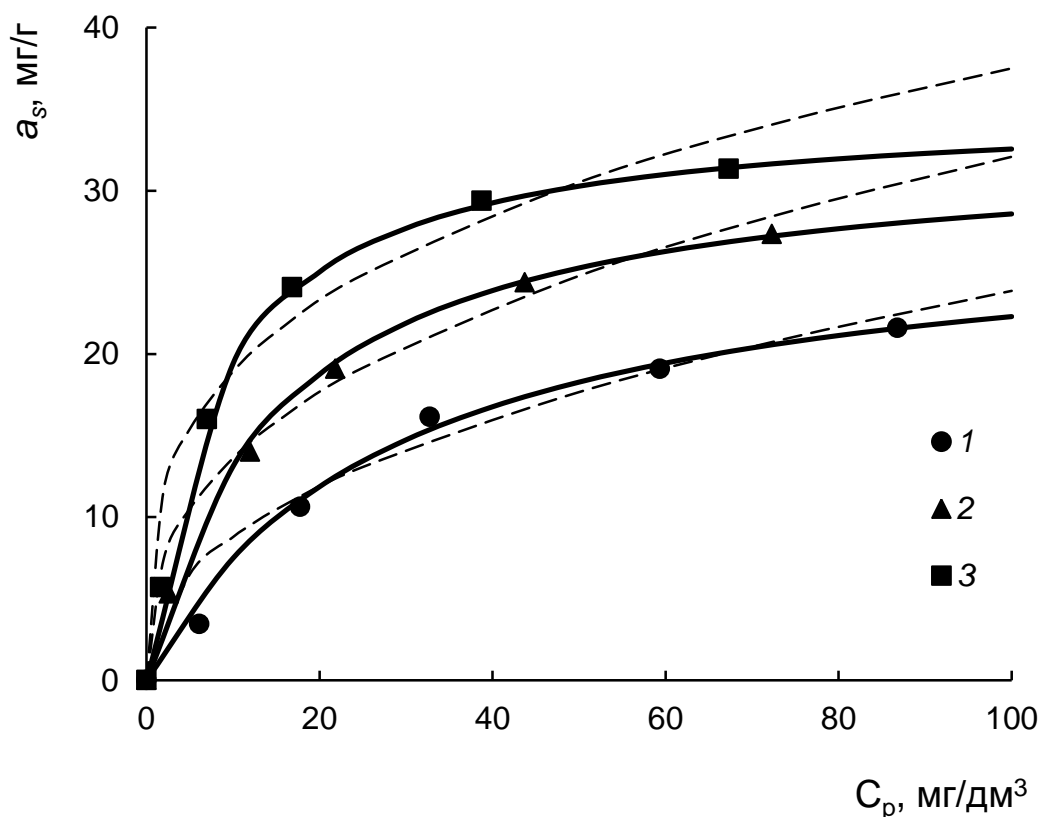


Рис. 3.5. Ізотерми сорбції Cs^+ . Точки – експериментальні дані, суцільні лінії – ізотерми, отримані за рівнянням Ленгмюра, пунктирні – за рівнянням Фрейндліха (pH_0 6,5).

- 1 – монтморилоніт;
- 2 – монтморилоніт - ГК;
- 3 – монтморилоніт - Fe.

Для обґрунтування можливості використання моделі Ленгмюра був проведений рентгенофазовий аналіз повітряно-сухих, прогрітих ($350\text{ }^\circ\text{C}$), а також насичених парами етиленгліколю ($60\text{ }^\circ\text{C}$) монтморилонітових зразків [224]. Отримані рентгенодифракційні дані дозволили зробити висновок, що гідроксиди феруму (III) і ГК блокують проникнення іонів цезію у міжпакетний простір мінералу (обмінний комплекс монтморилоніту не змінюється) і осаджуються лише на поверхні модифікованих зразків монтморилоніту.

Таким чином, враховуючи значення питомої поверхні досліджених зразків і рентгеноаморфність їхньої поверхні, можна припустити, що опис

сорбції зразками мінерал–ГК і мінерал–Fe(OH)₃ моделлю Ленгмюра пояснюється або участю у процесах сорбції лише гідроксильних груп Fe(OH)₃ (ГК), або приблизно однаковою активністю сорбційних центрів поверхні Fe (ГК)-модифікованих зразків.

Таблиця 3.2

Коефіцієнти рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха, що характеризують процеси сорбції Cs⁺ на монтморилоніті та його модифікованих зразках

Коефіцієнти рівнянь	Сорбент		
	М	М-ГК	М-Fe
Рівняння Ленгмюра			
<i>k</i>	0,036	0,066	0,123
<i>a</i> _∞ , мг/г	28,6	32,9	35,2
<i>R</i>	0,998	0,999	0,999
Рівняння Фрейндліха			
<i>1/n</i>	0,434	0,372	0,297
<i>b</i>	3,230	5,777	9,548
<i>R</i>	0,976	0,988	0,970

Рівняння Фрейндліха задовільно описує сорбцію Cs⁺ лише в області середніх концентрацій. Аналізуючи значення коефіцієнтів рівняння Фрейндліха (табл. 3.2), бачимо, що параметр *b*, який характеризує селективність досліджуваних зразків щодо Cs⁺, зростає в ряду М < М-ГК < М-Fe, що відповідає експериментальним даним. Значення коефіцієнта *1/n* у рівнянні Фрейндліха, який є мірою енергетичної неоднорідності сорбційних центрів поверхні (чим ближче цей коефіцієнт до одиниці, тим більш однорідною є поверхня, але для багатьох випадків він дорівнює приблизно 0,33), знижуються в ряду М > М-ГК > М-Fe, що зумовлено, ймовірно, нерівномірним розподілом осаджених ГК і гідроксидів феруму на поверхні монтморилоніту.

Враховуючи неоднорідність поверхні шаруватих алюмосилікатів, було досліджено процеси сорбції Cs^+ при різних ступенях заповнення поверхні мінералів у широкому діапазоні концентрацій у розчині з використанням радіоактивної мітки (рис. 3.6). На осі абсцис представлено ступінь заповнення поверхні сорбенту в процесі сорбції – $\lg(a_s/E)$, де a_s – концентрація іонів цезію на сорбенті, мкмоль/г; E – ємність сорбенту, мкмоль/г; а на осі ординат – $\lg(K_d/E)$ – питомий коефіцієнт розподілу, віднесений до одиниці ємності сорбентів. У зв'язку із широким діапазоном зміни концентрацій іонів цезію як у розчині, так і в твердій фазі усі дані представлено в логарифмічній формі.

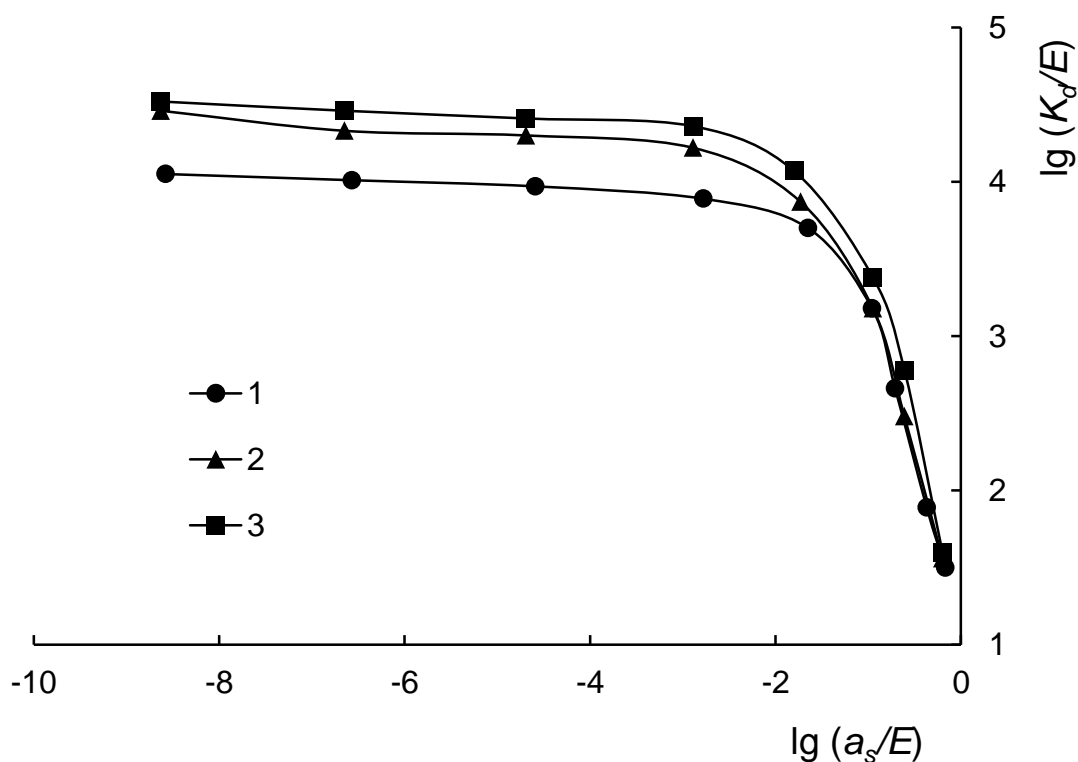


Рис. 3.6. Сорбція Cs^+ досліджуваними зразками ($m_{\text{сорб.}} = 0,1$ г; $V_{\text{р-ну}} = 50$ см³; маса 1Бк ^{137}Cs – $0,31 \cdot 10^{-6}$ мкг):

- 1 – монтморилоніт;
- 2 – монтморилоніт - ГК;
- 3 – монтморилоніт - Fe.

Аналіз отриманих результатів показує, що по мірі заповнення поверхні значення питомих коефіцієнтів розподілу $\lg(K_d/E)$ у широкому інтервалі концентрацій практично не змінюються, але вони мають вищі значення для модифікованих форм монтморилоніту. Частка найбільш селективних центрів щодо іонів цезію для всіх досліджуваних зразків складає 1-3 %, що узгоджується з літературними даними [223].

Відомо [225], що у природних умовах сорбційна поведінка ^{137}Cs значною мірою визначається присутністю у водних середовищах конкуруючих іонів – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ . Було досліджено вплив іонів калію, кальцію і натрію, характерних для природних водних середовищ, на сорбцію ^{137}Cs на прикладі монтморилонітових зразків. Як видно із рис. 3.7, підвищення іонної сили розчину (I_{NaCl}) призводить до зниження сорбції ^{137}Cs .

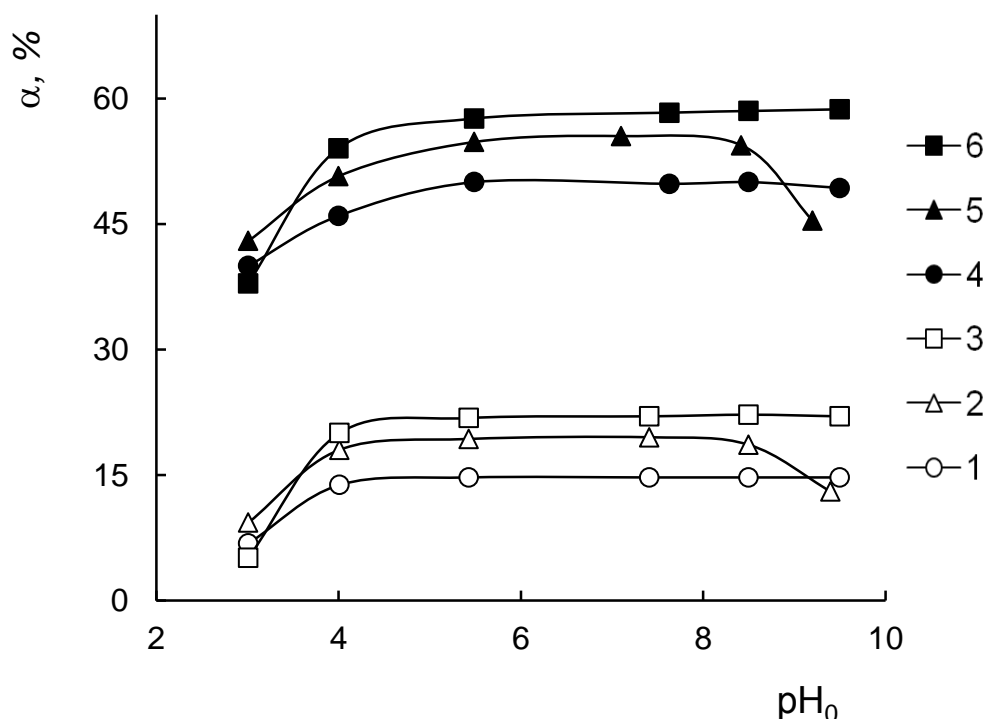


Рис. 3.7. Вплив іонної сили водного розчину на сорбцію ^{137}Cs досліджуваними монтморилонітовими зразками:

1, 4 – монтморилоніт;

2, 5 – монтморилоніт - ГК;

3, 6 – монтморилоніт - Fe.

I_{NaCl} : 0,1 – (1-3); 0,01 – (4-6).

Це зумовлено конкуруючим впливом протиіонів і, як наслідок, зменшенням заряду поверхні мінералу. Водночас хід усіх кривих залишається незмінним: спостерігається збільшення сорбції при рН 2,5-4, плато при рН > 4, а для М-ГК відбувається зниження сорбції при рН > 8,5.

У табл. 3.3 представлено результати дослідження впливу концентрації іонів натрію, калію та кальцію на сорбцію Cs^+ монтморилонітовими зразками. Встановлено, що вплив конкуруючих іонів зростає в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+}$. Вплив іонів натрію спостерігається у широкому діапазоні концентрацій (0,005-0,1 М). Калій, як хімічний аналог цезію, знижує сорбцію останнього у вузькому діапазоні концентрацій. Так, вже при концентрації K^+ 0,1 М відбувається майже повне пригнічення сорбції цезію. Присутність іонів кальцію у водному розчині значно знижує заряд поверхні зразків, у результаті чого при його концентрації 0,05 М цезій практично не сорбується всіма досліджуваними мінералами.

Таблиця 3.3

Вплив концентрації іонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} на сорбцію Cs^+ при рН 6,5

С, моль/дм ³	Частка сорбованого цезію, %								
	М			М-ГК			М-Fe		
	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Na^+	K^+	Ca^{2+}
0	73,9	73,9	73,9	92,0	92,0	92,0	95,3	95,3	95,3
0,005	62,6	24,3	34,8	68,7	28,8	39,1	75,2	33,9	46,0
0,01	49,8	13,0	11,0	55,5	16,1	7,11	58,3	20,1	15,9
0,05	27,4	4,3	2,1	31,4	5,1	2,8	37,9	6,7	3,5
0,1	14,7	0	0	19,5	0	0	22,0	0	0

Отримані результати дослідження впливу Na^+ , K^+ , Ca^{2+} на сорбцію іонів цезію можуть представляти інтерес у контексті зміни іммобілізації останніх за умови надлишкового вмісту калію у ґрунтових розчинах (внесення калійних добрив), кальцію (вапнування) і розподілу між водною фазою і донними відкладами при підвищеному вмісті зазначених конкуруючих іонів у воді.

3.2. Дослідження сорбційних властивостей монтморилоніту і каолініту, модифікованих гуміновими кислотами і гідроксидами Fe(III), щодо ^{90}Sr

Вивчено вплив рН водного розчину на сорбцію ^{90}Sr природними і модифікованими зразками глинистих мінералів (рис. 3.8).

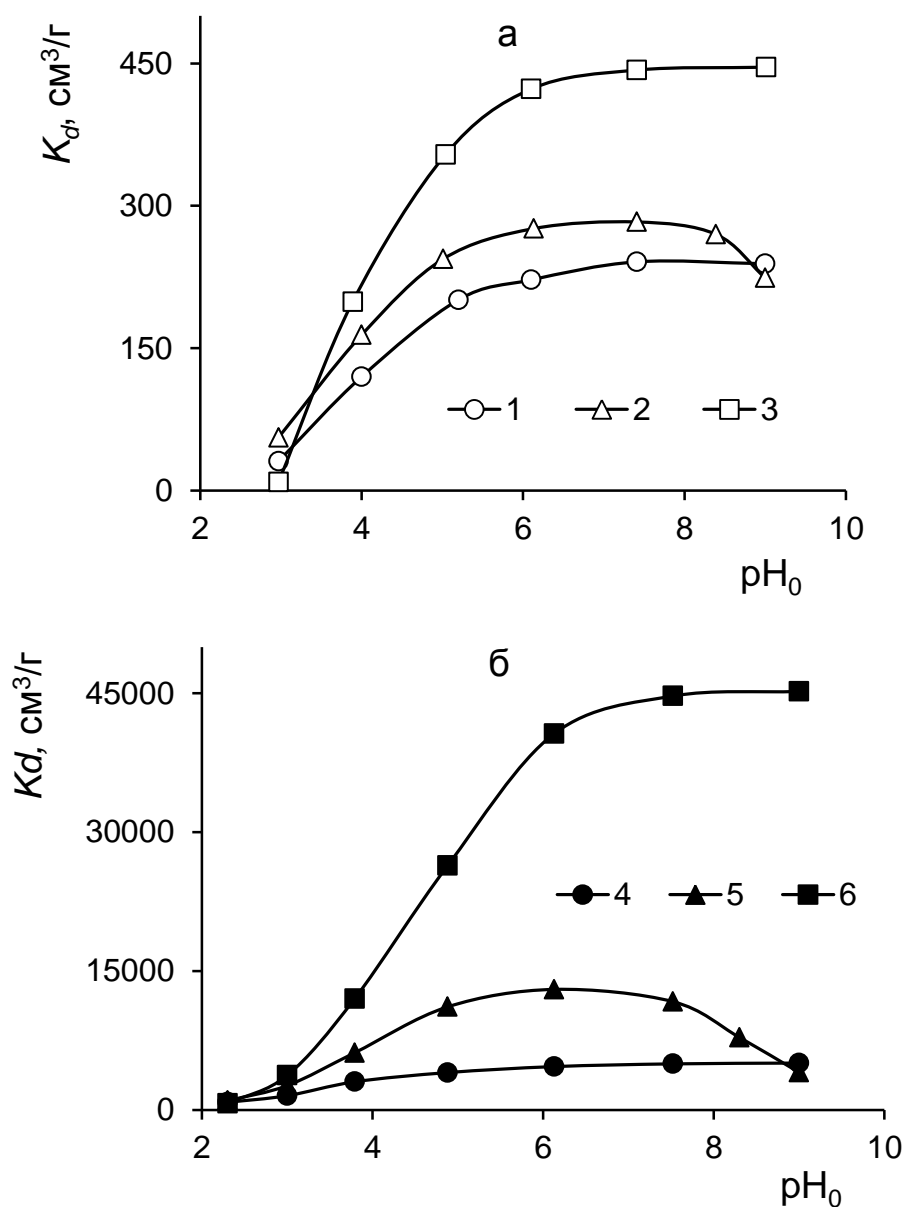


Рис. 3.8. Залежність коефіцієнтів розподілу ^{90}Sr від рН водного середовища на каолінітових (а) і монтморилонітових (б) зразках ($A_{\text{Sr-90}} = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк}/\text{дм}^3$, $V_{\text{р-ну}} = 50 \text{ см}^3$, $m_{\text{сорб.}} = 0,1 \text{ г}$):

1 – каолініт; 2 – каолініт - ГК; 3 – каолініт - Fe;

4 – монтморилоніт; 5 – монтморилоніт - ГК; 6 – монтморилоніт - Fe.

Із рис. 3.8 видно, що як для монтморилонітових, так і каолінітових зразків сорбція радіостронцію максимальна при $pH > 4$, однак природа досліджуваних мінералів суттєво впливає на коефіцієнти розподілу ^{90}Sr : для М вони значно вищі, ніж для К, що зумовлено особливостями кристалохімії шаруватих алюмосилікатів. На відміну від К, сорбція ^{90}Sr на М відбувається не лише за механізмом іонного обміну на активних центрах базальних граней частинок, але і за рахунок дисоційованих поверхневих гідроксильних груп на бічних гранях [89, 226].

Для мінералів, модифікованих ГК і $\text{Fe}(\text{OH})_3$, максимальні значення K_d спостерігаються в області pH 4-8, що свідчить про участь ГК і феринольних груп феруму (III) гідроксиду у зв'язуванні радіостронцію. При цьому в широкій області pH для залізовмісних зразків K_d вищий, ніж для гумусовмісних, і значно вищий, ніж для природних форм глинистих мінералів. У кислій області pH більша сорбційна здатність – у зразків з осадженими ГК (рис. 3.8 а) (краще видно на прикладі каолінітових зразків), що зумовлено нижчим розчиненням ГК, але при $pH > 8$ частково гумінові кислоти, а також іони Sr^{2+} , зв'язані з ГК, будуть переходити в розчин. Для мінералів, модифікованих гідроксидами феруму, навпаки – найнижчі значення K_d спостерігаються в області $pH < 3$ через часткове розчинення гідроксидів феруму, осаджених на поверхні матриці мінералів, і конкуруючий вплив іонів H^+ .

Для оцінки та порівняння сорбційної здатності мінералів отримано ізотерми сорбції Sr^{2+} при pH 6,5 (рис. 3.9) і проведено їхню обробку за рівняннями Ленгмюра і Фрейндліха. Як видно з рис. 3.9, рівняння Ленгмюра краще описує експериментальні дані у всій області досліджуваних концентрацій, а Фрейндліха – задовільно описує сорбцію лише в області середніх концентрацій. Аналіз значень коефіцієнтів рівняння Фрейндліха (табл. 3.4) показав, що параметр b , який характеризує селективність досліджуваних зразків щодо Sr^{2+} , зростає в ряду $\text{M} < \text{M-ГК} < \text{M-Fe}$, що узгоджується з експериментальними даними.

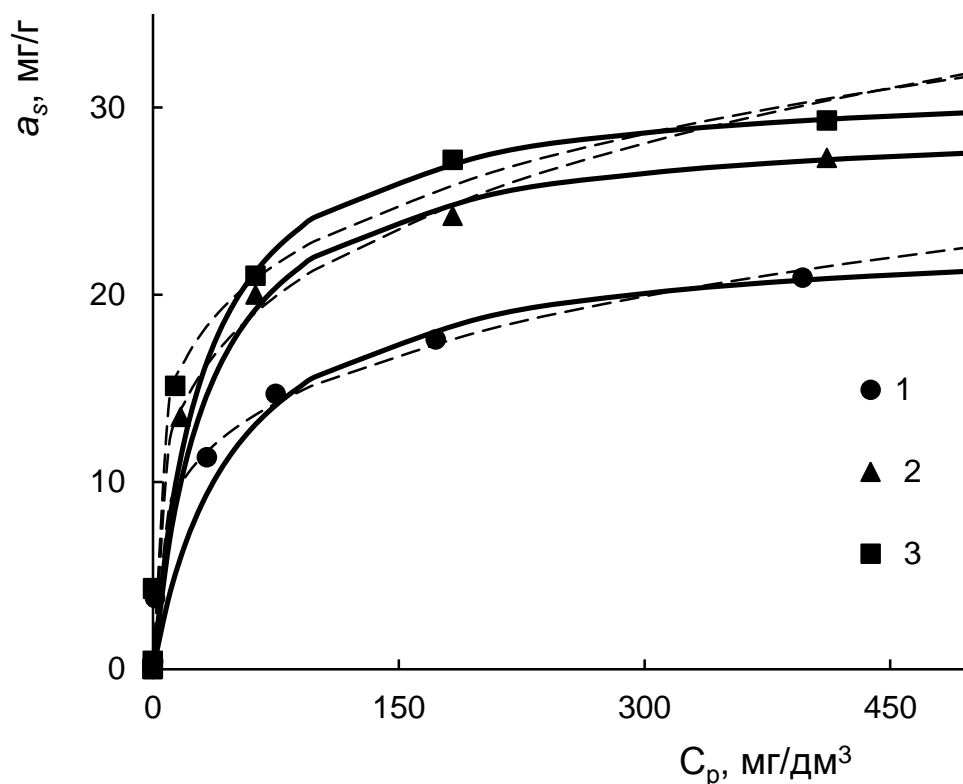


Рис. 3.9. Ізотерми сорбції Sr^{2+} . Точки – експериментальні дані, суцільні лінії – ізотерми, отримані за рівнянням Ленгмюра, пунктирні – за рівнянням Фрейндліха (pH_0 6,5).

- 1 – монтморилоніт;
- 2 – монтморилоніт - ГК;
- 3 – монтморилоніт - Fe.

Значення коефіцієнта $1/n$, який є мірою енергетичної неоднорідності сорбційних центрів поверхні, суттєво знижуються в ряду: $\text{M} > \text{M-ГК} > \text{M-Fe}$, що зумовлено, ймовірно, нерівномірним розподілом осаджених ГК і гідроксидів феруму на поверхні монтморилоніту.

Враховуючи високий ступінь енергетичної неоднорідності поверхні не лише природного монтморилоніту, але і його модифікованих форм, було розширено діапазон концентрацій розчинів стронцію у бік їхнього зниження. На підставі отриманих даних (рис. 3.10) можна оцінити процеси сорбції Sr^{2+} на найбільш високоенергетичних активних центрах. Для цього було використано розчини хлориду стронцію із заданими концентраціями, приготовлені на фоні

дистильованої води із додаванням радіоактивної мітки ^{90}Sr (при дуже низьких концентраціях стабільних ізотопів стронцію враховували масу введених міток – $1\text{Бк } ^{90}\text{Sr} = 0,19 \cdot 10^{-6} \text{ мкг}$ [227]). З огляду на широкий діапазон зміни концентрацій радіонукліду як у розчині, так і на твердій фазі, усі дані представлено в логарифмічній формі.

Таблиця 3.4

Коефіцієнти рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха, що характеризують процеси сорбції Sr^{2+} на монтморилонітових зразках

Коефіцієнти рівнянь	Сорбент		
	М	М-ГК	М-Fe
Рівняння Ленгмюра			
k	0,020	0,030	0,033
a_{∞} , мг/г	23,4	29,4	31,5
R	0,998	0,999	0,999
Рівняння Фрейндліха			
$1/n$	0,244	0,248	0,202
b	4,497	6,831	9,055
R	0,988	0,980	0,984

Як видно з рис. 3.10, для монтморилоніту значення $\lg(K_d/E)$ нижчі, ніж для його модифікованих форм, що підтверджується даними сорбції при високих концентраціях іонів стронцію (рис. 3.9). Частка найбільш селективних центрів щодо Sr^{2+} для всіх досліджуваних зразків не перевищує 0,5 %, що узгоджується із літературними даними про неспецифічний характер зв'язування радіостронцію шаруватими алюмосилікатами [31]. Незважаючи на відносно невелику кількість селективних центрів на поверхні мінералів, сорбція Sr^{2+} за відсутності конкуруючих іонів успішно відбувається і на менш селективних обмінних центрах як бічних, так і базальних граней [226].

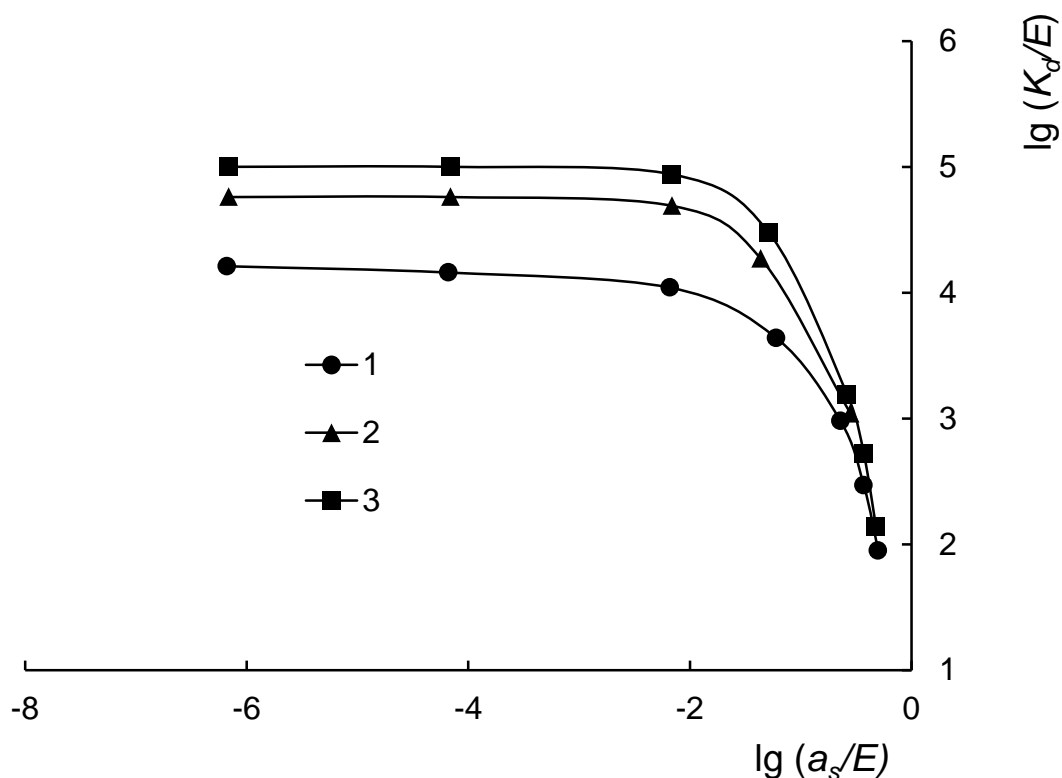


Рис. 3.10. Сорбція Sr^{2+} досліджуваними зразками ($m_{\text{сорб.}} = 0,1 \text{ г}$; $V = 50 \text{ см}^3$; маса $1 \text{ Бк } ^{90}\text{Sr} = 0,19 \cdot 10^{-6} \text{ мкг}$):

- 1 – монтморилоніт;
- 2 – монтморилоніт - ГК;
- 3 – монтморилоніт - Fe.

Оскільки навіть на радіоактивно забруднених територіях концентрація радіонуклідів дуже низька, а макрокомпонентів у природних водних середовищах, у тому числі і у ґрунтовому поровому розчині, значно вища, було досліджено вплив основних катіонів, характерних для природних вод – іонів натрію і кальцію, на сорбцію радіостронцію мінеральними і органомінеральними зразками (рис. 3.11). Це може становити інтерес з погляду зміни іммобілізації радіостронцію на найбільш селективних центрах мінеральних компонентів ґрунтів, а також їхнього перерозподілу між водною фазою і донними відкладами за умови підвищеного вмісту макрокатионів у воді. Як видно з рис. 3.11, підвищення концентрації катіонів, характерних для природних водних середовищ, призводить до зниження сорбції ^{90}Sr , що

зумовлено конкуруючим впливом іонів натрію і кальцію. Показано (рис. 3.11 а, б), що іони натрію менше впливають на сорбцію ^{90}Sr порівняно з катіонами кальцію. Так, за концентрації $2300 \text{ мг/дм}^3 \text{ Na}^+$ частка сорбованого ^{90}Sr природними і модифікованими монтморилонітовими зразками становить 15-30 %, а вже за концентрації $\text{Ca}^{2+} 400 \text{ мг/дм}^3$ практично весь радіостронцій залишається в розчині.

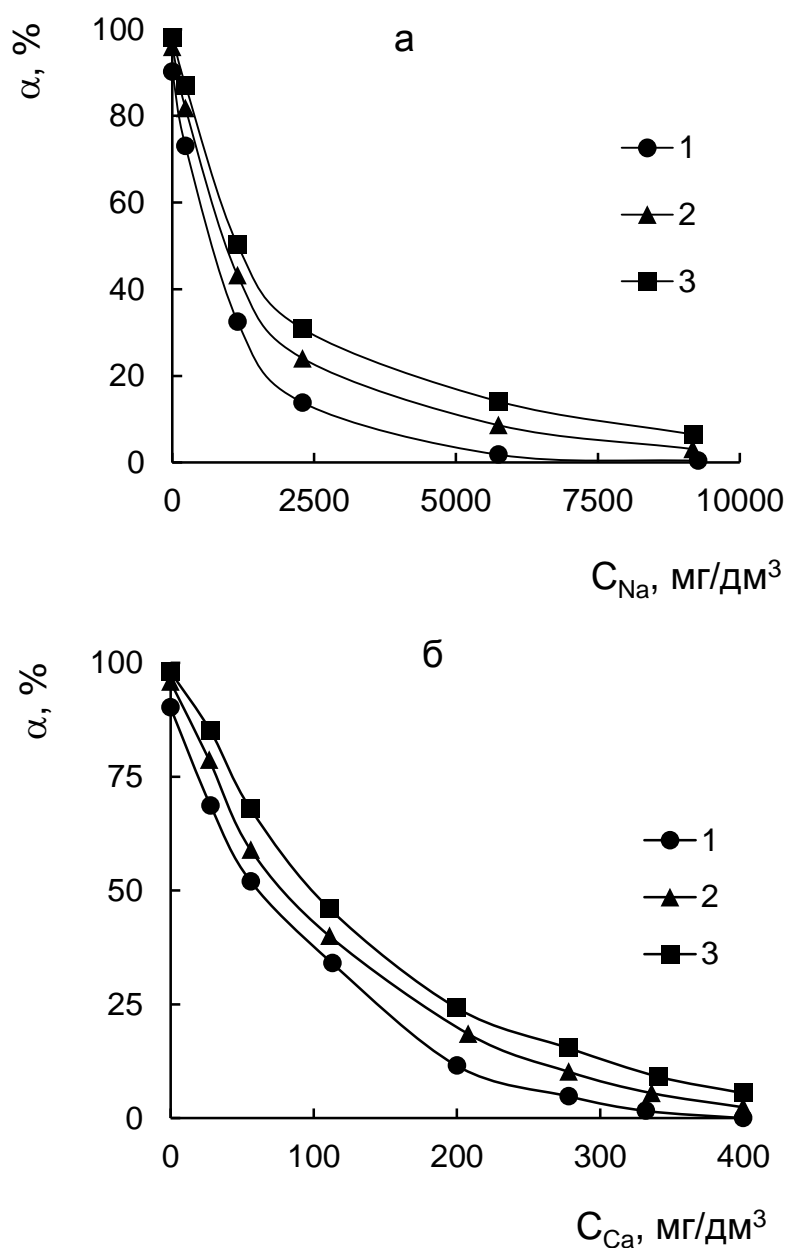


Рис. 3.11. Вплив іонів Na^+ (а) і Ca^{2+} (б) на сорбцію ^{90}Sr досліджуваними зразками (рН 6,5):

1 – монтморилоніт; 2 – монтморилоніт - ГК; 3 – монтморилоніт - Fe.

3.3. Вплив конкуруючих іонів на перерозподіл ^{137}Cs та ^{90}Sr у присутності мінеральних та органічних завислих речовин

Вплив конкуруючих іонів на перерозподіл радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr у присутності мінеральних і органомінеральних завислих речовин було перевірено на зразках підземних вод із різним хімічним складом і морській воді, відібраній в районі Феодосії (табл. 3.5). Як видно, у зразку № 1 (підземна свердловина, смт Новий Світ, Крим) переважають іони натрію, у зразку № 2 (підземна свердловина, м. Київ) – іони кальцію, а морська вода (зразок № 3) характеризується досить високим солевмістом і концентрацією іонів натрію порівняно з іонами кальцію.

Таблиця 3.5

Хімічний склад зразків природних вод

Показник	Зразки води		
	підземні свердловини		морська
	№1	№2	№3
pH	7,92	7,41	7,94
Сухий залишок, мг/дм ³	1200	670	21800
Жорсткість, мг-екв/дм ³	0,5	9,9	13,5
Лужність, мг-екв/дм ³	13,7	7,0	3,2
Залізо (заг.), мг/дм ³	0,18	0,34	0,026
Ca ²⁺ , мг/дм ³	6	142	230
Mg ²⁺ , мг/дм ³	2,4	33,6	24,0
Na ⁺ , мг/дм ³	450	12	6500
K ⁺ , мг/дм ³	1,6	1	200

Встановлено (табл. 3.6), що катіони природних вод знижують величини сорбції радіонуклідів, як показано вище для модельних вод. Підвищений вміст Na⁺ у зразку води № 1 призводить до більшого зниження K_d для ^{137}Cs , ніж для

^{90}Sr і навпаки – за підвищеного вмісту Ca^{2+} у воді (зразок № 2) величини K_d вищі для ^{137}Cs , ніж для ^{90}Sr . Ці дані підтверджують той факт, що рухливість ^{90}Sr зростає в умовах підвищеного вмісту у воді Ca^{2+} (^{90}Sr – геохімічний аналог кальцію). Майже повне пригнічення сорбції як ^{137}Cs , так і ^{90}Sr спостерігається із морської води (зразок № 3). Саме тому не лише традиційними методами очищення води від радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr , а й сорбційними, незалежно від природи сорбентів і механізму їхньої дії, важко досягти задовільного результату дезактивації, особливо для вод із високим солевмістом.

Таблиця 3.6

Коефіцієнти розподілу ^{137}Cs та ^{90}Sr на межі розподілу фаз
природна вода – монтморилоніт

Мінерал	Радіонуклід	K_d радіонуклідів для різних зразків природних вод, $\text{cm}^3/\text{г}$		
		№1	№2	№3
Монтморилоніт	^{137}Cs	550	400	30
Монтморилоніт - Fe		1370	1270	45
Монтморилоніт	^{90}Sr	840	140	10
Монтморилоніт - Fe		1790	855	15

Внаслідок аварії на АЕС Фукусіма-1 значна частина радіонуклідів потрапила до вод Тихого океану, де основна частка радіоактивності буде знаходитися переважно у розчиненому стані, враховуючи високий сольовий фон океанічних вод. Захисним бар'єром накопичення цих радіонуклідів морськими організмами може деякою мірою виступати високий вміст конкуруючих іонів натрію та інших макрокатионів стабільних ізотопів.

Таким чином, як природні, так і модифіковані ГК і гідроксидами феруму глинисті мінерали відіграють роль «депо» ^{137}Cs та ^{90}Sr , у якому радіонукліди тривалий час можуть бути іммобілізованими. Ступінь їхньої фіксації визначається наявністю високоселективних іонообмінних центрів шаруватих алюмосилікатів і залежить від природи і вмісту модифікуючих компонентів.

Висновки до розділу 3

Проведені дослідження сорбційної взаємодії в системі «радіонуклід (^{137}Cs , ^{90}Sr) – природний або модифікований глинистий мінерал» показали, що визначальну роль у зв'язуванні радіонуклідів відіграють не лише природа матриці глинистих компонентів ґрунтів, але й осаджені на їхній поверхні гідроксиди феруму і гумінові кислоти. Зростання сорбції ^{137}Cs та ^{90}Sr в широкій області рН (4-8) для модифікованих ГК і гідроксидами Fe(III) зразків мінералів свідчить про участь функціональних груп гумінових кислот і феринольних груп гідроксидів Fe(III), відповідно, у зв'язуванні іонів цезію та стронцію.

Присутність конкуруючих макрокатионів у водних середовищах призводить до суттєвого зниження K_d і відповідно до зниження поглинання радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr досліджуваними глинистими мінералами. Проте їхній вплив для різних зразків неоднаковий і залежить від заряду і радіуса конкуруючого іона.

РОЗДІЛ 4

ДЕСОРБЦІЯ ЦЕЗІЮ ЗІ ЗРАЗКІВ ПРИРОДНОГО ТА МОДИФІКОВАНОГО
ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ І ГІДРОКСИДАМИ Fe(III)
МОНТМОРИЛОНІТУ

Ґрунти, на відміну від інших компонентів навколишнього середовища (повітря, вода), є акумуляторами поллютантів, у тому числі радіонуклідів, і характеризуються низькою самоочисною здатністю [50]. Разом із радіонуклідами у ґрунт можуть потрапляти різні речовини, здатні взаємодіяти з радіоактивними елементами, що, як наслідок, призводить до зміни їхньої міграційної поведінки. У літературі значна увага приділена питанням асоціації радіонуклідів із компонентами ґрунтів, вивченню особливостей їхнього фракційного розподілу методом послідовного вилуговування різними реагентами [56, 191, 228-232]. На основі отриманих даних авторами зазначених робіт оцінювалася міцність іммобілізації радіоактивних речовин у ґрунтах залежно від агрохімічних властивостей останніх; визначалася частка рухливих – водорозчинних і обмінних форм радіонуклідів (найбільш доступних для рослин). Крім того, рухливі форми радіонуклідів можуть потрапляти у ґрунтові води, з дощовими потоками – у водойми, які найчастіше використовуються у якості джерел питного водопостачання. Можливе також їхнє поступове накопичення у донних відкладах [229].

У більшості випадків частку мобільних форм радіоелементів, асоційованих із компонентами ґрунтів, оцінюють шляхом визначення водорозчинної фракції (у дистильованій воді); обмінної і легкорозчинної – по переходу в 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ при рН 4,8 або рН 7; рухливої (обробка 1 М HCl), а також зв'язаної з органічними речовинами ґрунту (вилуговування 1 М NaOH). Для оцінки частки кислоторозчинної фракції використовують обробку 6 М HCl [56]. Деякі автори [229-230] застосовують модифіковані схеми вилуговування

Tessier [233], що дозволяють визначити частку радіонуклідів, фіксованих аморфними оксидами Fe і Al, використовуючи розчин Тамма [230, 233]. Фракцію радіонуклідів, зв'язану з несилікатними сполуками заліза, виділяють шляхом обробки 0,1 М розчинами натрій цитрату і карбонату при рН 7,3 [229] із подальшим додаванням 0,2 М натрій гідросульфїту. Послідовне фракціонування ґрунтів є важливим у контексті визначення фіксованої частки радіонуклідів, включаючи рухливі (у тому числі і потенційно рухливі) форми, що дозволяє визначити найбільш ефективні методи дезактивації ґрунтів. Варто зазначити, що пошук екологічно безпечних способів дезактивації ґрунтів, незважаючи на велику кількість схем і вилуговуючих реагентів [217, 232], все ще залишається досить актуальним.

З метою дослідження можливості реабілітації радіоактивно забруднених територій деякі автори розглядають вплив гумінових речовин на рухливість радіонуклідів. Проте до цього часу немає єдиного погляду щодо природи такої «неспецифічної» взаємодії ГР із радіонуклідами [191, 234]. У роботах [191, 235] було показано також взаємозв'язок основних хімічних характеристик ґрунтів, що містять аморфні оксиди алюмінію і заліза, зі ступенем зв'язування їх із радіонуклідами. У більшості випадків автори визначають розчинні форми радіонуклідів у різних концентраційних умовах, вибір яких не обґрунтовується (не наводяться залежності впливу рН, концентрації вилуговуючих реагентів, а також складу розчину при сумісному використанні декількох реагентів на частку тієї чи іншої форми радіонуклідів) [191].

У цьому розділі розглянуто процеси десорбції цезію з монтморилонітових зразків, на поверхні яких попередньо були осаджені гумінові кислоти та гідроксиди Fe(III). Вибір таких модельних об'єктів зумовлений тим, що подібні композиції є типовими для багатьох ґрунтів. У якості десорбуючих реагентів було використано розчини солей амонію (хлориду, оксалату, одно- і двозаміщеного цитрату), ферум (III) хлориду, а також ФК. Отримані результати дозволили оцінити вилуговуючу здатність обраних реагентів щодо

імобілізованих форм цезію і, як наслідок, обґрунтувати вибір реагентів для проведення ремедіації радіоактивно забруднених ґрунтів.

4.1. Вплив рН на десорбцію цезію водою

Отримані результати по десорбції цезію водними розчинами з різними значеннями рН (рис. 4.1) корелюють із даними по сорбції цезію досліджуваними зразками глинистих мінералів (рис. 3.3).

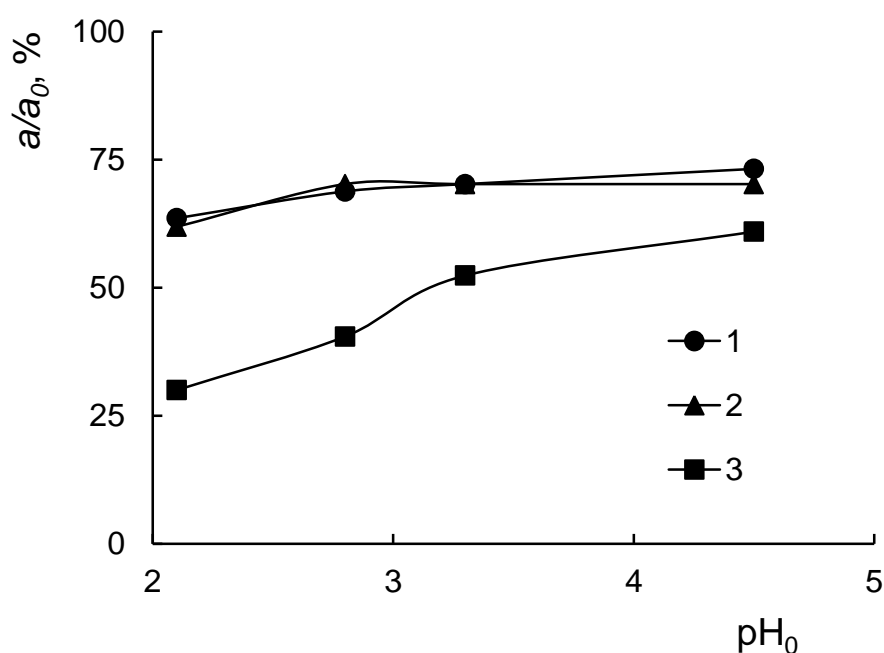


Рис. 4.1. Вплив рН водного розчину ($I_{NaCl} = 0,01$) на десорбцію цезію з монтморилонітових зразків:

- 1 – монтморилоніт - Cs;
- 2 – монтморилоніт - ГК - Cs;
- 3 – монтморилоніт - Fe - Cs.

Як видно, залишковий вміст цезію на зразках М, М-ГК в широкій області рН практично однаковий і становить $\approx 70\%$. Для природного монтморилоніту високе значення величини a/a_0 можна пояснити тим, що процеси сорбції відбуваються, в основному, на активних центрах базальних граней, які є більш

селективними до іонів цезію порівняно з центрами бічних граней поверхні цього мінералу. Значні величини залишкового вмісту цезію для М-ГК дозволяють зробити висновок про його зв'язування гуміновими кислотами, осадженими на поверхні монтморилоніту з утворенням комплексів типу [R-COOCs] [233]. У той же час, цезій, фіксований феринольними групами зразка М-Fe, краще десорбується у всій досліджуваній області рН за рахунок розчинення аморфних гідроксидів феруму з поверхні монтморилоніту (на основі даних про підвищену концентрацію феруму в розчині після десорбції) і спостерігаються нижчі значення a/a_0 (при рН > 3,3 a/a_0 становить $\approx 52\%$). В області рН ≈ 2 іони Cs^+ вимиваються в значно більшій мірі – $a/a_0 \approx 30\%$.

4.2. Вплив природи та концентрації вилуговуючих реагентів на десорбцію цезію

4.2.1. Фульвокислоти

Вплив комплексоутворюючих реагентів природного походження на десорбцію цезію з монтморилонітових зразків вивчено на прикладі ФК, які є характерними органічними компонентами природних поверхневих вод. На рис. 4.2 представлено залежність залишкового вмісту цезію у досліджуваних зразках глинистих мінералів від концентрації ФК у розчині.

Показано (рис. 4.2), що в широкому діапазоні концентрацій ФК спостерігається незначне вилуговування цезію з досліджуваних зразків, що зумовлено, ймовірно, зв'язуванням ФК з іонами цезію, сорбованими поверхнею мінералу, як для чистого монтморилоніту так і для зразків з осадженими $\text{Fe}(\text{OH})_3$ і ГК. Як зазначено в роботі [236], саме в області рН 5÷7 ФК практично не сорбуються на поверхні глинистих мінералів. Для зразка М-Fe менші значення залишкового вмісту цезію у присутності ФК також свідчать про утворення менш міцних комплексів іонів Cs^+ з $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ніж з ГК, осадженими на поверхні монтморилоніту.

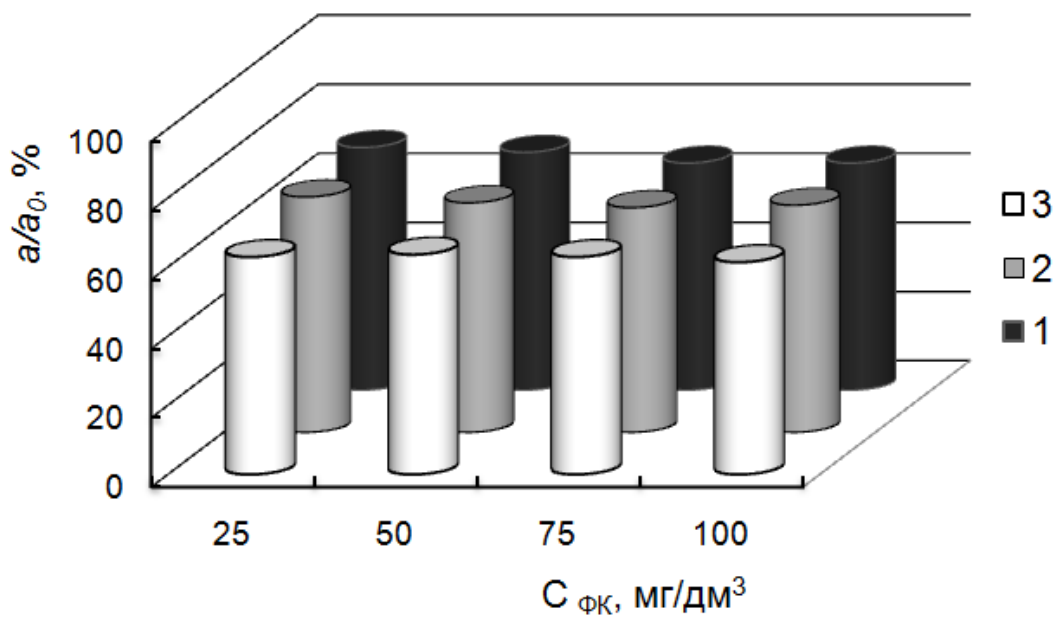


Рис. 4.2. Вплив концентрації ФК на десорбцію цезію з монтморилонітових зразків (рН = 5-6):

- 1 – монтморилоніт - Cs;
- 2 – монтморилоніт - ГК - Cs;
- 3 – монтморилоніт - Fe - Cs.

4.2.2. Амонійні солі

На рис. 4.3-4.5 показана залежність залишкового вмісту цезію на поверхні досліджуваних зразків від концентрації десорбуючих реагентів в розчині, а саме амоній хлориду (NH_4Cl), амоній оксалату ($(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$), однозаміщеного ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$) та двозаміщеного амоній цитрату ($(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$). При виборі вищезазначених амонійних солей у якості вилуговуючих реагентів враховували той факт, що іони NH_4^+ характеризуються високою здатністю до витіснення обмінних катіонів (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) з ґрунтів [60], а оксалат- і цитрат-іони виявляють досить високі комплексоутворюючі властивості й існують у природних об'єктах як продукти життєдіяльності мікроорганізмів.

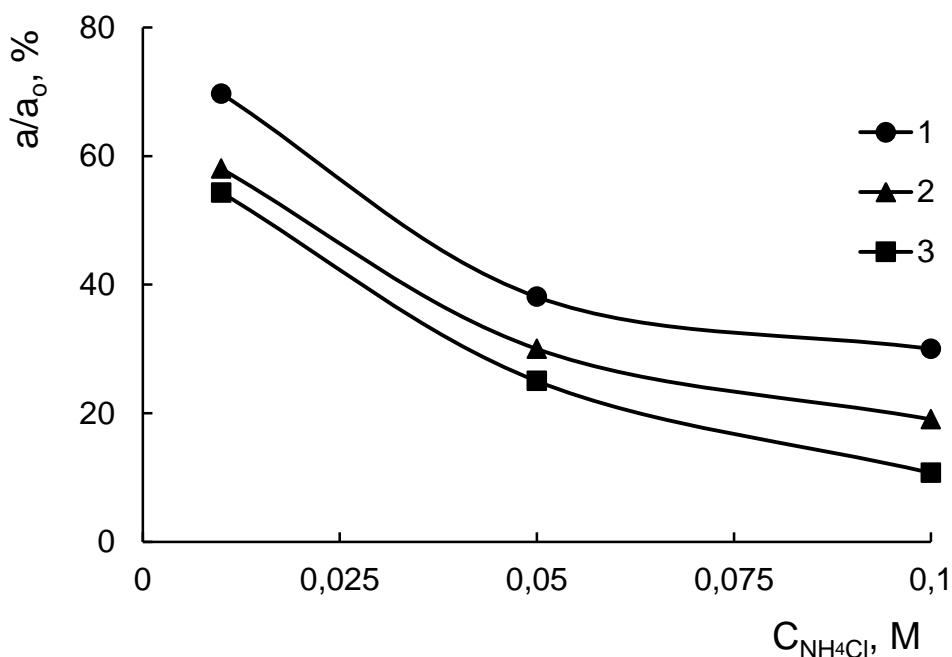


Рис. 4.3. Десорбція цезію NH_4Cl з монтморилонітових зразків ($\text{pH} = 5$):

- 1 – монтморилоніт - Cs;
- 2 – монтморилоніт - ГК - Cs;
- 3 – монтморилоніт - Fe - Cs.

Згідно з отриманими результатами (рис. 4.3-4.5) обрані реагенти за своєю десорбуючою здатністю щодо цезію можна розташувати в ряд: $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit} \leq (\text{NH}_4)_2\text{Ox} < (\text{NH}_4)_2\text{HCit}$. Вища вилуговуюча здатність $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$ порівняно з $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ зумовлена іонним обміном не лише з NH_4^+ , а й, можливо, з іонами H^+ , що утворюються в результаті дисоціації HCit^{2-} . Крім того, ефективність десорбції цезію розчином $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ з поверхні досліджуваних зразків знижується, ймовірно, також за рахунок, як зазначено в [237], часткового зв'язування оксалат-іонів у нерозчинні сполуки з іонами кальцію, присутніми в системі у якості обмінних катіонів монтморилоніту.

З рис. 4.5 а, б видно, що двозаміщений цитрат амонію більш ефективно вилуговує цезій з поверхні всіх досліджуваних зразків, порівняно з однозаміщеним, що свідчить про пряму залежність десорбуючої здатності цитратних солей щодо цезію від ступеня їхнього заміщення NH_4^+ -іонами. Слід зазначити, що 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ і 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$ повністю видаляють цезій зі

зразків М-ГК і М-Fe, у той час як з М цезій вимивається лише на 77 і 86 %, відповідно.

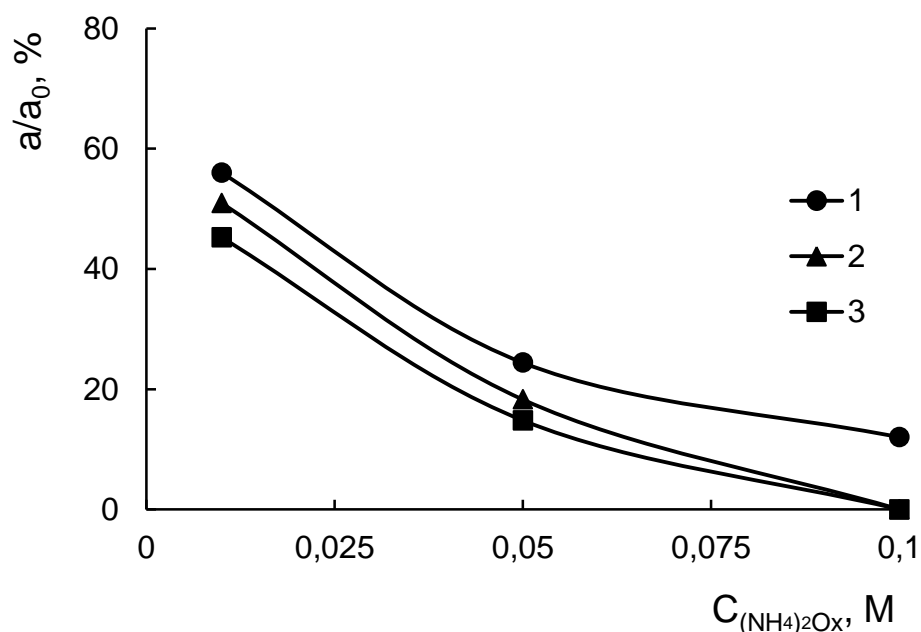


Рис. 4.4. Десорбція цезію розчинами амоній оксалату з монтморилонітових зразків (рН = 6):

- 1 – монтморилоніт - Cs;
- 2 – монтморилоніт - ГК - Cs;
- 3 – монтморилоніт - Fe - Cs.

Неповне вилучення цезію, зв'язаного з поверхнею зразка природного монтморилоніту, можна пояснити тим, що цезій на чистому мінералі міцніше зв'язаний високоселективними центрами міжшарового простору мінералу, ніж сорбований активними центрами бічної поверхні [238]. Для модифікованих зразків такі центри (дитригональні лунки) блоковані гідроксидами Fe(III) і гуміновими кислотами [239].

Для оцінки вилуговуючої здатності оксалат- і цитрат-іонів досліджено десорбцію цезію щавлевою (H_2Ox) і лимонною (H_3Cit) кислотами при значенні рН 2,5, за якого сумісно із комплексоутворенням також відбувається десорбція цезію за участі іонів H^+ (табл. 4.1). У якості розчину порівняння використовували дистильовану воду при такому ж значенні рН.

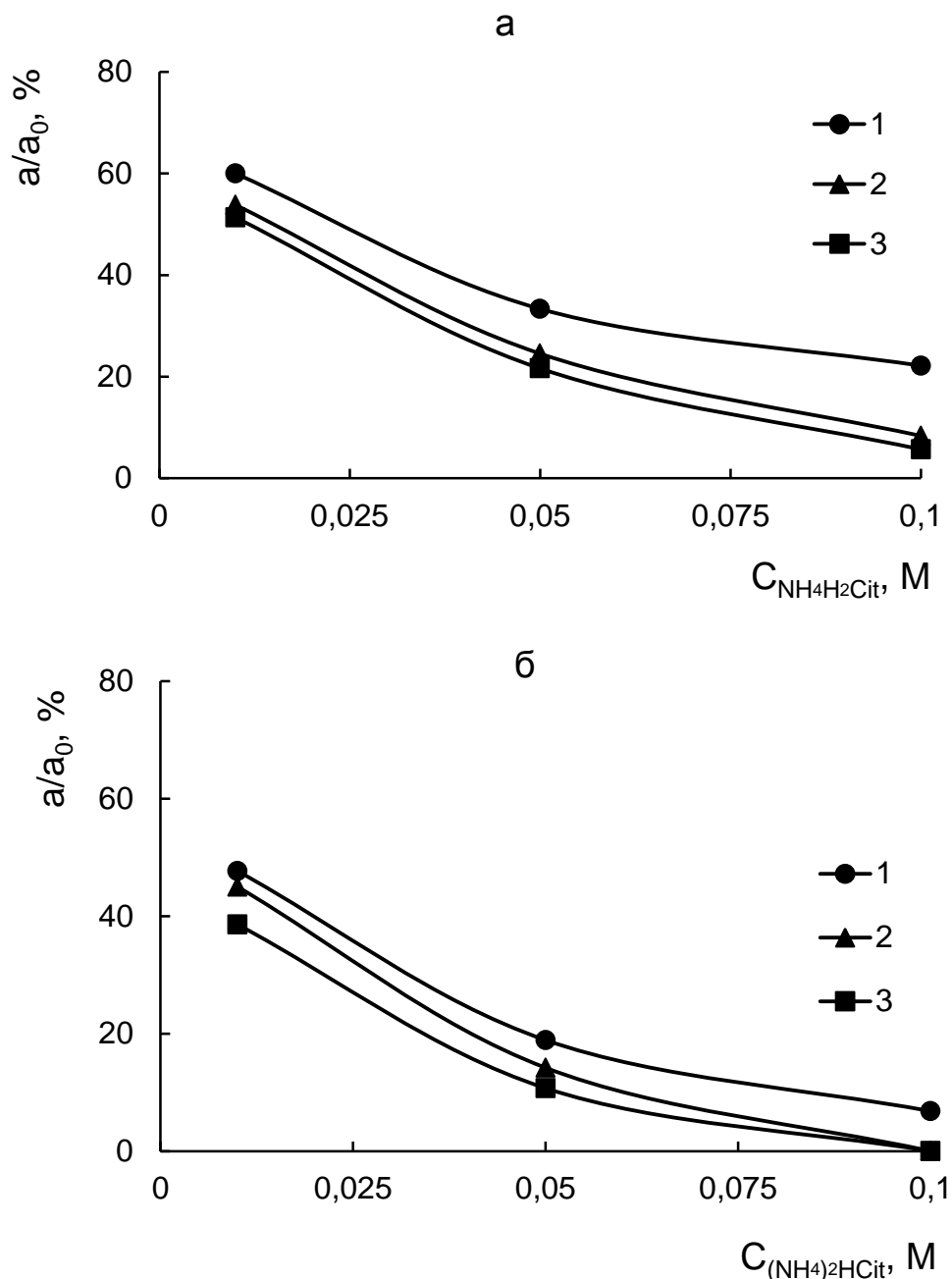


Рис. 4.5. Десорбція цезію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$ (а) і $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$ (б) з поверхні монтморилонітових зразків ($\text{pH} = 4-5$):

- 1 – монтморилоніт - Cs;
- 2 – монтморилоніт - ГК - Cs;
- 3 – монтморилоніт - Fe - Cs.

Встановлено, що значення залишкового вмісту цезію в зразках М, М-ГК після десорбції H_2O , H_2Ox , H_3Cit суттєво не відрізняються між собою, що є свідченням домінуючого впливу на десорбцію цезію з поверхні досліджуваних

зразків H^+ -іонів. Зі зразка М-Fe цезій вимивається значно краще H_2O (рН 2,5), ніж H_2Ox та H_3Cit . При використанні дистильованої води, підкисленої до рН 2,5, відбувається розчинення ферум (III) гідроксиду з поверхні монтморилоніту і разом з цим спостерігається значна десорбція іонів Cs^+ , зв'язаних лише з феринольними групами М-Fe (гідроксиди феруму повністю блокують поверхню мінералу [239]). У випадку десорбції цезію H_2Ox відбувається повне розчинення гідроксидів феруму, проте значення a/a_0 залишається досить високим. Така поведінка цезію визначається, можливо, тим, що перехід іонів Cs^+ у розчин супроводжується подальшою їхньою сорбцією активними центрами самого монтморилоніту. Можна припустити, що подібна ситуація спостерігається і у випадку десорбції цезію H_3Cit , незважаючи на неповне вимивання феруму з поверхні зразка М-Fe.

Таблиця 4.1

Залишковий вміст цезію у досліджуваних зразках після десорбції
 H_2Ox , H_3Cit і підкисленою дистильованою водою

Зразок	$a/a_0, \%$		
	0,01 М H_2Ox	0,01 М H_3Cit	$H_2O_{дист}$, (рН 2,5)
Монтморилоніт - Cs	67,1	68,8	70,2
Монтморилоніт - ГК - Cs	64,3	70,5	70,2
Монтморилоніт - Fe - Cs	71,4	66,7	32,4

Відомо [240], що у присутності сильних комплексоутворюючих реагентів, до яких належить лимонна кислота, відбувається розчинення аморфних гідроксидів трьохвалентних металів з утворенням цитратних комплексів. Нами було проведено розрахунки хімічних форм знаходження феруму у водному розчині без і в присутності лимонної кислоти (рис. 4.6).

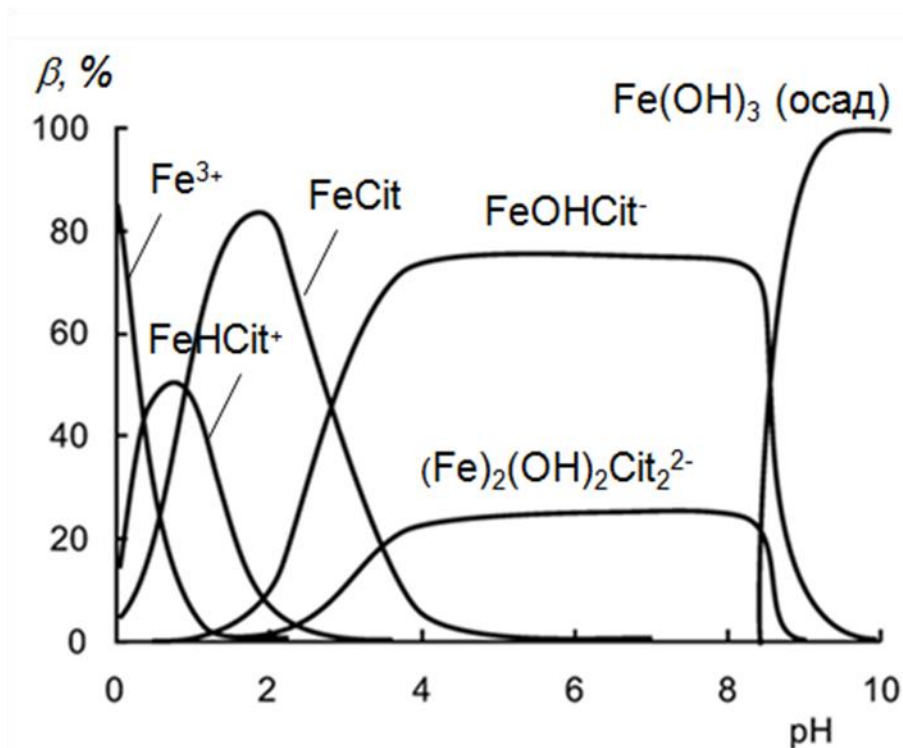


Рис. 4.6. Розподіл форм Fe(III) у водному розчині в присутності H_3Cit ; $C_{\text{H}_3\text{Cit}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{Fe}} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$. Константи наведено в табл. 4.2.

Таблиця 4.2

Константи утворення комплексних сполук Fe(III) при $I = 0$ і 25°C [241]

Ліганд	Реакція	lgK
ОН ⁻	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeOH}^{2+} + \text{H}^+$	- 2,19
	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	- 5,67
	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	-13,60
	$\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$	-21,60
	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	- 2,85
	$3\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4\text{H}^+$	6,29
	$[\text{Fe}^{3+}] + [\text{OH}]^3 = \text{ДР}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}$	-38,60
Лимонна кислота (H_3Cit)	$\text{Fe}^{3+} + \text{Cit}^{3-} = \text{FeCit}$	13,30
	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}^+ + \text{Cit}^{3-} = \text{FeHCit}^+$	14,22
	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cit}^{3-} = \text{FeOHCit}^- + \text{H}^+$	10,40
	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cit}^{3-} = \text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{Cit})_2^{2-} + 2\text{H}^+$	6,20

Результати отримані при різних значеннях рН на основі констант гідролізу і стійкості комплексних сполук, а також добутку розчинності (ДР) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, і дозволяють оцінити утворення не лише його розчинних або колоїдних форм, але й суто іонних станів (склад і заряд сполук). За даними розподілу $\text{Fe}(\text{III})$ у водному розчині для зразка М-Fe (рис. 4.6) встановлено, що в області рН 2,5 спостерігається утворення катіонних, нейтральних і аніонних форм цитрату феруму. При цьому, в першу чергу, саме катіонні форми можуть сорбуватися разом з іонами Cs^+ негативно зарядженою поверхнею мінералу. Десорбційна здатність лимонної кислоти зі зразків М-Fe найбільш ефективна в області рН 4÷8. У цьому діапазоні рН відбувається утворення аніонних розчинних форм феруму (III) – різнолігандних комплексів FeOHCit^- , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2\text{Cit}^{2-}$.

4.2.3. Ферум (III) хлорид

Для оцінки ефективності солей $\text{Fe}(\text{III})$ у якості дезактивууючого реагенту було досліджено залежність ступеня десорбції (СД) від концентрації FeCl_3 (табл. 4.3). Показано, що цезій десорбується з поверхні зразка М-Fe краще, ніж з М і М-ГК, що зумовлено розчиненням гідроксидів феруму (під дією іонів H^+ , що утворюються у результаті гідролізу FeCl_3), внаслідок чого у розчин будуть переходити також іони Cs^+ , зв'язані з фериновими групами поверхні мінералу. Крім того, збільшення концентрації FeCl_3 , а одночасно і кислотності вихідних розчинів, призводить до зменшення залишкового вмісту цезію. При цьому максимальна десорбція Cs^+ досягається для всіх досліджуваних зразків при концентрації $\text{Fe}(\text{III})$ 0,01 М. Так, наприклад, з поверхні М, М-ГК, М-Fe цим реагентом вимивається $\approx 77, 83$ і 92 % цезію, відповідно. Можна припустити, що у даному випадку сумісно з автодесорбцією високзарядними іонами у процеси десорбції цезію включені також іони H^+ , враховуючи їхню відносно високу концентрацію (для 0,001; 0,002; 0,01; 0,05 М розчинів FeCl_3 значення рН складає 3,2; 2,8; 2,3; 1,8, відповідно).

Таблиця 4.3

Ефективність десорбції цезію із монтморилонітових зразків розчинами FeCl_3 з різною концентрацією і значеннями рН

Зразок	$C_{\text{Fe(III)}}, \text{ M / СД, \%}$			
	0,001 (рН 3,2)	0,002 (рН 2,8)	0,01 (рН 2,3)	0,05 (рН 1,8)
Монтморилоніт - Cs	55,0	73,3	77,4	77,6
Монтморилоніт - ГК - Cs;	59,5	77,2	83,3	83,2
Монтморилоніт - Fe - Cs.	73,3	86,9	91,7	92,1

Десорбція цезію з поверхні зразка природного монтморилоніту відбувається за рахунок інтенсивного витіснення Cs^+ -іонів із зовнішньої обкладки подвійного електричного шару високочарядними катіонами Fe(III) . Слід зазначити, що в процесах десорбції цезію беруть участь не лише іони Fe^{3+} , але й, можливо, іони Fe(OH)^{2+} , Fe(OH)_2^+ , які утворюються у результаті гідролізу вихідного розчину FeCl_3 (рис. 4.7).

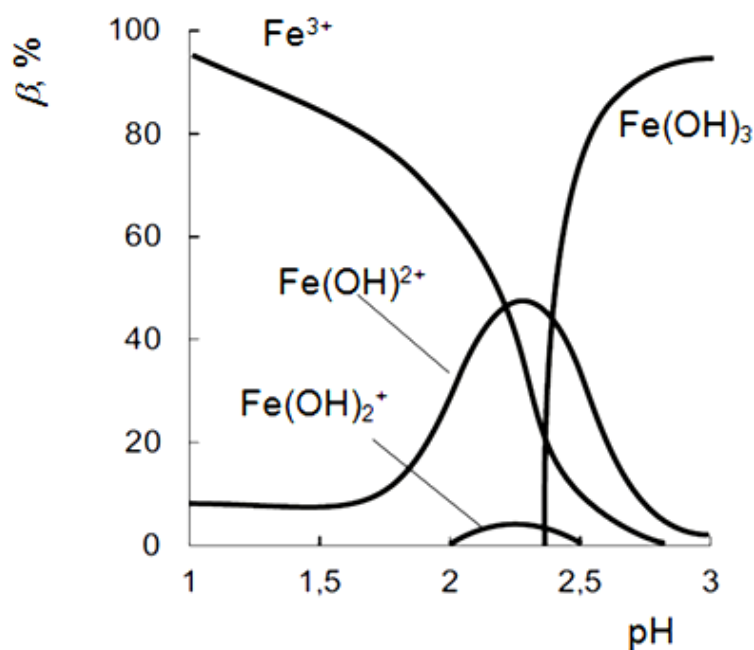
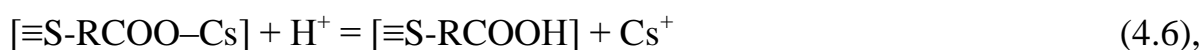
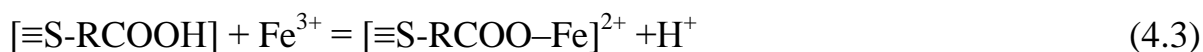


Рис. 4.7. Розподіл продуктів гідролізу Fe(III) у водному розчині при молярній концентрації 0,01 М.

Як видно з рис. 4.7, при рН 2,3 (розподіл форм феруму показано при концентрації FeCl_3 0,01 М) основний внесок при витісненні цезію вносять іони $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ і Fe^{3+} , частка яких складає 55 і 40 %, відповідно. У процесі десорбції цезію з поверхні зразка М-ГК відбувається руйнування комплексів цезію з гуміновими кислотами, осадженими на поверхні монтморилоніту, під дією катіонних форм $\text{Fe}(\text{III})$ [191, 197]. При цьому взаємодію $\text{Fe}(\text{III})$, як сильного комплексоутворювача, з поверхнею вищезазначеного зразка глинистого мінералу можна представити у вигляді схематичних реакцій:



де $[\equiv\text{S}]$ – поверхня монтморилоніту;

$[\equiv\text{S-RCOOH}]$ – поверхня монтморилоніту з осадженими ГК;

$[\equiv\text{S-RCOO-Cs}]$ – поверхня монтморилоніту з осадженими ГК, забруднена цезієм;

квадратні дужки відносяться до поверхневих комплексів.

Реакція 4.1 визначає безпосередньо десорбцію комплексоутворювачем цезію, зв'язаного з ГК, і його перехід у вільну катіонну форму – Cs^+ ; реакція 4.2 описує обмін цезію з гідроксокатіонами феруму. На основі розрахованих в роботі [233] констант обміну для реакцій 4.1 і 4.2, можна стверджувати, що обмін Cs^+ на Fe^{3+} і $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ протікає спонтанно як термодинамічно вигідний процес, причому домінуючою є реакція 4.1. З реакціями обміну феруму з цезієм конкурують також інші обмінні реакції в кислому середовищі. Це, в першу чергу, процеси зв'язування гуміновими кислотами, осадженими на поверхні зразка, катіонів Fe^{3+} та гідроксокатіонів $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, які описуються реакціями 4.3 і 4.4, відповідно. Разом з утворенням поверхневого комплексу $[\equiv\text{S-RCOO-Fe}]^{2+}$

можливе зв'язування феруму з ГК також у вигляді комплексу $[(\equiv\text{S}-\text{RCOO})_2\text{Fe}]^+$ відповідно до реакції 4.5. Реакція 4.6 характеризує обмін цезію з іонами H^+ , які утворюються у результаті реакцій 4.3 і 4.5 і здійснюють конкурентний вплив на процеси десорбції іонами феруму.

У роботі [191] показано, що для запобігання повторній сорбції цезію глинистими зразками після їхньої обробки 0,1 М FeCl_3 використовували додавання 0,02 М NH_4Cl . При цьому автори зазначають, що десорбуюча здатність іонів NH_4^+ щодо цезію незначна. З метою підвищення ефективності процесів десорбції іонів Cs^+ з монтморилонітових зразків нами також було використано розчин, що містить у своєму складі одночасно FeCl_3 і NH_4Cl з концентраціями 0,002 М і 0,05 М, відповідно (табл. 4.4).

Таблиця 4.4

Ефективність десорбції цезію зі зразків глинистих мінералів розчинами NH_4Cl (0,05 М) і FeCl_3 (0,002 М) та їхньою сумішшю

Зразок	СД, %		
	NH_4Cl	FeCl_3	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{FeCl}_3$
Монтморилоніт - Cs	61,9	73,3	79,0
Монтморилоніт - ГК - Cs;	70,0	77,2	84,0
Монтморилоніт - Fe - Cs.	75,0	86,9	93,0

Встановлено (табл. 4.4), що при десорбції цезію вищезазначеним розчином спостерігаються підвищені значення ступеня десорбції для всіх досліджуваних зразків порівняно з використанням при таких же концентраціях окремих компонентів.

Висновки до розділу 4

Отримані дані по впливу рН, природи та концентрації вилуговуючих реагентів на сорбційно-десорбційну поведінку цезію в системі «Cs–монтморилоніт та його модифіковані форми з осадженими гідроксидами

феруму (III) та гуміновими кислотами» дозволили цілеспрямовано вибрати оптимальні умови реагентного вилучення цезію, сорбованого глинистими мінералами.

Показано, що з-поміж усіх досліджуваних реагентів для вилучення цезію найбільш доцільне застосування 0,1 М розчинів двозаміщених цитратних солей амонію, десорбційна здатність яких ефективна в нейтральній області рН, що є однією із основних умов збереження якості ґрунту. Досить високого ступеню вилуговування іонів цезію із модифікованих ГК і гідроксидами Fe(III) зразків монтморилоніту було досягнуто також і при використанні 0,1 М розчину оксалату амонію.

РОЗДІЛ 5

ШАРУВАТИЙ ПОДВІЙНИЙ ГІДРОКСИД Zn/Al-FeCN – СОРБЕНТ ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦІЇ І КОНЦЕНТРУВАННЯ ^{137}Cs З ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ

5.1. Сорбційне вилучення ^{137}Cs з водних середовищ із використанням шаруватого подвійного гідроксиду Zn і Al, інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іонами

Для ^{137}Cs характерна висока міграційна здатність, зумовлена його знаходженням у навколишньому середовищі переважно у вигляді водорозчинних катіонних форм. Це ускладнює вилучення радіонуклідів цезію із водних об'єктів. З метою дезактивації радіоактивно забруднених вод переважно використовують екстракцію, хімічне осадження, коагуляцію, іонний обмін, сорбційні, електрохімічні та мембранні методи [53]. Сорбція, особливо специфічна (селективна), є досить поширеним і економічно більш вигідним методом очистки порівняно з іншими фізико-хімічними методами, які вимагають додаткових витрат і реагентів, що обмежує їхнє масштабне застосування.

Для очистки радіоактивно забруднених вод від ^{137}Cs у якості сорбційних матеріалів використовують природні мінерали, як дешеву сировину, наприклад, алюмосилікати – клиноптилоліт, монтморилоніт, глауконіт та ін. [242]. При цьому ступінь очистки водного середовища досягає значень 44,9 – 49,2 %. Сорбція природними мінералами не завжди дозволяє досягати необхідного рівня очищення у зв'язку із конкуруючим впливом іонів натрію і калію, що знижує її ефективність, а також призводить до утворення значної кількості шламів, які потребують подальшої переробки, наприклад, за керамічною або склокерамічною технологією [243].

Відомо [153], що одними із найбільш ефективних і високоселективних сорбентів для вилучення радіонуклідів цезію із водних розчинів є нерозчинні подвійні фероціаніди перехідних металів (Fe, Cu, Co, Ni, Zn та ін.) із загальною формулою $M^I_{2n}M^{II}_{(2-n)}[Fe(CN)_6]$. З-поміж усіх лужних металів цезій характеризується максимальною здатністю до включення у негативно заряджену фероціанідну ґратку, де він локалізується в пустотах і утримується силами електростатичної та дисперсійної взаємодії. На рис. 5.1 представлений структурний фрагмент цезій-метал (II) гексаціаноферату.

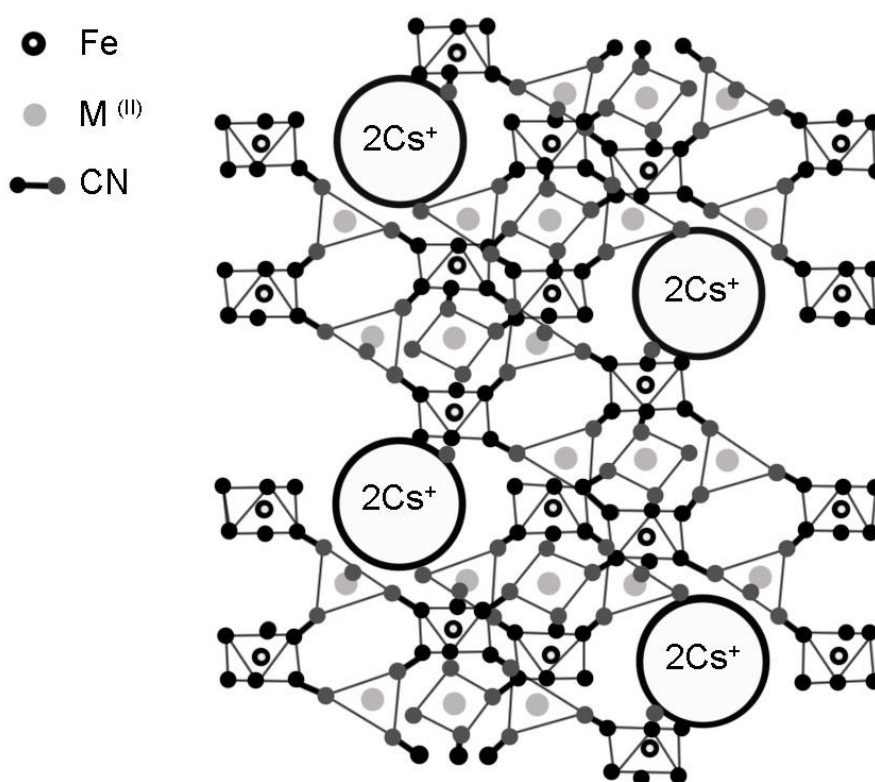
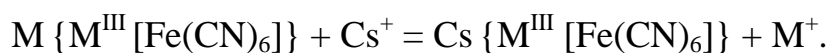
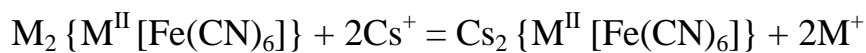
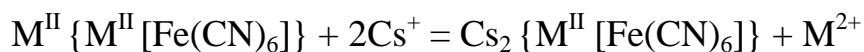


Рис. 5.1. Структурний фрагмент цезій-метал (II) гексаціаноферату (видозмінений рисунок із [244]).

Фероціаніди зв'язують Cs^+ за іонообмінним механізмом, при цьому відбувається витіснення частини катіонів важкого металу з простого фероціаніду, а у випадку змішаних (подвійних) солей – іонів натрію і калію. Варто зазначити, що для нерозчинних гексаціанофератів реакції катіонного обміну протікають у твердій фазі без переходу іонів $[Fe(CN)_6]^{4-}$ у розчин.

Сорбцію цезію фероціанідними осадами можна представити у вигляді таких схематичних рівнянь [153]:



Незважаючи на високу сорбційну здатність нерозчинних гексаціанофератів щодо цезію, їхніми суттєвими недоліками є низька механічна стійкість і здатність до пептизації (колоїдоутворення) у водних розчинах. Для вирішення зазначених проблем створюють композиційні сорбенти шляхом осадження / інтеркаляції фероціанідних мікрочасток на / в твердій матриці. Наприклад, для вилучення радіоцезію як з природних вод, так і технологічних розчинів використовують гранульовані целюлозно-неорганічні сорбенти «АНФЕЖ» і «ФЕЖЕЛ» з активною фероціанідною фазою [158], смолу KNiFC-PAN, яка представляє собою пористі мікрогранули на основі поліакрилонітрилу з іммобілізованими в них мікрокристалами калій-нікель гексаціаноферату [245].

Для очистки водних розчинів від радіонуклідів цезію також використовують спучений перліт, модифікований фероціанідом купруму [161]. При цьому за 6 год сорбційного процесу ступінь очистки води (рН 7,3) складає 60 %, за 10 год. – 80 % і через 24 год. – 95,5 %. Зі збільшенням рН середовища до 9-10 ступінь очистки зростає до 99,8 %. Проте для ефективного сорбційного вилучення цезію вищезазначеним способом доза сорбенту повинна складати 10 г/дм³, що призводить до збільшення кількості шламів водоочищення. Також великі витрати на отримання матриці – спученого перліту (висока температура отримання – 1200 °С) та низька питома вага (< 1 г/дм³) значно обмежують його застосування при дезактивації великих об'ємів радіоактивно забруднених вод.

У якості сорбційних матеріалів досить перспективними є шаруваті подвійні гідроксиди – природні або синтетичні мінерали, що складаються із позитивно заряджених бруситоподібних шарів, між якими розташовані молекули води і здатні до аніонного обміну протиіони (рис. 5.2) [167]. Останнім часом вчені приділяють значну увагу створенню гібридних сорбентів на основі

ШПГ. Так, шаруваті подвійні гідроксиди, функціоналізовані аніонами етилендіамінтетраоцтової кислоти можуть бути використані для вилучення важких металів, а також іонів U(VI) із водних середовищ [246]. Суттєвою перевагою ШПГ, порівняно з іншими шаруватими сорбентами, є лабільність аніонів у міжшаровому просторі, що у свою чергу не приводить до руйнування структури сорбційних матеріалів [167].

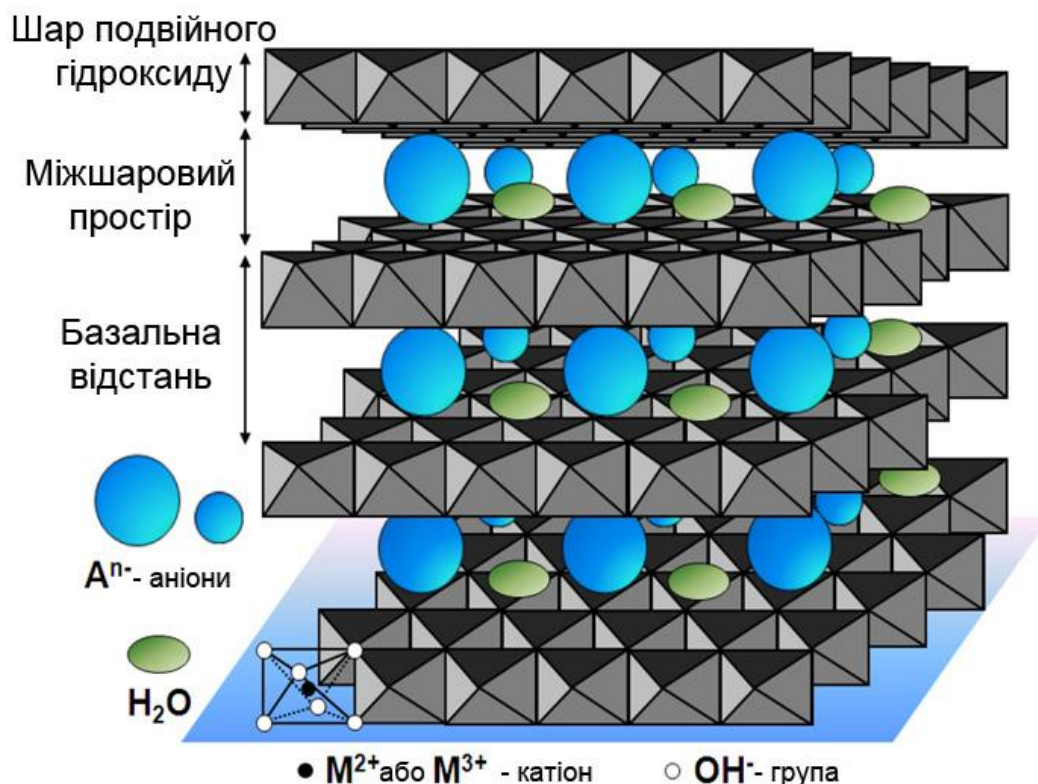


Рис. 5.2. Структурна будова шаруватих подвійних гідроксидів [247].

У даному розділі описано дослідження можливості застосування інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іонами цинк-алюмінієвого ШПГ для сорбційного вилучення радіонуклідів цезію із водних середовищ.

Показано вплив величини рН водного розчину на сорбцію ^{137}Cs зразками цинк-алюмінієвого ШПГ, інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іонами (Zn/Al-FeCN) і карбонат-іонами (Zn/Al- CO_3), тривалість контакту твердої і рідкої фаз складала 1 год. Як видно з рис. 5.3, для зразка Zn/Al-FeCN у кислій і слабкислій області рН вилучення радіоцезію інгібується конкуруючим

впливом H^+ -іонів у водному розчині, тобто чим нижче значення рН і, відповідно, більша концентрація H^+ -іонів, тим менш ефективно сорбується зазначений радіонуклід. Це зумовлено, ймовірно, частковим заміщенням іонів цезію на іони гідрогену в зовнішній сфері гексаціанофератних комплексів та утворенням змішаних (подвійних) солей у міжшаровому просторі Zn/Al-FeCN, що обмежує кількість сорбційних центрів, які беруть участь у зв'язуванні цезію. Максимальні коефіцієнти розподілу ^{137}Cs досягаються в області рН₀ 9-11, що відповідає рН_{рівн.} 7,4-8,1. Варто зазначити, що для гексаціанофератної форми сорбенту спостерігається зміщення значень рН_{рівн.} у слабокислу і лужну області рН, як і для інших представників Zn/Al-ШПГ [248]. Це зумовлено наявністю у складі зазначених ШПГ амфотерних гідроксидів цинку і алюмінію, які і визначають буферні властивості сорбційного матеріалу.

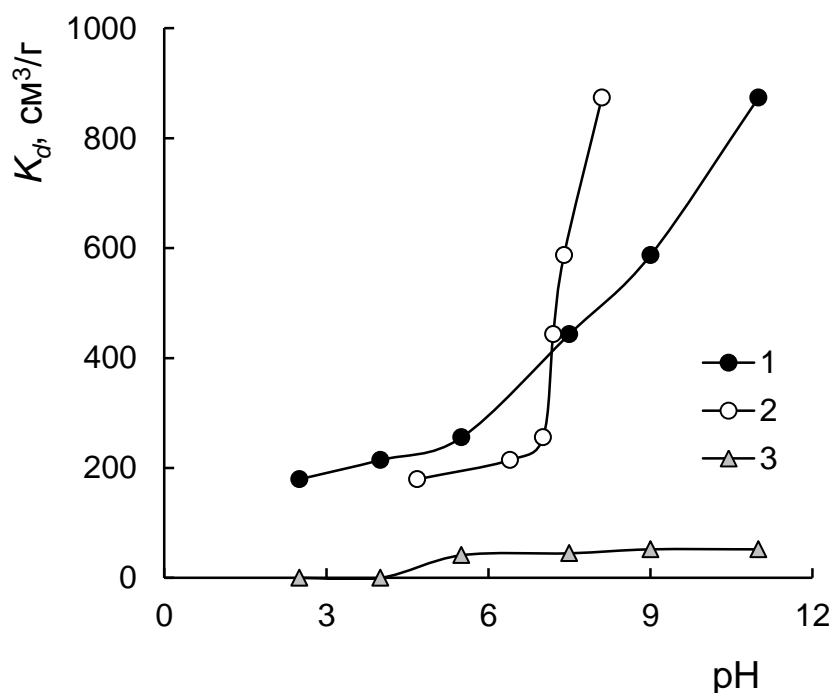


Рис. 5.3. Вплив рН на сорбцію ^{137}Cs ($A_{\text{Cs-137}} = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $V_{\text{р-ну}} = 50$ см³, $m_{\text{сорб.}} = 0,100$ г, $t_{\text{сорб.}} = 1$ год):

- 1 – Zn/Al-FeCN (рН₀)
- 2 – Zn/Al-FeCN (рН_{рівн.})
- 3 – Zn/Al-CO₃ (рН₀).

Для оцінки ефективності вилучення ^{137}Cs із водних розчинів сорбентом Zn/Al-FeCN для порівняння було досліджено сорбцію зазначеного радіонукліду при різних значеннях рН і на Zn/Al- CO_3 . Встановлено (рис. 5.3), що ^{137}Cs слабо сорбується на карбонатній формі ШПГ: K_d цезію мають значення на порядок нижчі, ніж на ШПГ, інтеркальованому гексаціаноферат (II)-іонами, і при рН₀ 5,5-11 складають 41-52 см³/г.

У табл. 5.1 представлено результати впливу тривалості сорбції ^{137}Cs на зразку Zn/Al-FeCN на коефіцієнт розподілу зазначеного радіонукліда. Показано, що через 24 год контакту водного розчину з твердою фазою сорбенту K_d ^{137}Cs досягає значення 3300 см³/г. Зі збільшенням тривалості сорбції радіоцезію на гексаціанофератній формі ШПГ значення K_d зростає і при 144 год. (6 діб) складає 20000 см³/г. Це свідчить про вузький інтервал ефективних розмірів пор сорбенту щодо Cs^+ .

Таблиця 5.1

Вплив тривалості сорбції на коефіцієнти розподілу ^{137}Cs на сорбенті Zn/Al-FeCN (рН₀ 6, $A_{\text{Cs-137}} = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $V_{\text{р-ну}} = 50$ см³, $m_{\text{сорб.}} = 0,100$ г).

Час сорбції, год	рН _{рівн.}	K_d , см ³ /г
0,5	7,2	200
1	7,2	300
2	7,2	600
3	7,1	850
4	7,0	1300
5	7,0	1500
15	6,9	2500
24	6,8	3300
48	6,8	6500
72	6,8	10000
144	6,8	20000

Варто зазначити, що для досягнення рівноваги необхідна тривала сорбція (протягом декількох діб), яка лімітується внутрішньою дифузією, зумовленою фізичними властивостями ШПГ (розмірами міжшарового простору) і відстанню до інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іона, а також витісненням іонами цезію молекул води, які заповнюють фероціанідні канали.

Експериментально було отримано ізотерми сорбції Cs^+ для Zn/Al-FeCN при різній тривалості сорбції (рис. 5.4). Як видно, ізотерма при сорбції протягом 1 год має лінійний характер. Для ізотерми, отриманої при сорбції протягом 144 год, в області низьких концентрацій Cs^+ спостерігається різкий підйом, що вказує на практично повне поглинання іонів цезію поверхнею сорбенту і високу селективність Zn/Al-FeCN щодо Cs^+ . При подальшому збільшенні концентрації Cs^+ відбувається насичення поверхні досліджуваного сорбційного матеріалу. Також проведено обробку зазначеної ізотерми відповідно до рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха (коефіцієнти цих рівнянь представлено в табл. 5.2). Як видно з рис. 5.4, рівняння Ленгмюра задовільно описує експериментальні дані лише в області низьких концентрацій, у той час як рівняння Фрейндліха – у всій області досліджуваних концентрацій. Встановлено, що граничне значення адсорбції іонів цезію, розраховане за рівнянням Ленгмюра, для Zn/Al-FeCN складає 56,18 мг/г.

Сорбція іонів цезію з водних розчинів на Zn/Al-ШПГ, інтеркальованому гексаціаноферат (II)-іонами, може бути зумовлена декількома причинами: зв'язуванням гідроксильними групами, дифузією у міжшаровий простір ШПГ, що є, ймовірно, основним механізмом, який визначає часовий фактор, а також неіонообмінним характером зв'язування Cs^+ з гексаціаноферат (II)-іонами, що пов'язано з особливостями структури останніх. При цьому Cs^+ займає різноманітні кристалографічні позиції в кристалічній ґратці гексаціаноферат (II)-іонів, негативний заряд якої зумовлює можливість цеолітного переміщення в ній лише позитивно заряджених іонів або полярних молекул води [153].

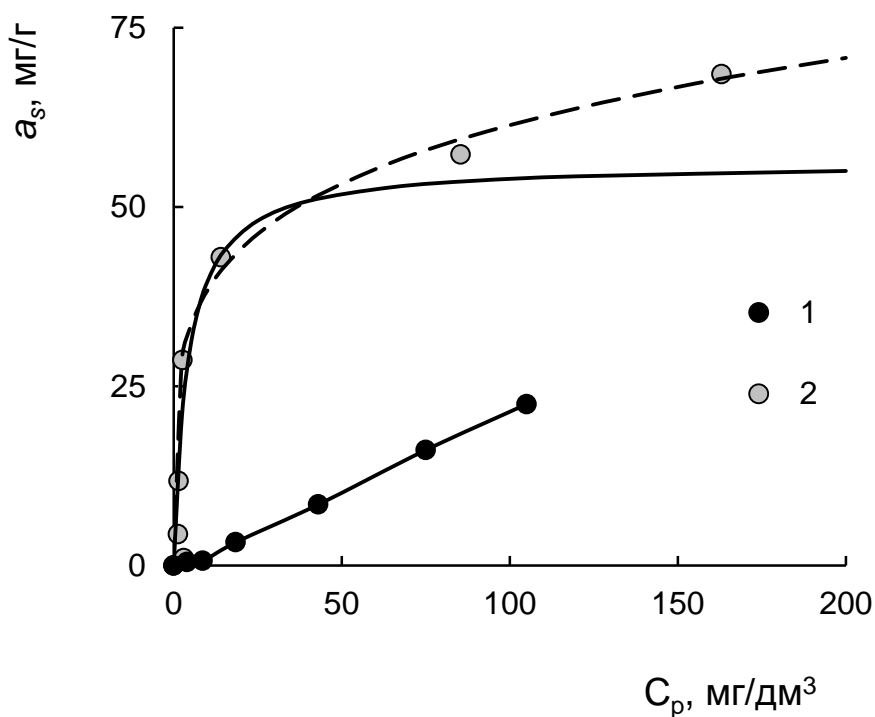


Рис. 5.4. Ізотерми сорбції Cs^+ в водних розчинах на Zn/Al-FeCN. Точки – експериментальні дані; пунктир – ізотерма, отримана за рівнянням Фрейндліха, суцільні лінії – те ж для рівняння Ленгмюра. pH_0 6, $V_{\text{р-ну}} = 50 \text{ см}^3$, $m_{\text{сорб.}} = 0,100 \text{ г}$.

1 – $t_{\text{сорб}}$ 1 год;

2 – $t_{\text{сорб}}$ 144 год.

Таблиця 5.2

Коефіцієнти рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха, що характеризують процеси сорбції Cs^+ на Zn/Al-FeCN

Рівняння Фрейндліха			Рівняння Ленгмюра		
$a_s = b \cdot C_p^{1/n}$			$a_s = \frac{k \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + k \cdot C_p}$		
K	$1/n$	R	k	$a_\infty, \text{ мг/г}$	R
23,76	0,291	0,9956	0,237	56,18	0,9529

Відомо, що Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} є типовими компонентами природних вод, які значною мірою здійснюють конкуруючий вплив на сорбційне вилучення радіонуклідів цезію із водних середовищ [225]. Саме тому для оцінки селективності Zn/Al-FeCN щодо Cs^+ досліджено вплив концентрацій іонів натрію, калію і кальцію на сорбцію іонів цезію з водних розчинів на зазначеному сорбенті (рис. 5.5). Показано, що катіони Na^+ і Ca^{2+} не впливають на сорбцію Cs^+ в широкому діапазоні їхніх концентрацій (до 250 мг/дм^3), а катіони K^+ – до 50 мг/дм^3 . У випадку більш високої концентрації іонів калію ($> 50 \text{ мг/дм}^3$) спостерігається їхній конкуруючий вплив на селективне вилучення іонів цезію з водних середовищ. При концентрації K^+ 100 мг/дм^3 сорбція Cs^+ знижується майже в 1,5 рази, а при 250 мг/дм^3 відбувається практично повне пригнічення сорбції.

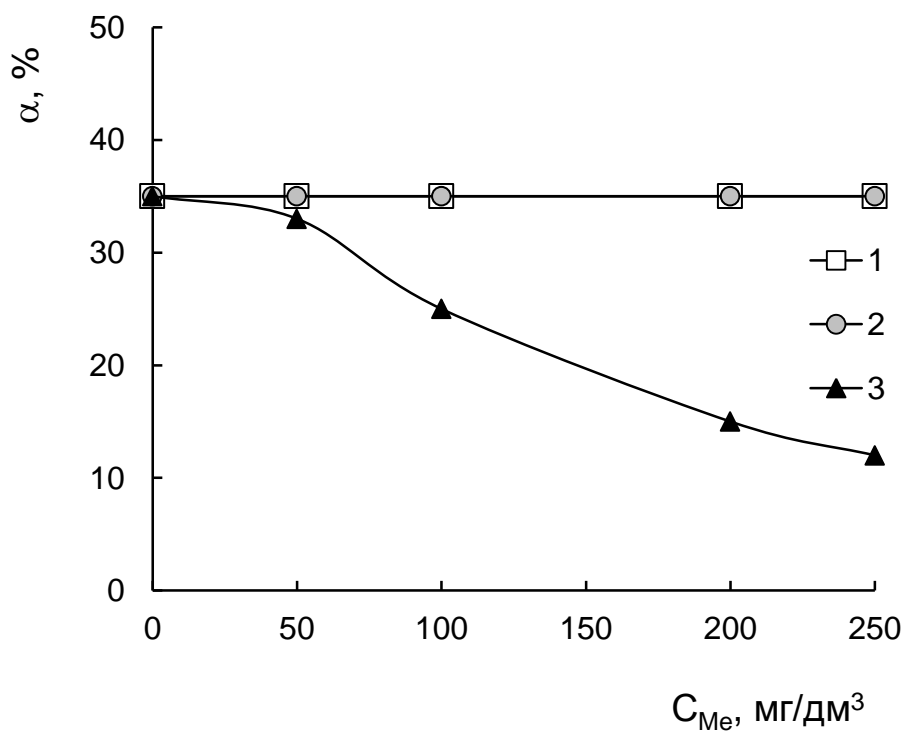


Рис. 5.5. Вплив концентрації конкуруючих іонів на сорбцію Cs^+ .
 $C_0(\text{Cs}^+) = 50 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}_0 = 6$, $V_{\text{р-ну}} = 50 \text{ см}^3$, $m_{\text{сорб.}} = 0,100 \text{ г.}$, $t_{\text{сорб.}} = 1 \text{ год.}$

1 – Na^+ ;

2 – Ca^{2+} ;

3 – K^+ .

Отримані результати узгоджуються із даними селективності гексаціанофератів щодо лужних металів [153], які можна представити у вигляді ряду $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$. Так, з-поміж усіх лужних металів цезій найбільш селективно зв'язується фероціанідними аніонами.

Для оцінки ефективності вилучення радіонуклідів цезію з водних середовищ сорбентом на основі ШПГ, інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іонами, досліджено вплив його дози (рис. 5.6). Встановлено, що при дозі сорбенту $\text{Zn/Al-FeCN} > 2 \text{ г/дм}^3$ і тривалості сорбції 72 год частка сорбованого Cs^+ досягає значення 99,8 %.

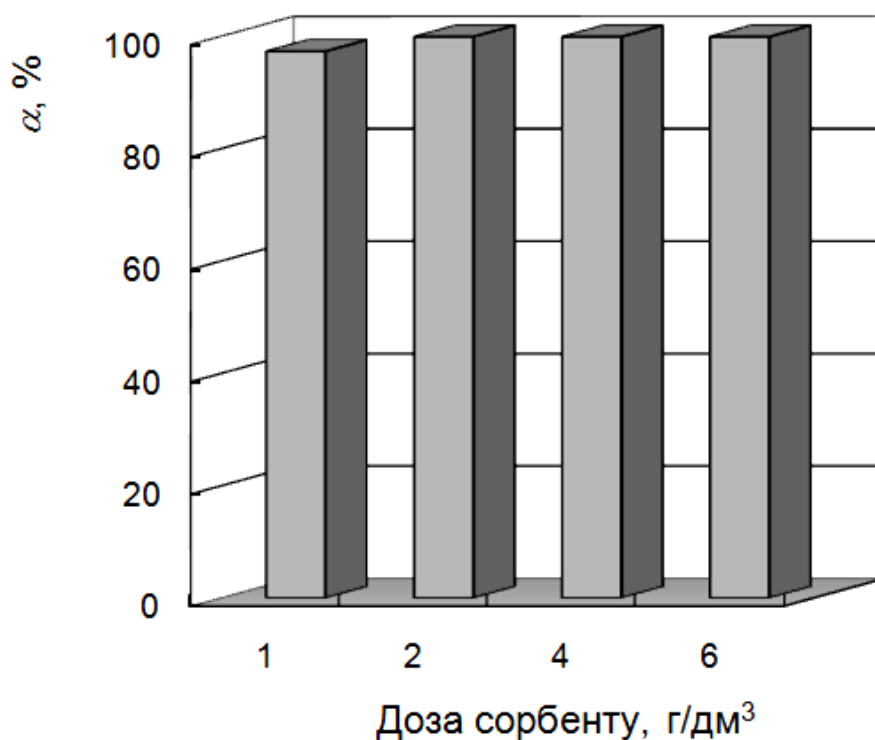


Рис. 5.6. Вплив дози сорбенту Zn/Al-FeCN на сорбцію ^{137}Cs . pH_0 6, $A_{\text{Cs-137}} = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$, $V_{\text{р-ну}} = 50 \text{ см}^3$, $I_{\text{NaCl}} = 0,1$, $t_{\text{сорб}} 72 \text{ год}$.

Таким чином, Zn/Al-ШПГ , інтеркальований гексаціаноферат (II)-іонами, є перспективним високоселективним сорбентом для дезактивації водних середовищ, що не мають жорстких часових обмежень, «Сарпінг-методом» [189]. Метод заснований на тому, що на дні водного об'єкту розміщується шар спеціальної суміші (сорбент – Zn/Al-FeCN , пісок, глинисті мінерали, гравій),

яка поступово селективно вилучає радіоцезій з води і є надійною матрицею для іммобілізації зазначеного радіонукліду до його повного розпаду, а також може бути використана як бар'єр для зворотної міграції радіоактивних речовин з мулу у воду.

5.2. Використання фероціанідного Zn/Al-гідроталькиту для сорбційного концентрування і радіометричного визначення ^{137}Cs

Розробка нових і удосконалення існуючих методів концентрування ^{137}Cs з великих об'ємів води продовжують залишатися актуальним напрямком наукових досліджень, оскільки існуючі спектрометричні і радіометричні методи прямого визначення радіонуклідів на рівні мікроконцентрацій у природних водних об'єктах є дорогими і складними у процесі пробопідготовки [249]. Серед таких для визначення радіоцезію у водних середовищах використовують високочутливі γ -спектрометричні методи аналізу, що передбачають приготування особливо чистих тонкошарових препаратів [250]. Однак на сьогодні γ -спектрометрія не дозволяє визначати вміст радіонуклідів без пробопідготовки безпосередньо у природних водах, враховуючи дуже низький рівень активності останніх [251]. У той же час проблема тривалості та чутливості вимірювання спонукає до пошуку способів концентрування, що дозволяють селективно виділяти радіонукліди для їхнього подальшого аналізу. Вибір методу концентрування ускладнюється низкою особливостей водних об'єктів, серед яких варто виділити сольовий склад, а також присутність супутніх радіонуклідів природного і техногенного походження.

Одним зі способів виділення цезію з природних об'єктів є метод екстракції, який застосовують у більшості випадків для попереднього концентрування зазначеного радіонукліда з різних водних середовищ. Так, у роботі [250] запропоновано проводити екстракцію дипікриламінату або тетрафенілборату цезію нітробензолом. Встановлено, що при використанні у якості комплексоутворювача дипікриламінату магнію визначення цезію є

можливим, якщо його вміст у розчині складає 12-100 мкг, а у випадку тетрафенілборату натрію – 5-50 мкг, при цьому середня відносна похибка складає 2,5 % і 10 %, відповідно. Крім того, запропоновані варіанти екстракційного вилучення цезію не є селективними (визначенню цезію заважають присутні у природних водах іони калію).

Відомі способи концентрування цезію із водних розчинів з використанням екстракційних систем на основі макроциклічних полієфірів (краун-ефірів) різної будови [252-254]. У роботі [255] встановлено, що в процесах екстракції із застосуванням краун-ефірів має місце (в тій чи іншій мірі) конкуруючий вплив макрокомпонентів водного середовища на виділення цезію та інших радіоізоотопів. Незважаючи на це, автори відзначають можливість застосування екстракційних методів у практиці радіохімічного аналізу, але при цьому необхідно враховувати складність і ряд особливостей екстракційних систем.

Для концентрування ^{137}Cs також використовують синтетичні іонообмінники, серед яких виділяють різні модифікації фенолформальдегідних смол, що володіють високою іонообмінною здатністю щодо зазначеного радіонукліда [121]. Проте суттєвим недоліком іонообмінних смол фенольного типу є низька хімічна та радіаційна стійкість, що обмежує їхнє застосування [129].

Традиційним методом концентрування ^{137}Cs із водних розчинів є співосадження з фероціанідом нікелю [250]: у пробу води вносять 0,1 М розчини $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Утворений осад відфільтровують, озолують і розчиняють у 3 М HCl , далі додають розчин NH_4I , кристалічний Na_2SO_3 і розчин SbCl_3 . Відбувається утворення осаду $\text{Cs}_3[\text{Sb}_2\text{I}_9]$, який висушують, переносять на алюмінієву чашку і вимірюють β -активність. Якщо у розчині одночасно присутні радіонукліди ^{137}Cs та ^{90}Sr , найбільш часто використовують метод сумісного співосадження цезію та стронцію з їхнім подальшим розділенням. Для цього у воду крім нікель (II) нітрату і натрій гексаціаноферату (II) додають розчин кальцій хлориду і натрій карбонату.

Переведені в осад карбонати лужноземельних елементів розчиняють у нітратній кислоті, після чого визначають β -активність ^{137}Cs у залишковому осаді. Для відділення ^{137}Cs від супутнього у природних водах ^{90}Sr використовують ще й оксалатний метод осадження стронцію. Співосадження цезію із водних розчинів здійснюють також за допомогою таких неорганічних колекторів, як амонійні солі гетерополікислот. Однак при цьому утворюються мікрокристалічні осади, що ускладнює їхнє використання для селективного концентрування ^{137}Cs [256].

Останнім часом для вилучення ^{137}Cs та інших радіонуклідів із водних розчинів усе частіше застосовують сорбційні методи з використанням переважно неорганічних матеріалів [115]. Особлива увага вчених приділяється створенню модифікованих і композиційних сорбентів на основі фероціанідів лужних і перехідних металів, які є високоселективними щодо цезію [153]. У даній роботі досліджено можливість застосування ШПГ, інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іонами, як селективного сорбенту для концентрування ^{137}Cs з різних водних середовищ. Для цього було вивчено сорбційні властивості Zn/Al-FeCN щодо ^{137}Cs (див. розділ 5.1) та вибрано оптимальні умови сорбції цезію, які дозволяють проводити його подальше радіометричне визначення у природних водах.

Концентрування ^{137}Cs проводили з різних типів вод: модельної питної, водопровідної (м. Київ), поверхневої води р. Десна, а також підземного джерела. Хімічний склад зазначених зразків води представлено в табл. 5.3. Як видно, зразок № 4 (підземна вода) характеризується підвищеним солевмістом – сухий залишок складає 1850 мг/дм^3 і більший ніж для водопровідної (зразок № 2) у 8,8 і поверхневої води (зразок № 3) у 6,7 разів. Також у зразку № 4 переважають іони кальцію порівняно з іонами натрію і калію, концентрація зазначених катіонів складає 332; 13,5; 1,1 мг/дм^3 , відповідно.

Вибір шаруватого подвійного гідроксиду, інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іонами, для концентрування ^{137}Cs зумовлений тим, що зазначений ШПГ забезпечує вибіркочу сорбцію радіоцезію. Проведені нами

дослідження показали, що іони стронцію не сорбуються на Zn/Al-FeCN і не впливають на ступінь вилучення ^{137}Cs з води. Це дозволяє визначати лише активність ^{137}Cs у радіоактивно забруднених водах у присутності радіонуклідів стронцію. Крім того, характерні для природних вод іони кальцію і натрію при їхній концентрації до 250 мг/дм^3 не впливають на величину сорбції іонів цезію (див. рис. 5.5). Проте вже при концентрації $\text{K}^+ > 50 \text{ мг/дм}^3$ спостерігається їхній конкуруючий вплив на селективне вилучення іонів цезію з водних середовищ. Варто зазначити, що у природних водах вміст калію незначний і коливається в межах $3\text{-}8 \text{ мг/дм}^3$ і менше [257]. На рівні таких концентрацій іони калію не впливають на сорбцію цезію на Zn/Al-FeCN. Саме тому зазначений сорбент може бути використаний для концентрування і подальшого радіометричного визначення ^{137}Cs .

Таблиця 5.3

Хімічний склад досліджуваних зразків води

Показник	Зразок води			
	модельна	водопровідна (м. Київ)	р. Десна	підземна
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
pH	7,5	7,4	8,4	7,5
Сухий залишок, мг/дм^3	500	210	278	1850
Жорсткість, мг-екв/дм^3	3,6	3,5	3,3	21,8
Лужність, мг-екв/дм^3	2,4	3,7	4,5	5,5
Ca^{2+} , мг/дм^3	58	52	42	332
Mg^{2+} , мг/дм^3	8	10,8	13,9	62,4
Na^+ , мг/дм^3	85	11,3	12	13,5
K^+ , мг/дм^3	–	3,5	1	1,1
Sr^{2+} , мг/дм^3	–	0,167	0,307	0,090

Достовірність запропонованої методики підтверджується задовільним відтворенням вимірювань паралельних проб досліджуваних зразків води з використанням методу добавок. У табл. 5.4 представлено результати радіометричного визначення ^{137}Cs з різним рівнем активності на фоні модельної питної води, водопровідної води (м. Київ), поверхневої води (р. Десна), а також підземної з високим солевмістом.

Таблиця 5.4

Результати радіометричного визначення ^{137}Cs у зразках модельної та природних вод з використанням методу добавок ($n = 5$; $P = 0,95$)

Вода	Введено	Знайдено	Об'єм проби для концентрування	S_r
	Бк/дм ³		дм ³	
Модельна	0,05	0,06±0,01	5	0,26
	0,2	0,19±0,1	2,5	0,17
	0,5	0,42±0,13	2	0,33
	1,0	0,8±0,42	0,5	0,15
Водопровідна	0,5	0,47±0,06	2	0,23
	1,0	1,1±0,7	0,5	0,21
Підземна	0,5	0,43±0,04	2	0,17
	1,0	1,1±0,3	0,5	0,14
р. Десна	1,0	1,3±0,16	0,5	0,27
	0,05	0,06±0,01	5	0,26

Проведені дослідження сорбційних властивостей Zn/Al-FeCN щодо ^{137}Cs дозволили вибрати оптимальні умови концентрування зазначеного радіонукліду з метою його подальшого радіометричного визначення. Зокрема, рН 6,5-8, доза сорбенту – 1 г/дм³ і тривалість сорбції – 1 год.

Висновки до розділу 5

У результаті проведених досліджень встановлено, що інтеркальований гексаціаноферат (II)-іонами цинк-алюмінієвий шаруватий подвійний гідроксид є високоселективним сорбентом для вилучення радіонуклідів цезію із водних середовищ. Граничне значення адсорбції іонів цезію, розраховане за рівнянням Ленгмюра, для Zn/Al-FeCN складає 56,18 мг/г. Показано, що катіони Na^+ , Ca^{2+} при концентрації до 250 мг/дм³, а іони K^+ при концентрації до 50 мг/дм³ не впливають на величину сорбції іонів цезію.

Висока селективність сорбенту і використання для його синтезу відносно дешевих компонентів – солей цинку і алюмінію дозволяють проводити процес очищення (доочищення) великих об'ємів природних вод «Саррінг-методом», а також концентрувати ¹³⁷Cs з подальшим його радіометричним визначенням. Вибрано оптимальні умови концентрування радіоцезію із використанням фероціанідної форми цинк-алюмінієвого ШПГ – рН 6,5-8, доза сорбенту – 1 г/дм³, тривалість сорбції – 1 год.

РОЗДІЛ 6

ПРИРОДНІ ТА МОДИФІКОВАНІ МІНЕРАЛИ – СОРБЕНТИ
ДЛЯ ДЕЗАКТИВАЦІЇ ВОДНИХ СЕРЕДОВИЩ ВІД ^{90}Sr

6.1. Клиноптилоліт, модифікований Fe_3O_4 , – магнітний сорбент для вилучення ^{90}Sr із водних середовищ

Останнім часом вчені приділяють особливу увагу створенню магнітних сорбентів для очистки радіоактивно забруднених вод (як слабоактивних рідких відходів, так і природних вод, у тому числі питного призначення) [118, 258]. Основною перевагою зазначених сорбційних матеріалів порівняно зі звичайними (немагнітними) є спрощена технологія їхнього відділення від розчину методом магнітної сепарації. Так, для вилучення радіонуклідів з водних середовищ використовують магнітні сорбенти на основі природних і синтетичних цеолітів [142-143, 259], титан (IV) оксиду [260], калій-титан гексаціаноферату [261], гумінових кислот [262], оксидів графену [263], циклодекстринів [264], поліакриламідів [265]. При цьому магнітоактивним компонентом у більшості випадків є магнетит [260-265], рідше – ферум (III) оксид [143], карбонільне залізо або сплав заліза, молібдену і нікелю [259].

На основі селективного щодо стронцію синтетичного калієвого шабазиту синтезовано магнітний сорбент з досить високою магнітною чутливістю, який зберігає сорбційні властивості вихідного цеоліту [115]. У роботі [143] представлено результати сорбційних досліджень по вилученню іонів Sr^{2+} із водних розчинів з використанням нанокompatитного магнітного сорбенту – цеоліт А / Fe_2O_3 . Показано, що з розчину з досить високою вихідною концентрацією Sr^{2+} (0,01 моль-екв/дм³) зазначеним сорбційним матеріалом вилучається 95,2 % іонів стронцію.

Варто зазначити, що при створенні магнітних сорбентів вибір речовини-матриці (основний компонент, зв'язаний з магнітоактивною складовою) визначається не лише параметрами сорбції, а також враховується економічний аспект, особливо коли розглядається можливість застосування сорбційного матеріалу для дезактивації великих об'ємів радіоактивно забруднених вод [258]. У цьому випадку доцільніше використовувати природні сорбційні матеріали (глинисті мінерали, цеоліти, карбонати та інші), які, завдяки наявності великих освоєних родовищ, є відносно недорогими і доступними.

У даній роботі запропоновано сорбент з магнітними властивостями, при створенні якого у якості вихідної речовини-матриці було використано клиноптилоліт (Кл) – один із найбільш поширених природних цеолітів, що характеризується високою сорбційною здатністю щодо катіонних форм важких металів і радіонуклідів, у тому числі і Sr^{2+} [266]. Надання клиноптилоліту магнітних властивостей відкриває можливість застосування його більш високодисперсної (і, відповідно, більш високоефективної) фракції та відділення від розчину (після сорбції) методом магнітної сепарації, що є важливим технологічним рішенням у процесах водоочистки. На рис. 6.1 показано механізм утворення магнітного сорбенту клиноптилоліт / Fe_3O_4 (Кл-Fe).

Вплив pH водного розчину на сорбцію ^{90}Sr . На рис. 6.2 представлено залежності значень K_d ^{90}Sr для зразків природного і модифікованого магнетитом клиноптилоліту від pH вихідного розчину з використанням модельного водного середовища ($I_{\text{NaCl}} = 0,01 \text{ M}$) при тривалості контакту твердої і рідкої фаз ($t_{\text{сорб.}}$) 1 год. Показано, що в кислому і слабкокислому середовищі вилучення радіостронцію як Кл, так і Кл-Fe незначне через конкуруючий вплив іонів H^+ . Це зумовлено взаємодією іонів гідрогену з адсорбційними центрами поверхні цеоліту та оксидними групами магнетиту (для зразка Кл-Fe) з утворенням гідроксильних груп і протонованих груп $\text{Fe}-(\text{OH})^{2+}$, відповідно. Таким чином, відбувається зниження заряду матриці Кл і Кл-Fe, і зменшення сорбційної здатності досліджуваних зразків щодо ^{90}Sr . Максимальні значення K_d радіостронцію досягаються в області pH 6÷9. Варто

зазначити, що для сорбенту Кл-Fe значення K_d дещо нижчі, ніж для Кл. Це зумовлено, ймовірно, частковим блокуванням сорбційних центрів алюмосилікатної матриці у результаті осадження магнетиту на поверхні Кл, що узгоджується з літературними даними для інших цеолітвмісних магнітних сорбентів [143].

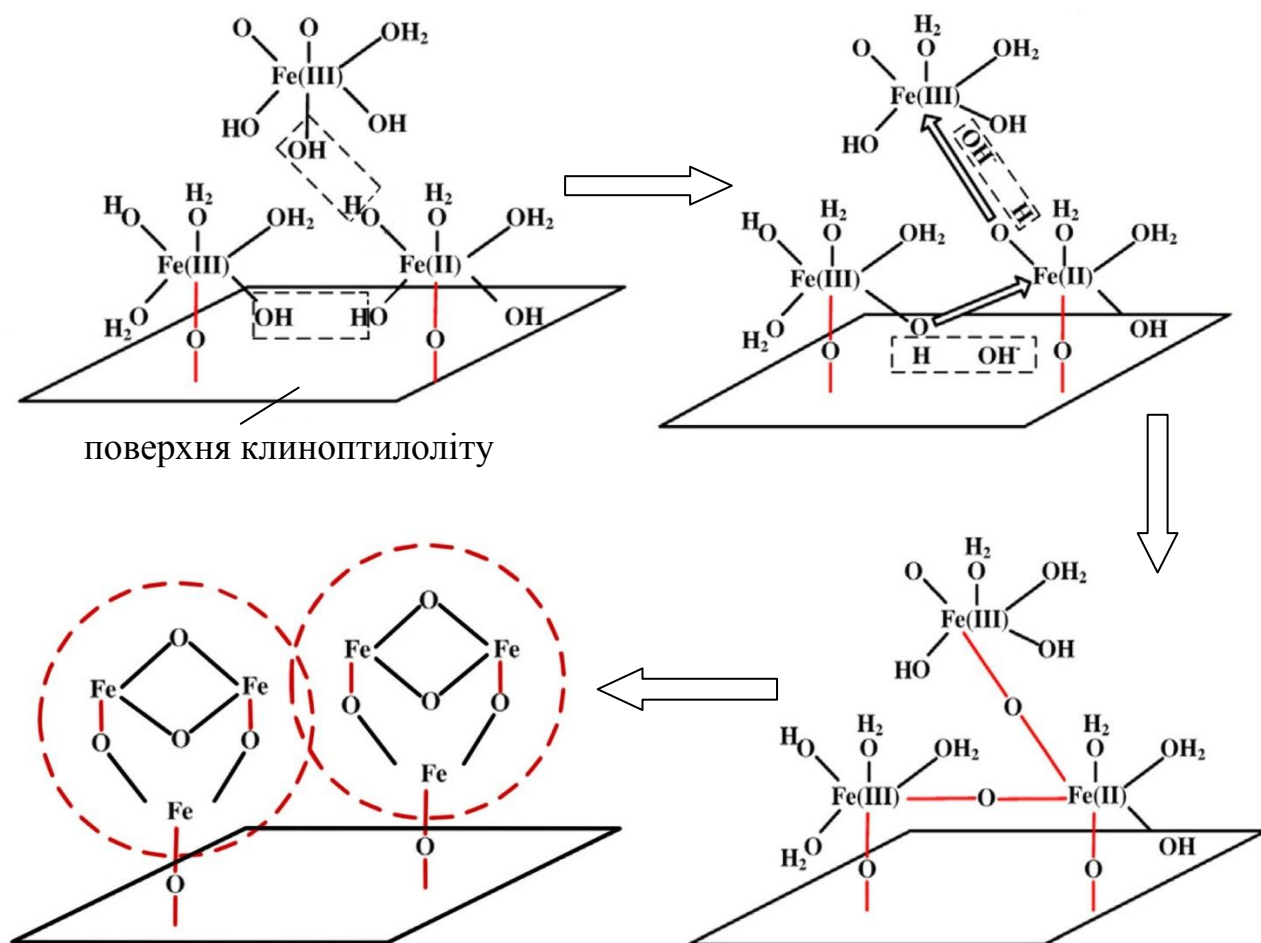


Рис. 6.1. Схема утворення магнітного сорбенту клиноптилоліт / Fe₃O₄ (визмінений рисунок із [263]).

Вплив тривалості сорбції на вилучення ⁹⁰Sr. У табл. 6.1 представлено результати впливу тривалості сорбції на значення K_d ⁹⁰Sr для Кл-Fe. Встановлено, що через 24 год контакту водного розчину ⁹⁰Sr із твердою фазою сорбенту K_d досягає значення 2550 см³/г. Зі збільшенням тривалості контакту сорбція зростає і при 48 год K_d становить 3740 см³/г. Варто зазначити, що для

досягнення рівноваги в системі [клинотилоліт / $\text{Fe}_3\text{O}_4 - {}^{90}\text{Sr}$ – водний розчин] потрібно проводити досить тривалу сорбцію (протягом декількох діб), яка лімітується, ймовірно, внутрішньою дифузією у мікропористій структурі клинотилоліту – пустотах і каналах, утворених 8- і 10-членними тетраедричними кільцями $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$ [267].

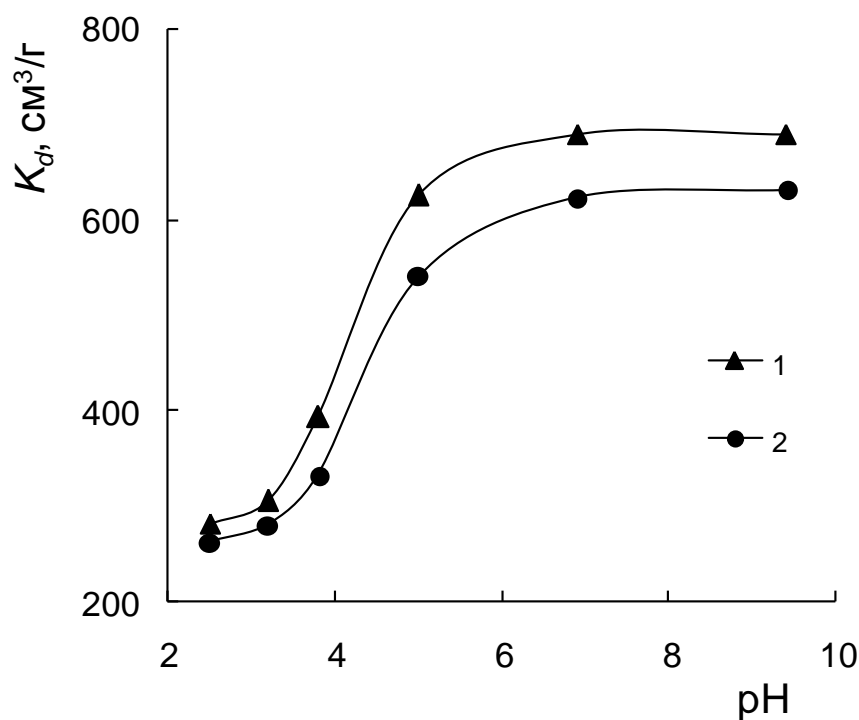


Рис. 6.2. Вплив рН водного розчину на сорбцію ${}^{90}\text{Sr}$ на зразках природного і модифікованого магнетитом клинотилоліту. $A_{\text{Sr-90}} = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $V_{\text{р-ну}} = 50$ см³, $m_{\text{сорб.}} = 0,100$ г, $t_{\text{сорб.}} = 1$ год., $I_{\text{NaCl}} = 0,01$.

1 – клинотилоліт;

2 – клинотилоліт / Fe_3O_4 .

Ізотерми сорбції Sr^{2+} на зразках природного та Fe_3O_4 -модифікованого клинотилоліту. Для оцінки сорбційної здатності Кл і Кл-Fe отримано ізотерми сорбції Sr^{2+} (рис. 6.3) і проведено їхню обробку відповідно до рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха (коефіцієнти цих рівнянь представлено в табл. 6.2). Як видно з рис. 6.3, рівняння Ленгмюра задовільно описує експериментальні дані в області середніх і високих концентрацій. Значення граничної адсорбції іонів стронцію, розраховані за рівнянням Ленгмюра, для Кл і Кл-Fe становлять 19,7

та 17,5 мг/г, відповідно. Рівняння Фрейндліха задовільно описує сорбцію Sr^{2+} у всій області досліджуваних концентрацій.

Таблиця 6.1

Вплив тривалості сорбції на коефіцієнти розподілу ^{90}Sr для зразка
клиноптилоліт / Fe_3O_4 . $\text{pH}_0 = 6$, $A_{\text{Sr-90}} = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³.

Час сорбції, год	$\text{pH}_{\text{рівн.}}$	K_d , см ³ /г
0,5	6,8	416
1	6,9	447
2	6,9	600
3	6,9	690
5	6,8	874
12	6,8	1635
24	6,7	2550
48	6,7	3740

Таблиця 6.2

Коефіцієнти рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха, що характеризують процеси сорбції Sr^{2+} на зразках природного і магнітоактивного клиноптилоліту

Коефіцієнти рівнянь	Сорбент	
	Клиноптилоліт	Клиноптилоліт / Fe_3O_4
Рівняння Ленгмюра		
k	0,045	0,053
a_∞ , мг/г	19,7	17,5
R	0,996	0,999
Рівняння Фрейндліха		
$1/n$	0,307	0,309
b	4,019	3,826
R	0,999	0,992

Відомо [268], що пориста відкрита мікротекстура цеолітів визначає їхні, так звані, «молекулярно-ситові» адсорбційні властивості. У внутрішньокристалічному просторі цеолітів існує система сполучених між собою мікропорожнин, у яких знаходяться обмінні катіони і молекули кристалогідратної («цеолітної») води.

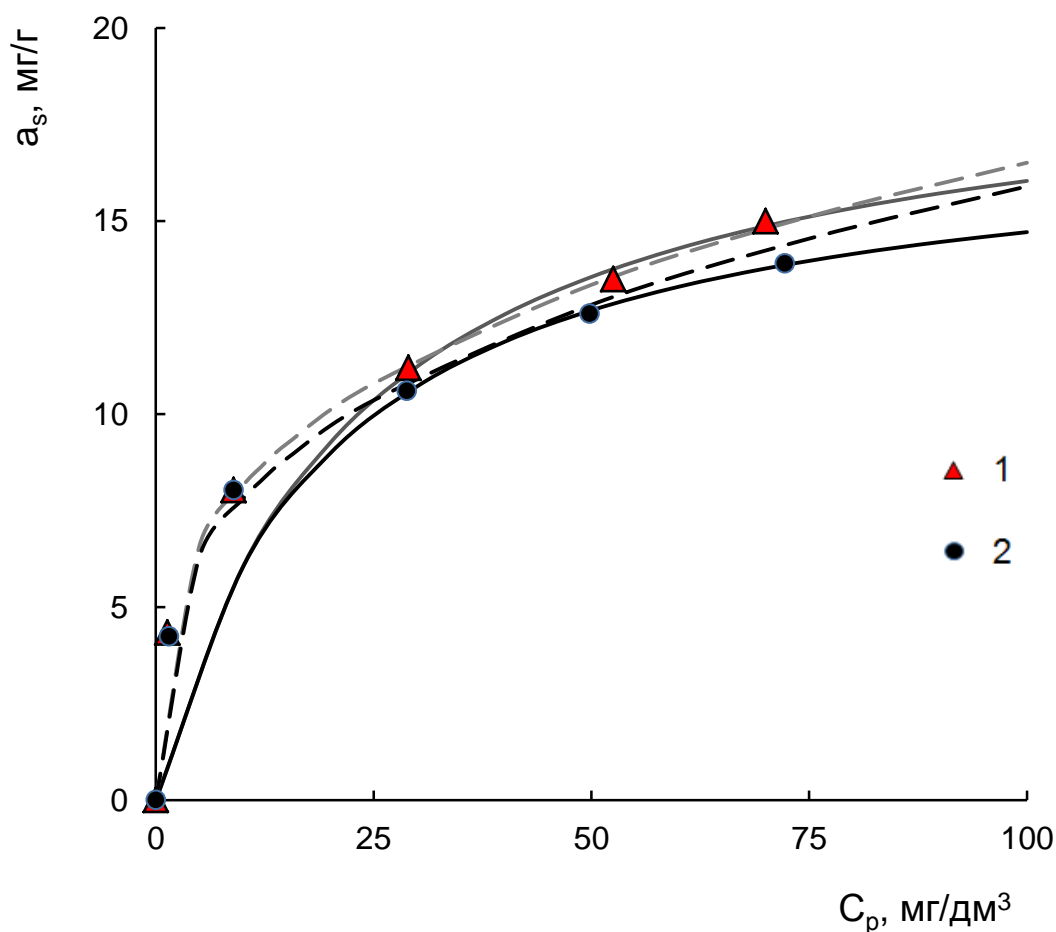


Рис. 6.3. Ізотерми сорбції ^{90}Sr на зразках природного і магнітоактивного клиноптилоліту. Точки – експериментальні дані; пунктир – ізотерми, отримані за рівнянням Фрейндліха, суцільні лінії – те ж для рівняння Ленгмюра. $\text{pH}_0 = 6$, $V_{\text{р-ну}} = 50 \text{ см}^3$, $m_{\text{сорб.}} = 0,100 \text{ г}$, $t_{\text{сорб.}} = 24 \text{ год}$.

1 – клиноптилоліт;

2 – клиноптилоліт / Fe_3O_4 .

Враховуючи вищеописані дані, можна припустити, що основним механізмом сорбції ^{90}Sr із водних розчинів магнітним сорбентом Кл-Fe є, ймовірно, дифузія у внутрішньокристалічний простір каркасної матриці цеоліту, а магнетит, осаджений на поверхні клиноптилоліту, виступає лише у ролі магнітоактивної складової. Підтвердженням цьому є результати експериментальних досліджень сорбції ^{90}Sr з водних розчинів на зразках синтетичного магнетиту. Встановлено, що при тривалості контакту твердої і рідкої фаз 1 год Fe_3O_4 не сорбує іони стронцію з модельного водного середовища ($A_{\text{Sr-90}} = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, pH = 6, $V_{\text{р-ну}} = 50$ см³, $m_{\text{сорб.}} = 0,100$ г).

Таким чином, сорбцію іонів стронцію на Кл-Fe можна представити у вигляді схеми (рис. 6.4), згідно якої найбільш ймовірним є натрієво-стронцієвий обмін, оскільки при синтезі Кл-Fe у якості речовини-матриці використовували Na-форму клиноптилоліту.

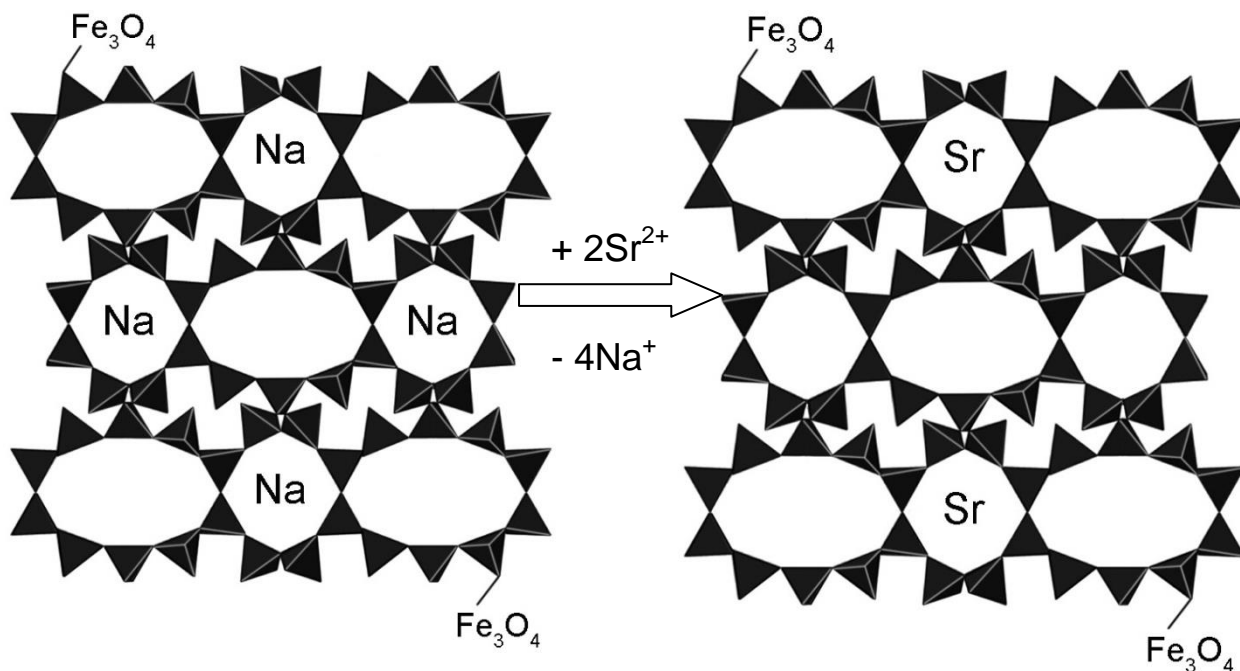


Рис. 6.4. Схема сорбції Sr^{2+} клиноптилолітом, модифікованим магнетитом.

Вплив конкуруючих іонів і дози сорбенту на сорбцію ^{90}Sr . На рис. 6.5 показано залежність частки сорбованого ^{90}Sr на Кл-Fe від концентрації Na^+ , K^+ , Ca^{2+} у водному розчині. Встановлено, що вплив конкуруючих іонів на сорбцію

^{90}Sr зростає в ряду: $\text{Na}^+ \sim \text{K}^+ \ll \text{Ca}^{2+}$. Кальцій, як геохімічний аналог стронцію, істотно впливає на сорбцію ^{90}Sr . Так, вже при концентрації Ca^{2+} 10 мг/дм^3 сорбція радіостронцію знижується майже в 2 рази, а при 50 мг/дм^3 – більше ніж у 3,5 рази. Тому для ефективного вилучення радіонуклідів стронцію з водних середовищ із високим вмістом катіонів кальцію необхідно проводити попереднє пом'якшення води.

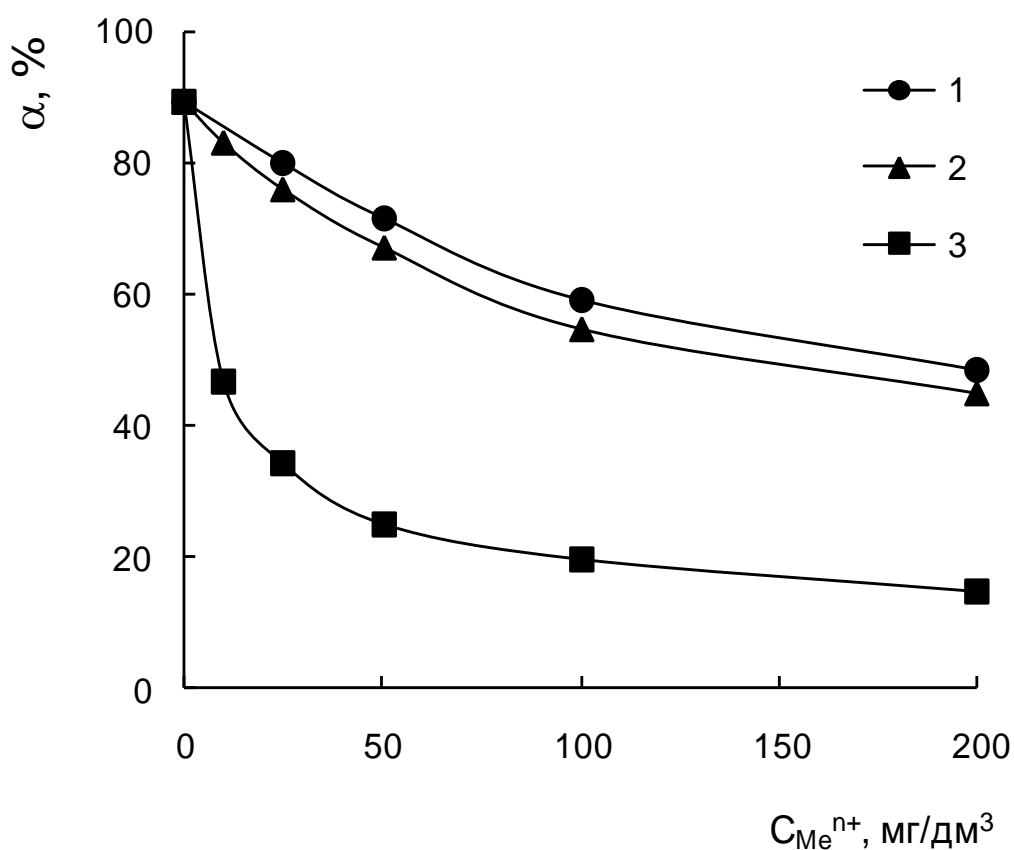


Рис. 6.5. Вплив концентрації конкуруючих іонів на сорбцію ^{90}Sr клиноптилолітом, модифікованим магнетитом. $A_{\text{Sr-90}} = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$, $\text{pH}_0 = 6$, $V_{\text{р-ну}} = 50 \text{ см}^3$, $m_{\text{сорб.}} = 0,100 \text{ г}$, $t_{\text{сорб.}} = 1 \text{ год}$.

1 – Na^+ ;

2 – K^+ ;

3 – Ca^{2+} .

Доза сорбенту також є одним із важливих параметрів, які необхідно враховувати при виборі оптимальних умов сорбції. У табл. 6.3 представлено результати дослідження впливу дози сорбенту на частку сорбованого ^{90}Sr для Кл і Кл-Fe. Як видно, при дозі зазначених сорбентів 5 г/дм^3 і тривалості сорбції 24 год частка сорбованого ^{90}Sr складає 99,8 % як для природного, так і Fe_3O_4 -модифікованого клиноптилоліту.

Таблиця 6.3

Вплив дози сорбенту на частку сорбованого ^{90}Sr .

$$A_{\text{Sr-90}} = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3, \text{pH}_0 = 6, I_{\text{NaCl}} = 0,01, V_{\text{р-ну}} = 50 \text{ см}^3, t_{\text{сорб.}} = 24 \text{ год}$$

Доза сорбенту, г/дм^3	Частка сорбованого ^{90}Sr , %	
	Клиноптилоліт	Клиноптилоліт / Fe_3O_4
1	62,7	61,4
2	85,6	84,7
5	99,8	99,8
10	99,9	99,9

Таким чином, результати досліджень показали, що Кл-Fe є ефективним сорбентом для вилучення ^{90}Sr із водних середовищ при незначному вмісті конкуруючих іонів.

6.2. Тютюнова руда як природний сорбент для вилучення ^{90}Sr із водних середовищ

Для очистки великих об'ємів радіоактивно забруднених природних вод, враховуючи відносно низький рівень активності останніх, доцільним є використання природних сорбентів, зокрема, алюмосилікатів, як з економічної, так і з екологічної точок зору [88]. Зазначені сорбційні матеріали мають відносно велику, як для природної сировини, обмінну ємність, а також

характеризуються достатньо високою радіаційною стійкістю, що і зумовлює їхнє широке застосування при дезактивації радіоактивно забруднених вод.

Існує значна кількість робіт, присвячених дослідженню сорбційних властивостей природних алюмосилікатів, а саме мінералів каолінітової та монтморилонітової груп, гідролюд та цеолітів у контексті очистки радіоактивно забруднених вод [97, 110, 117, 132, 140-142]. Встановлено, що сорбційне вилучення ^{90}Sr із водних середовищ з використанням як шаруватих алюмосилікатів, так і карбонатвмісних мінералів (доломіт, мергелиста глина, трепел, ватерит) є малоефективним [146-146].

Відомо [148, 269], що оксиди і гідроксиди феруму характеризуються підвищеною сорбційною здатністю щодо ^{90}Sr і саме тому їх використовують при створенні композиційних сорбційних матеріалів. Для вилучення радіостронцію із водних розчинів окрім синтетичних можуть бути використані природні сорбенти, що характеризуються підвищеним вмістом феруму, зокрема залізомарганцеві конкреції та ферумвмісні шлами [270-271]. Відносно високим вмістом феруму (25-30 %) також відзначаються тютюнові руди (ТР) Керченського залізорудного басейну. Основними мінералами, які входять до їхнього складу, є гідроферихлорит (утворюється у результаті окиснення та гідратації шамозиту), феримонтморилоніт і гідрогетит. Досить довго вчені вважали, що тютюнові руди мають переважно хлоритовий склад. Однак методом електронної мікроскопії було встановлено, що основним первинним силікатом цих руд є триоктаедричний смектит – феросапоніт [272]. Під час окиснення феросапоніту відбувається перехід частини феруму у нонтроніт або феритизований монтморилоніт, а ферумвмісним хлоритам у складі руд відведена другорядна роль.

У даній роботі було досліджено можливість використання ТР Керченського залізорудного басейну як природного композиційного ферумвмісного матеріалу для вилучення ^{90}Sr із водних середовищ.

Вплив рН водного розчину на сорбцію ^{90}Sr . На рис. 6.6 показано вплив рН на сорбцію радіостронцію ТР. Як видно, максимальні значення K_d досягаються при рН₀ 4÷10, що відповідає рН_{рівн.} (після сорбції) 6÷9. У кислій області рН низькі значення сорбції ^{90}Sr зумовлені конкуруючим впливом H^+ -іонів. У нейтральній області рН відбувається утворення поверхневих комплексів ^{90}Sr за участі амфотерних функціональних груп $\equiv\text{FeOH}^-$ і, в значно меншій мірі, $\equiv\text{MgOH}^-$, $\equiv\text{AlOH}^-$, $\equiv\text{SiOH}^-$. Оскільки до складу ТР входить феримонтморилоніт – мінерал смектитової групи зі значним вмістом іонів феруму в октаедричних пакетах, це дозволяє припускати, що зв'язування ^{90}Sr досліджуваним сорбентом відбувається за такими ж механізмами, що і сорбція шаруватими алюмосилікатами зі структурою типу 2:1.

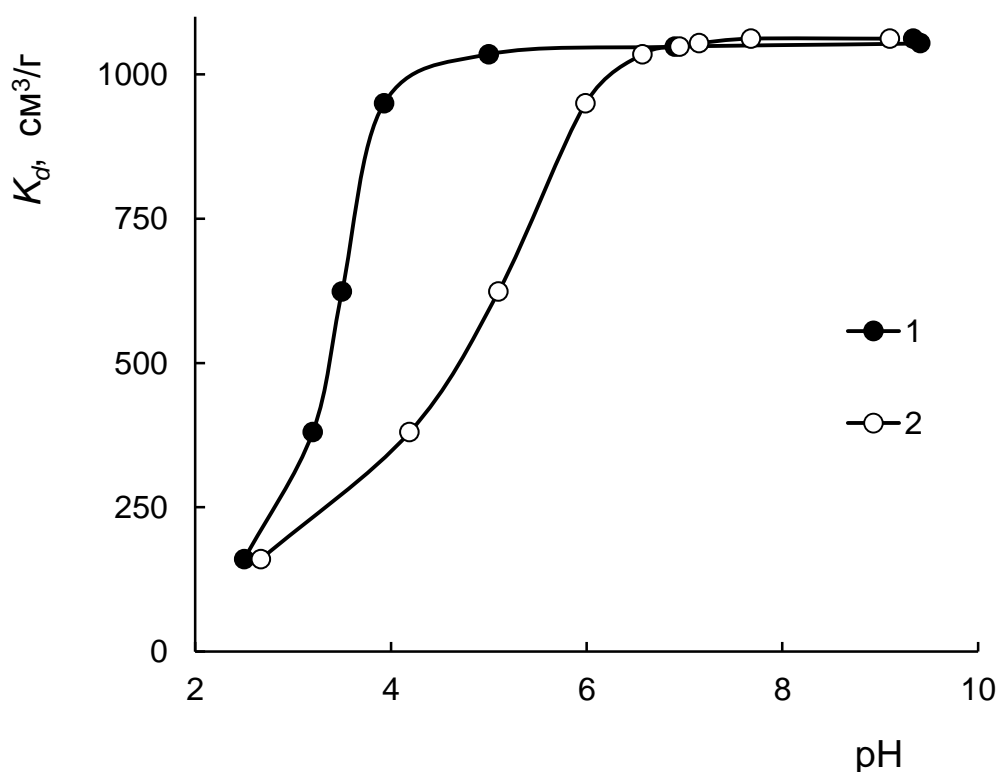


Рис. 6.6. Вплив рН водного розчину на сорбцію ^{90}Sr тютюновою рудою.

$A_{\text{Sr-90}} = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³, $V_{\text{р-ну}} = 50$ см³, $m_{\text{сорб.}} = 0,100$ г, $t_{\text{сорб.}} = 1$ год., $I_{\text{NaCl}} = 0,01$.

1 – рН₀;

2 – рН_{рівн.}

Вплив тривалості сорбції на вилучення ^{90}Sr . Для визначення часу, необхідного для встановлення сорбційної рівноваги в системі «ТР – ^{90}Sr – водний розчин», досліджено вплив тривалості сорбції на зв'язування радіостронцію зазначеним сорбентом. Як видно з рис. 6.7, сорбція різко зростає за перші 15 хв і через 1 год практично досягається сорбційна рівновага. Висока швидкість сорбції ^{90}Sr на початковому етапі зумовлена, ймовірно, значною кількістю доступних активних сорбційних центрів руди.

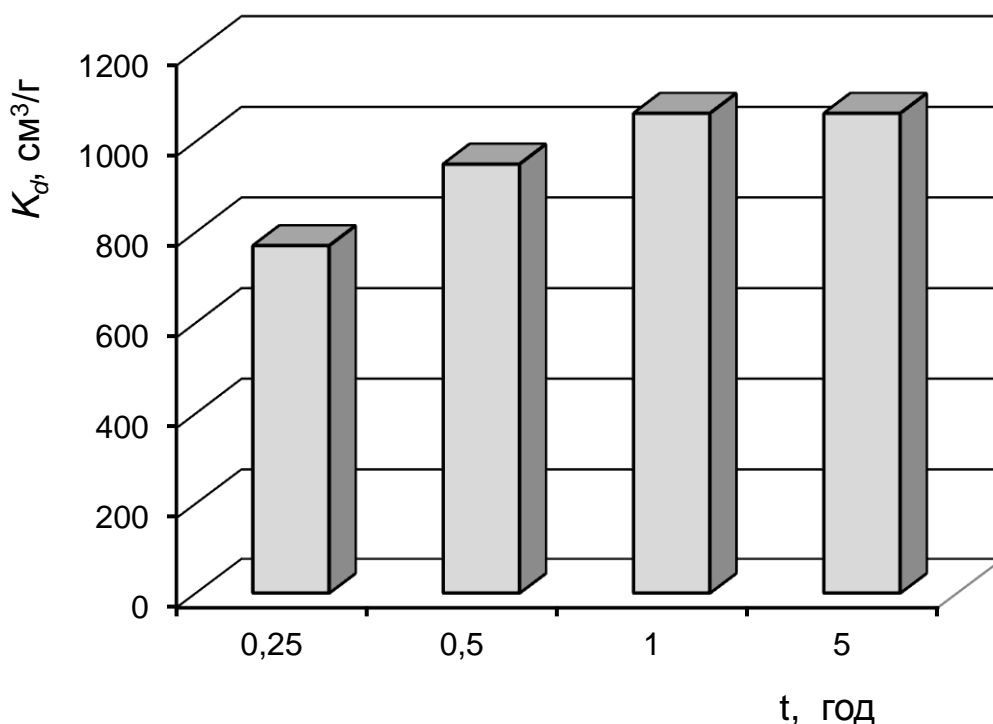


Рис. 6.7. Вплив тривалості сорбції на зв'язування ^{90}Sr тютюновою рудою. $\text{pH}_0 = 6$, $A_{\text{Sr-90}} = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$, $V_{\text{р-ну}} = 50 \text{ см}^3$, $m_{\text{сорб.}} = 0,100 \text{ г}$, $I_{\text{NaCl}} = 0,01$.

Ізотерми сорбції. Для оцінки сорбційної здатності ТР отримано ізотерми сорбції Sr^{2+} (рис. 6.8) і проведено їхню обробку відповідно до рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха (коефіцієнти цих рівнянь представлено в табл. 6.4), які традиційно використовуються для опису адсорбційних систем типу тверда фаза– розчин. Як видно з рис. 6.8, рівняння Ленгмюра задовільно описує експериментальні дані у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій, у той час як рівняння Фрейндліха – лише в області низьких концентрацій. Значення

коефіцієнта $1/n$, який є мірою енергетичної неоднорідності сорбційних центрів поверхні сорбенту, становить 0,605. Це є свідченням того, що поверхня досліджуваного зразка тютюнової руди є досить однорідною. Граничне значення адсорбції іонів стронцію, розраховане за рівнянням Ленгмюра, для ТР становить 18 мг/г.

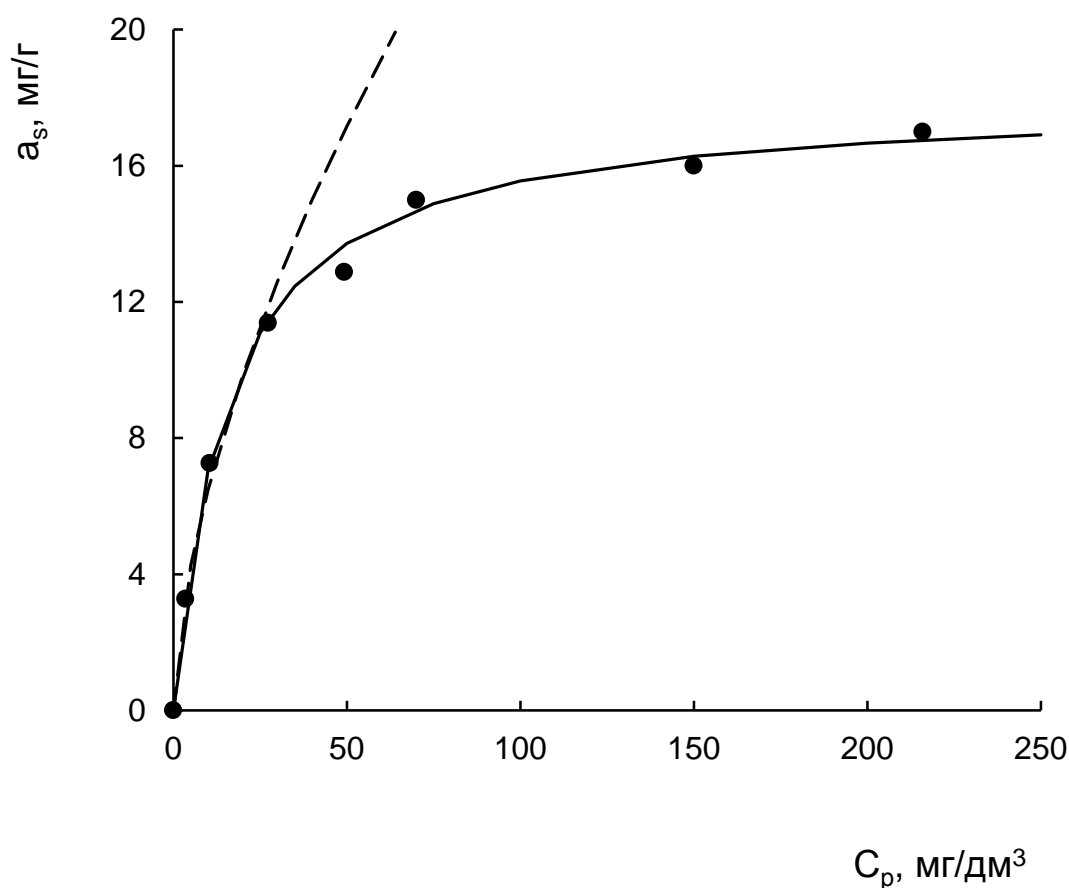


Рис. 6.8. Ізотерми сорбції Sr^{2+} тютюновою рудою. Точки – експериментальні дані; пунктирна лінія – ізотерма, отримана за рівнянням Фрейндліха, суцільна лінія – те ж для рівняння Ленгмюра. $pH_0 = 6$, $V_{p-ну} = 50 \text{ см}^3$, $m_{сорб.} = 0,100 \text{ г}$, $t_{сорб} = 1 \text{ год}$, $I_{NaCl} = 0,01$.

Вплив конкуруючих іонів на сорбцію ^{90}Sr . На рис. 6.9 показано залежність частки сорбованого ^{90}Sr ТР від концентрації іонів натрію, калію та кальцію (типові компоненти природних вод) у водному розчині. Встановлено, що вплив конкуруючих іонів на сорбцію ^{90}Sr зростає в ряду: $Na^+ \leq K^+ \ll Ca^{2+}$.

Як видно з рис. 6.9, іони натрію та калію незначною мірою впливають на сорбцію ^{90}Sr у широкому діапазоні їхніх концентрацій (до 200 мг/дм^3). Особливий інтерес у контексті розподілу радіонуклідів між водною фазою і донними відкладами у високомінералізованих природних водах можуть представляти результати дослідження впливу підвищеного вмісту іонів натрію на сорбцію ^{90}Sr : при їхній концентрації 1000 мг/дм^3 частка сорбованого ^{90}Sr складає $41,2 \%$. Саме тому, враховуючи високий вміст катіонів натрію, наприклад, у морській воді (до 10 г/дм^3), основна частка радіонуклідів у ній буде представлена переважно розчинними формами.

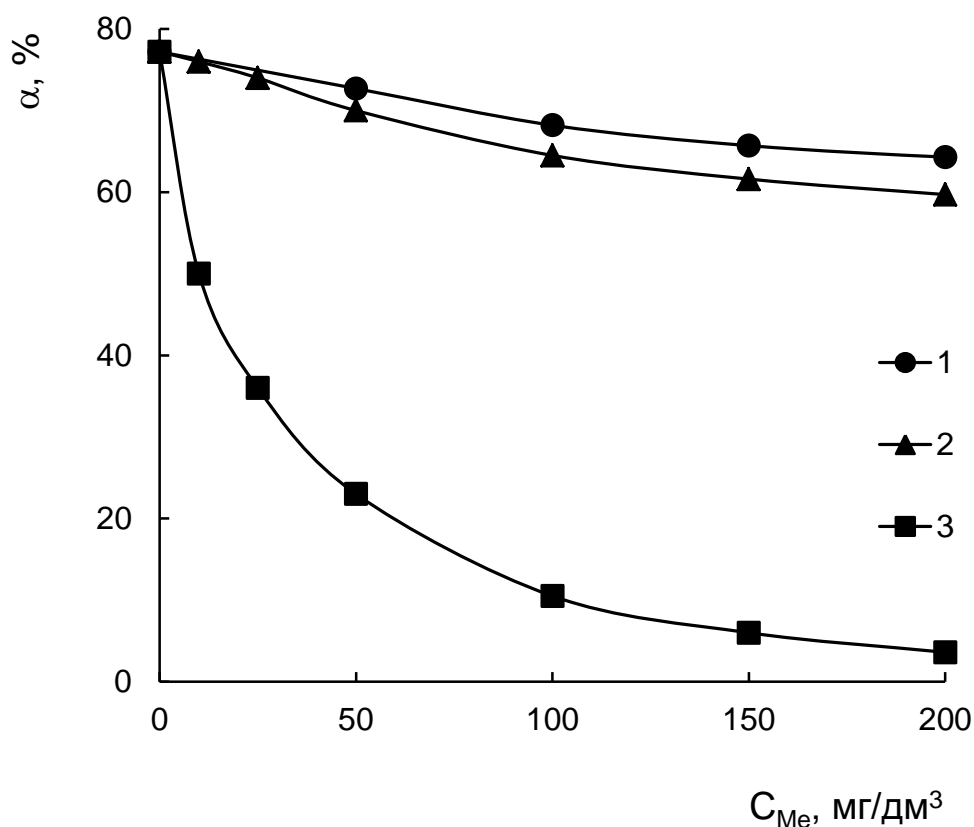


Рис. 6.9. Вплив концентрації конкуруючих іонів на сорбцію ^{90}Sr тютюновою рудою. $A_{\text{Sr-90}} = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$, $\text{pH}_0 = 6$, $V_{\text{р-ну}} = 50 \text{ см}^3$, $m_{\text{сорб.}} = 0,100 \text{ г}$, $t_{\text{сорб.}} = 1 \text{ год}$.

- 1 – Na^+ ;
- 2 – K^+ ;
- 3 – Ca^{2+} .

Кальцій, як геохімічний аналог стронцію, суттєво впливає на сорбційне вилучення ^{90}Sr із водних середовищ. Так, вже при концентрації Ca^{2+} 10 мг/дм³ частка сорбованого радіостронцію зменшується у 1,5 рази, а при 50 і 100 мг/дм³ – у 3,3 і 7,3 рази, відповідно. В умовах більш високої концентрації катіонів кальцію сорбція ^{90}Sr практично не відбувається (частка сорбованого радіостронцію при 200 мг/дм³ Ca^{2+} складає 3,6 %). Саме тому для ефективного вилучення стронцію із водних середовищ із високим вмістом катіонів кальцію необхідно проводити попереднє пом'якшення води.

Таблиця 6.4

Коефіцієнти рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха, що характеризують процеси сорбції Sr^{2+} тютюновою рудою

Коефіцієнти рівнянь	Тютюнова руда
Рівняння Ленгмюра	
k	0,065
a_{∞} , мг/г	18,0
R	0,998
Рівняння Фрейндліха	
$1/n$	0,605
b	1,611
R	0,987

Вплив дози сорбенту на сорбцію ^{90}Sr . Для комплексної оцінки ефективності використання ТР у процесах очистки вод від ^{90}Sr сорбційним методом було проведено дослідження з різними дозами сорбенту на пробах води з різним макрокомпонентним складом: модельній з $I_{\text{NaCl}} = 0,01$, водопровідній (м. Київ) та морській, хімічний склад яких представлено у табл. 3.5, 5.3. У проби води додатково вводили $5 \cdot 10^3$ Бк/дм³ ^{90}Sr . Сорбцію ^{90}Sr з водопровідної і морської води проводили при $\text{pH}_0 = 5$. Після сорбції значення $\text{pH}_{\text{рівн}}$ суттєво підвищилися і зі збільшенням дози сорбенту змінювалися в

діапазоні 7,1-7,4 (для модельної води $pH_0 = 6$, $pH_{рівн} 6,7-6,9$). Як видно з рис. 6.10, максимальна частка сорбованого стронцію з водопровідної води досягається при дозі ТР 20 $г/дм^3$ і складає $\approx 75\%$.

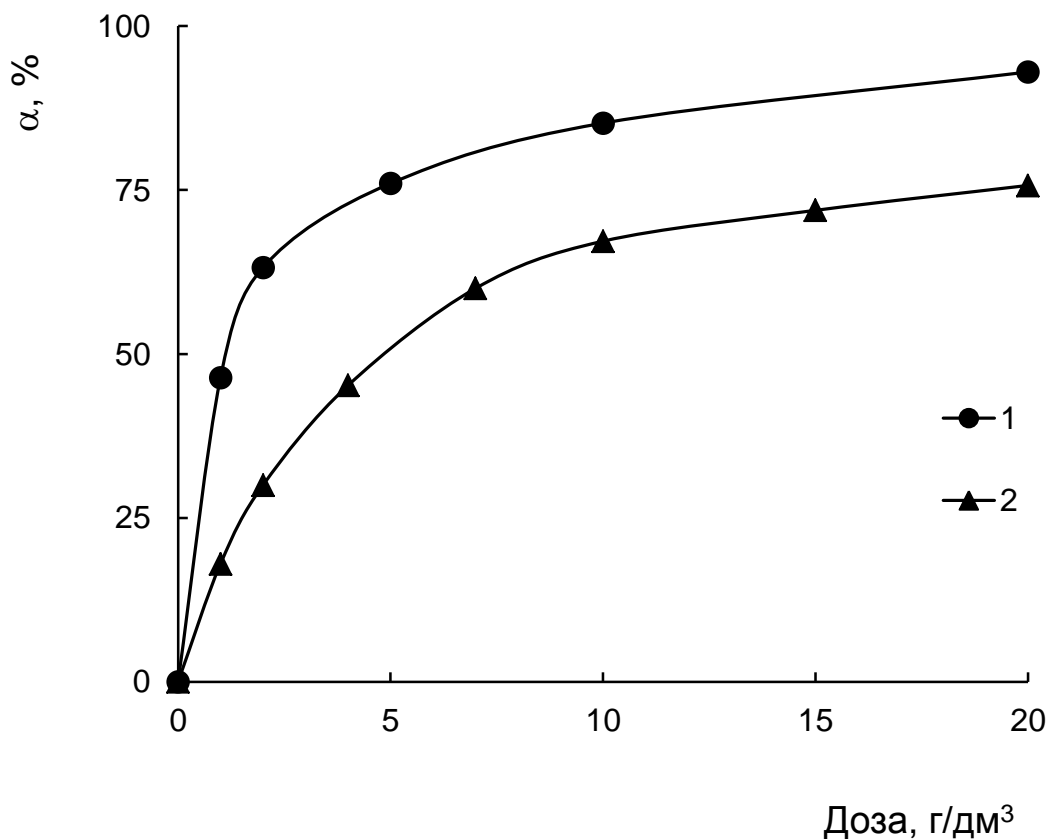


Рис. 6.10. Вплив дози тютюнової руди на сорбцію ^{90}Sr . $A_{Sr-90} = 5 \cdot 10^3$ Бк/ $дм^3$, $V_{р-ну} = 50$ $см^3$, $m_{сорб.} = 0,100$ г, $t_{сорб.} = 1$ год.

1 — модельна вода;

2 — водопровідна вода.

Для модельної води таке ж значення α спостерігається вже при дозі ТР 5 $г/дм^3$, що зумовлено відсутністю катіонів Ca^{2+} у водному розчині, а при дозі 20 $г/дм^3$ ефективність вилучення ^{90}Sr становить понад 90%. Сорбція ^{90}Sr з морської води у діапазоні досліджуваних доз сорбенту практично повністю пригнічена через високий солевміст (~ 20 $г/дм^3$).

Висновки до розділу 6

Досліджено сорбцію ^{90}Sr з водних середовищ із використанням природного та модифікованого магнетитом клиноптилоліту Сокирницького родовища, а також тютюнової руди Керченського залізорудного басейну.

Встановлено вплив рН водного розчину, тривалості сорбції, концентрації конкуруючих іонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} та дози сорбенту на вилучення радіостронцію. Показано, що найбільш ефективно ^{90}Sr сорбується в області рН 6-9. Досліджені сорбційні матеріали мають достатньо високу обмінну ємність як для природної сировини: значення граничної адсорбції Sr^{2+} , розраховане за рівнянням Ленгмюра, для природного та модифікованого Fe_3O_4 клиноптилоліту складає 19,7 та 17,5 мг/г, відповідно, а для тютюнової руди – 18,0 мг/г. Надання клиноптилоліту магнітних властивостей є важливим технологічним рішенням у процесах водоочистки, що полягає у можливості вилучення відпрацьованого сорбційного матеріалу з водних розчинів методом магнітної сепарації.

Показано, що ефективність сорбційного вилучення ^{90}Sr досліджуваними природними та модифікованими мінералами значною мірою залежить від макрокомпонентного складу водного середовища. В умовах підвищеного вмісту іонів натрію та кальцію у радіоактивно забруднених водах спостерігається значний конкуруючий вплив зазначених катіонів на сорбцію ^{90}Sr . Саме тому пошук селективних сорбентів для вилучення радіостронцію із великих об'ємів природних вод із підвищеним солевмістом залишається актуальним.

ВИСНОВКИ

У результаті дослідження сорбційної взаємодії в системі «радіонуклід (^{137}Cs , ^{90}Sr) – глинистий мінерал (природний або модифікований)» встановлено, що визначальну роль у зв'язуванні ^{137}Cs та ^{90}Sr відіграють не лише природа матриці шаруватих алюмосилікатів, але й осаджені на їхній поверхні гумінові кислоти та гідроксиди Fe(III).

1. Встановлено, що осаджені на поверхні монтморилоніту гумінові кислоти та гідроксиди Fe(III) підвищують іммобілізацію ^{137}Cs та ^{90}Sr у широкому діапазоні рН. В області рН 4-8 сорбція зазначених радіонуклідів зростає в ряду: монтморилоніт < монтморилоніт - ГК < монтморилоніт - Fe.
2. Показано значний вплив на сорбцію цезію цитратних та оксалатних солей амонію, які існують у природних об'єктах як продукти життєдіяльності мікроорганізмів і підсилюють рухливість цезію у довкіллі.
3. Вибрано оптимальні умови реагентного вилучення цезію, сорбованого на поверхні зразків монтморилоніту, модифікованого гуміновими кислотами та гідроксидами Fe(III). Визначено, що розчини амонійних солей за своєю десорбуючою здатністю щодо цезію можна розташувати в ряд:
 $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit} \leq (\text{NH}_4)_2\text{Ox} < (\text{NH}_4)_2\text{HCit}$.
4. За результатами дослідження сорбційно-десорбційної поведінки ^{137}Cs та ^{90}Sr в залежності від рН і макрокомпонентного складу водного середовища, природи та ступеню модифікування поверхні глинистих мінералів науково обґрунтовано вибір сорбентів та вилуговуючих реагентів для дезактивації радіоактивно забруднених об'єктів довкілля.
5. Синтезовано новий високоефективний сорбент – фероціанідна форма цинк-алюмінієвого шаруватого подвійного гідроксиду, для вилучення ^{137}Cs із водних середовищ. Встановлено, що завдяки високій селективності сорбенту

щодо ^{137}Cs доцільно проводити дезактивацію великих об'ємів природних вод «Сарпінг-методом», а також концентрування зазначеного радіонукліду для його подальшого радіометричного визначення.

6. Показано можливість використання природних та модифікованих мінералів для вилучення ^{90}Sr із водних середовищ, визначено оптимальні умови проведення сорбції. Встановлено негативний вплив іонів натрію та кальцію в умовах їхнього підвищеного вмісту у розчині на ефективність очистки радіоактивно забруднених вод.
7. Визначено, що у результаті модифікування клиноптилоліту магнетитом стає можливим, по-перше, застосування більш високодисперсної (і, відповідно, більш високоефективної) фракції сорбенту і, по-друге, видалення відпрацьованого сорбційного матеріалу з розчину методом магнітної сепарації, що є важливим технологічним рішенням у процесах водоочистки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Алексахин Р.М. Крупные радиационные аварии: последствия и защитные меры / Р.М. Алексахин, Л.А. Булдаков, В.А. Губанов, Л.А. Ильин. – М.: ИздАТ, 2001. – 752 с.
2. Ключников А.А. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними / А.А. Ключников, Э.М. Пазухин, Ю.М. Шигера, В.Ю. Шигера. – К.: Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2005. – 487 с.
3. Scott B.R. Radiation Toxicology, Ionizing and Nonionizing. – In: Reference Module in Biomedical Sciences, from Encyclopedia of Toxicology (Third Edition) / Ed. by P. Wexler. – New York, London, Boston: Academic Press, 2014. – P. 29-43.
4. Александров А.В. Радиоизотопные исследования для защиты подземных вод от загрязнений / А.В Александров, А.М. Колбасов. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 96 с.
5. Старик И.Е. Основы радиохимии / И.Е. Старик. – Л.: Наука, 1969. – 647 с.
6. Audi G. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties / G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot, A.H. Wapstra // Nuclear Physics A. – 2003. – Vol. 729. – P. 3-128.
7. Носов А.В. Моделирование миграции в поверхностных водах / А.В. Носов, А.Л. Крылов, В.П. Киселев, С.В. Казаков. – М.: Наука, 2010. – 253 с.
8. Горев Л.М. Радиоактивність природних вод / Л.М. Горев, В.І. Пелешенко, В.К. Хільчевський. – К.: Вища школа, 1993. – 174 с.
9. Бахур А.Е. Радиоактивность природных вод: от теории к практике / А.Е. Бахур, В.И. Малышев, Л.И. Мануйлова // Аппаратура и новости радиационных измерений. – 1997. – № 4. – С. 54-59.
10. Sources, effects and risks of ionizing radiation. UNSCEAR 2013 report. Volume I: Scientific Annex A – Levels and effects of radiation exposure due to the

nuclear accident after the 2011 great east-Japan earthquake and tsunami. – New York: United Nations office, 2014. – v + 311 p.

11. Демчук В.В. Джерела радіаційного забруднення довкілля, дози опромінення та їх біологічні наслідки / В.В. Демчук, О.В. Мартинюк, О.В. Федоренко, Л.В. Троян // Довкілля та здоров'я. – 2010. – № 2. – С. 50-57.

12. MacKenzie A.V. Environmental radioactivity: experience from the 20th century – trends and issues for the 21st century // Science of The Total Environment. – 2000. – Vol. 249, No. 1–3. – P. 313-329.

13. Радиогеохимия в зоне влияния Чернобыльской АЭС / Под ред. Э.В. Собоновича. – К.: Наукова думка, 1992. – 146 с.

14. Израэль Ю.А. Чернобыль: Радиоактивное загрязнение природных сред / Ю.А. Израэль, С.М. Вакуловский, Е.Д. Стукин, Ф.Я. Ровинский. – Л.: Гидрометеоиздат, 1990. – 298 с.

15. Дашкевич Т.В. Научно-методические обоснования оценки радиоактивного загрязнения окружающей среды / Т.В. Дашкевич, М.Г. Герменчук // Экологический вестник. – 2012. – № 1. – С. 32-38.

16. Двадцять п'ять років Чорнобильської катастрофи. Безпека майбутнього. Національна доповідь України. – К.: КІМ, 2011. – 380 с.

17. Войцехович О.В. Управление качеством поверхностных вод в зоне влияния аварии на Чернобыльской АЭС / О.В. Войцехович. – К.: Віпол, 2001. – 136 с.

18. Собонович Э.В. Геохимия техногенных радионуклидов / Э.В. Собонович, Г.Н. Бондаренко, Л.В. Кононенко, В.В. Долин, И.В. Садолько. – К.: Наукова думка, 2002. – 333 с.

19. Кузьменко М.І. Техногенні радіонукліди у прісноводних екосистемах / М.І. Кузьменко, Д.І. Гудков, С.І. Кіреєв та ін. – К.: Наукова думка, 2010. – 262 с.

20. Кузьменко М.І. Радіонукліди у водних екосистемах України. Вплив радіонуклідного забруднення на гідробіонти зони відчуження / М.І. Кузьменко, В.Д. Романенко, В.В. Деревець та ін. – К.: Чорнобильінтерінформ, 2001. – 318 с.

21. Onishi Y. Chernobyl – What have we learned? The successes and failures to mitigate water contamination over 20 years / Y. Onishi, O.V. Voitsekhovich, M.J. Zheleznyak. – Dordrecht: Springer Publishers, 2007. – 360 p.

22. Романенко В.Д. Радиоактивное и химическое загрязнение Днепра и его водохранилищ после аварии на Чернобыльской АЭС / В.Д. Романенко, М.И. Кузьменко, Н.Ю. Евтушенко. – К.: Наукова думка, 1992. – 194 с.

23. Шевченко О.Л. Закономірності міграції техногенних радіонуклідів на меліоративних системах чорнобильської зони відчуження за результатами досліджень 1986-2004 рр. / О.Л. Шевченко, О.М. Козицький, І.Ю. Наседкін, Г.П. Рябцева, В.М. Бублясь. – Херсон: Олді-плюс, 2011. – 415 с.

24. Berkovsky V. Internal doses to Ukrainian populations using Dnieper River water / V. Berkovsky, G. Ratia, O.Nasvit // Health physics. – 1996. – Vol. 71. – P. 37-44.

25. Radiological conditions in the Dnieper River basin: assessment by an international expert team and recommendations for an action plan. – Vienna: IAEA, 2006. – 185 p.

26. Экологические последствия аварии на Чернобыльской АЭС и их преодоление: двадцатилетний опыт. Доклад экспертной группы «Экология» Чернобыльского форума. – Вена: МАГАТЕ, 2008. – 180 с.

27. Канивец В.В. Анализ основных тенденций развития радиационной обстановки в Днепровской водной системе после Чернобыльской аварии / В.В. Канивец // Вісник аграрної науки. – 1996. – №4. – С. 40-56.

28. Гірій В.А. Динаміка радіоактивного забруднення вод Дніпровського каскаду / В.А. Гірій, В.О. Закорчевний, О.О. Косовець, Ю.Г. Лебо // Наукові праці УкрНДГМІ. – 2003. – Вип. 252. – С. 123-130.

29. Chernobyl disaster and groundwater / Ed. by V.M. Shestopalov. – Lisse: A.A. Balkema Publisher, 2002. – 289 p.

30. Джепо С.П. Радиационный мониторинг подземных вод / С.П. Джепо, А.С. Скальский, Д.А. Бугай. – В кн.: Радиозэкология водных объектов зоны влияния аварии на Чернобыльской АЭС. – Т. 1. Мониторинг радиоактивного загрязнения природных вод Украины. – К.: Чернобыльинтеринформ, 1997. – С. 152-214.

31. Бондаренко Г.Н. Кинетика формообразования радионуклидов в почвах как ключевой фактор прогнозирования экологического состояния природной среды / Г.Н. Бондаренко, Л.В. Кононенко, И.Л. Колябина. – К.: Наукова думка, 2014. – 204 с.

32. Скалозубов В.И. Анализ причин и последствий аварии на АЭС Фукусима как фактор предотвращения тяжелых аварий в корпусных реакторах / В.И. Скалозубов, А.А. Ключников, В.Н. Ващенко, С.С. Яровой, – Чернобыль: Ин-т проблем безопасности АЭС, 2012. – 279с.

33. Hatamura Y. Learning from the Fukushima nuclear power plant accident / Y Hatamura. – In book: The 2011 Fukushima nuclear power plant accident. How and why it happened. – Tokyo: Woodhead Publishing, 2015. – P. 159-188.

34. Hirano M. Insight from review and analysis of the Fukushima Dai-ichi accident / M. Hirano, T. Yonomoto, M. Ishigaki, N. Watanabe, Yu Maruyama, Y. Sibamoto, T. Watanabe, K. Moriyama // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2012. – Vol. 49, No. 1. – P. 1-17.

35. Katata G. Numerical reconstruction of high dose rate zones due to the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident / G. Katata, H. Terada, H. Nagai, M. Chino // Journal of Environmental Radioactivity. – 2012. – Vol. 111. – P. 2-12.

36. Steinhauser G. Comparison of the Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: A review of the environmental impacts / G. Steinhauser, A. Brandl, Th. E. Johnson // Science of the Total Environment. – 2014. – Vol. 470-471. – P. 800-817.

37. Chino M. Preliminary estimation of release amounts of ^{131}I and ^{137}Cs accidentally discharged from the Fukushima Daiichi nuclear power plant into the atmosphere / M. Chino, H. Nakayama, H. Nagai, H. Terada, G. Katata, H. Yamazawa // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 2011. – Vol. 48, No. 7. – P. 1129-1134.

38. Yasunaria T.J. Cesium-137 deposition and contamination of Japanese soils due to the Fukushima nuclear accident / T.J. Yasunaria, A. Stohlb, R.S. Hayanoc, J.F. Burkhardt, S. Eckhardt, T. Yasunarie // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2011. – Vol. 108, No. 49. – P. 19530-19534.

39. Stohl A. Xenon-133 and caesium-137 releases into the atmosphere from the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant: determination of the source term, atmospheric dispersion, and deposition / A. Stohl, P. Seibert, G. Wotawa, D. Arnold, J.F. Burkhardt, S. Eckhardt, C. Tapia, A. Vargas, T.J. Yasunari // *Atmospheric Chemistry and Physics*. – 2012. – Vol. 12, No. 5. – P. 2313-2343.

40. Povinec P.P. Aerosol radioactivity record in Bratislava/Slovakia following the Fukushima accident – A comparison with global fallout and the Chernobyl accident / P.P. Povinec, I. Sýkora, K. Holý, M. Gera, A. Kováčik, L. Brest'áková // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2012. – Vol. 114. – P. 81-88.

41. Fischer H.W. Preliminary Comparison of Radioisotope Concentration in Sewage Sludge after the Fukushima and Chernobyl Accidents / H.W. Fischer, Y. Yokoob // *Energy Procedia*. – 2014. – Vol. 59. – P. 256-262.

42. Malá H. Particle size distribution of radioactive aerosols after the Fukushima and the Chernobyl accidents / H. Malá, P. Rulík, V. Bečková, J. Mihalík, M. Slezáková // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2013. – Vol. 126. – P. 92-98.

43. Lin W. Radioactivity impacts of the Fukushima Nuclear Accident on the atmosphere / W. Lin, L. Chend, W. Yu, H. Ma, Z. Zeng, J. Lin, S. Zeng // *Atmospheric Environment*. – 2015. – Vol. 102. – P. 311-322.

44. Benamrane Y. Chernobyl and Fukushima nuclear accidents: what has changed in the use of atmospheric dispersion modeling? / Y Benamrane, J.-L. Wybo, P. Armand // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2013. – Vol. 126. – P. 239-252.

45. Иванов В.К. Уроки Чернобыля и Фукусима: прогноз радиологических последствий / В.К. Иванов, В.В. Кащеев, С.Ю. Чекин и др. // *Радиация и риск*. – 2011. – Т.20, №3. – С. 6-15.

46. Chumak V.V. Retrospective dosimetry of populations exposed to reactor accident: Chernobyl example, lesson for Fukushima / V.V. Chumak // *Radiation Measurements*. – 2013. – Vol. 55. – P. 3-11.

47. Evangeliou N. Global and local cancer risks after the Fukushima Nuclear Power Plant accident as seen from Chernobyl: A modeling study for radiocaesium (^{134}Cs & ^{137}Cs) / N. Evangeliou, Y. Balkanski, A. Cozic, A.P. Møller // *Environment International*. – 2014. – Vol. 64. – P. 17-27.

48. Павлоцкая Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах / Ф.И. Павлоцкая – М.: Атомиздат, 1974. – 216 с.

49. Гончарук В.В. Роль хімічних форм радіонуклідів в прогнозуванні їх поведінки в довкіллі / В.В. Гончарук, Г.М Пшинко // *Вісник НАН України*. – 2011. – №10. – С. 3-17.

50. Choppin G. Behavior of radionuclides in the environment / G. Choppin, J.-O. Liljenzin, J. Rydberg, C. Ekberg. – In book: *Radiochemistry and Nuclear Chemistry*. – New York: Academic Press, 2013. – P. 753-788.

51. Рачкова Н.Г. Состояние в почвах естественных радионуклидов урана, радия и тория (обзор) / Н.Г. Рачкова, И.И. Шуктомова, А.И. Таскаев // *Почвоведение*. – 2010 – № 6. – С. 698-705.

52. Пельман А.И. Геохимия ландшафта / А.И. Пельман. – М.: Высшая школа, 1975. – 341 с.

53. Кузнецов Ю.В. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений / Ю.В. Кузнецов, В.Н. Щebetковский, А.Г. Трусов – М.: Атомиздат, 1974. – 360 с.

54. Black E. Determining lateral migration rates of meandering rivers using fallout radionuclides / E. Black, C.E. Renshaw, F.J. Magilligan, J.M. Kaste, W.B. Dade, J.D. Landis // *Geomorphology*. – 2010. – Vol. 123, No. 3-4. – P. 364-369.

55. Kashparov V.A. Soil contamination with ^{90}Sr mobility in the Chernobyl accident / V.A. Kashparov, S.M. Lundin, Yu.V. Khomutinin, S.P. Kaminsky, S.E. Levchuk, V.P. Protsak, A.M. Kadygrib, S.I. Zvarich, V.I. Yoschenko, J. Tschiersch // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2001. – Vol. 56, No. 3. – P. 285-298.

56. Давыдов Ю.П., Вороник Н.И., Шатило Н.Н., Давыдов Д.Ю. О формах нахождения радионуклидов в почвах, загрязненных в результате аварии на Чернобыльской АЭС // *Радиохимия*. – 2002 – Т. 44, № 3. – С. 285-288.

57. Иванов Ю.А. Подвижность радионуклидов выброса ЧАЭС в почвах отчужденных территорий / Ю.А. Иванов, С.Е. Левчук, С.И. Киреев М.Д. Бондарьков, Ю.В. Хомутинин // *Ядерна фізика та енергетика*. – 2011. – Т. 12, № 4. – С. 375-384.

58. Пшинко Г.М. Наукові засади прогнозування поведінки радіонуклідів в довкіллі та дезактивації об'єктів природного середовища: Дис... докт. хім. наук: 21.06.01 / Пшинко Галина Миколаївна. – К., 2010. – 312 с.

59. Štok M. Comparison of two sequential extraction protocols for fractionation of natural radionuclides in soil samples / M. Štok, B. Smodiš // *Radiochimica Acta*. – 2010. – Vol. 98. – P. 221-229.

60. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. – М: МГУ, 1970. – 488 с.

61. Горяченкова Т.А. Формы нахождения искусственных радионуклидов в почвах / Т.А. Горяченкова, И.Е. Казинская, Е.А. Лавринович, А.П. Новиков //

Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: Мат-лы IV Международн. конф. (Томск, 4-8 июня 2013 г.). – Томск: Изд-во ТПУ, 2013. – С. 151-154.

62. Filguerias A.V. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples / A.V. Filguerias, I. Lavilla, C. Bendicho // *Journal of Environmental Monitoring*. – 2002. – Vol. 4. – P. 823-857.

63. Кононова М.М. Органическое вещество почвы / М.М. Кононова. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 315 с.

64. Орлов Д.С. Химия почв / Д.С. Орлов, Л.К. Садникова, Н.И. Суханова. – М.: Высшая школа, 2005. – 558 с.

65. Rajec P. Determination of radionuclides in environmental samples / P. Rajec, L. Mátel, O. Roszkopfová, S. Dulanská, D. Galanda. – In book: *New Techniques for the Detection of Nuclear and Radioactive Agents*. – Dordrecht: Springer, 2009. – P. 273-285.

66. Qiao J. Speciation analysis of ^{129}I , ^{137}Cs , ^{232}Th , ^{238}U , ^{239}Pu and ^{240}Pu in environmental soil and sediment / J. Qiao, V. Hansen, X. Hou, A. Aldahan, G. Possnert // *Applied Radiation and Isotopes*. – 2012. – Vol. 70. – P. 1698-1708.

67. Skipperud L. Sequential extraction as a tool for mobility studies of radionuclides and metals in soils and sediments / L. Skipperud, B. Salbu // *Radiochimica Acta*. – 2015. – Vol. 103, No. 3. – P. 187-197.

68. Алексахин Р.М. Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере: Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы / Р.М. Алексахин, Н.П. Архипов, Р.М. Бархударов и др. – М.: Наука, 1990. – 368 с.

69. Buffle J. Complexation Reactions in Aquatic Systems: An Analytical Approach / J. Buffle – New York: OUP, 1988. – 692 p.

70. Stevenson F.J. Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reaction / F.J. Stevenson. – New York: J. Wiley & Sons, 1994. – xiii + 496 p.

71. Лапин И.А. Роль гумусовых веществ в процессах комплексообразования и миграции металлов в природных водах / И.А. Лапин, В.Н. Красюков // Водные ресурсы. – 1986. – № 1. – С. 134-145.

72. Tipping E. Humic ion-binding model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances // Aquatic Geochemistry. – 1998. – Vol. 4. – P. 3-48.

73. Варшал Г.М. Изучение органических веществ поверхностных вод и их взаимодействия с ионами металлов / Г.М. Варшал, И.Я. Кошечева, И.С. Сироткина // Геохимия. – 1979. – № 4. – С. 598-608.

74. Маляренко В.В. Природа функциональных групп и сорбционное взаимодействие гуминовых веществ в водной среде / В.В. Маляренко // Химия и технология воды. – 1994. – Т. 16, № 6. – С. 592-606.

75. Агапкина Г.И. Содержание и органические формы соединений техногенных радионуклидов в почвенных растворах луговых и болотных экосистем / Г.И. Агапкина, А.И. Щеглов, Ф.А. Тихомиров // Вестник МГУ. Серия Почвоведение. – 2001. – №4. – С. 2-12.

76. Осадча Н.М. Розчинність гумінових кислот у поверхневих водах / Н.М. Осадча // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2010. – Т. 3 (20). – С. 95-102.

77. Hummel W. Complexation of radionuclides with humic substances: the metal concentration effect / W. Hummel, M.A. Glaus, L.R. Van Loon // Radiochimica Acta. – 1999. – Vol. 84. – P. 111-114.

78. Moulin V. Complexation of radionuclides with humic substances / V. Moulin. – In book: Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environment: From Theory to Prctice. – Netherland: Springer, 2005. – P. 155-173.

79. Пшинко Г.Н. Влияние осажденных на поверхности монтмориллонита гидроксидов алюминия и железа на сорбцию U(VI) / Г.Н. Пшинко, А.А. Боголепов, С.А. Кобец, А.А. Косоруков // Радиохимия. – 2009. –Т. 51, № 2. – С. 187-190.

80. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов / Е.Г. Куковский. – К.: Наукова думка, 1966. – 132 с.
81. Градусов Б.П. Минералы со смешанослойной структурой в почвах / Б.П. Градусов. – М.: Наука, 1976. – 128 с.
82. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю.И. Тарасевич. – К.: Наукова думка, 1988. – 248 с.
83. Осипов В.И. Глины и их структурные свойства. Состав, строение и формирование свойств / В.И. Осипов, В.Н. Соколов. – М.: ГЕОС, 2013. – 576 с.
84. Jackson M.L. Clay transformation in soil Genesis during the Quaternary / M.L. Jackson // Soil Science. – 1965. – Vol. 99, No. 1. – P. 15-22.
85. Sposito G. The surface chemistry of soils / G. Sposito. – New York: Oxford University Press, 1984. – 228 p.
86. Stumm W. Chemistry of the Solid-Water Interface / W. Stumm. – New York: J. Wiley & Sons Inc., 1992. – 428 p.
87. Sparks D.L. Soil Physical Chemistry. Second Edition / D.L. Sparks. – Washington: CRC Press, 1999. – 410 p.
88. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Ю.И. Тарасевич. – К.: Наукова думка, 1981. – 208 с.
89. Тарасевич Ю.И. Обращенный ряд избирательности сорбции катионов щелочных металлов на боковых гранях кристаллов слоистых алюмосиликатов / Ю.И. Тарасевич // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1998. – Т. 34, №1. – С. 32-35.
90. Lehto J. Sorption processes of radiocesium in soil and bedrock / J. Lehto // Radiochimica Acta. – 2015. – Vol. 103, No. 3. – P. 213-218.
91. Essington M.E. Soil and Water Chemistry / M.E. Essington. – New York: CRC Press, 2004. – 534 p.
92. Коноплев А.В. Определение характеристик равновесной селективной сорбции радиоцезия почвами и донными отложениями / А.В. Коноплев, И.В. Коноплева // Геохимия. – 1999. – № 2. – С. 207-214.

93. Кононенко Л.В. Кинетика сорбции цезия-137 и стронция-90 глинами / Л.В. Кононенко, И.Л. Колябина, В.И. Маничев, Т.И. Коромысличнко // Мінералогічний журнал. – 2010. – Т. 32, № 3. – С. 89-95.

94. Kornilovich B. Influence of humic substances on the sorption interactions between lanthanide and actinide ions and clay minerals / B. Kornilovich, G. Pshinko, L. Spasenova, I. Kovalchuk // Adsorption Science and Technology – 2000. – Vol. 18, No. 10. – P. 873-880.

95. Боголепов А.А. Вилучення U(VI) та Co(II) з використанням поліетиленіміну та етилендіамінтетраоцтової кислоти з об'єктів навколишнього середовища: Автореф. дис... канд. хім. наук: 21.06.01 / А.А. Боголепов. – К., 2007. – 21 с.

96. Кобець С.О. Вплив природної модифікації глинистих компонентів ґрунтів на сорбційно-десорбційну поведінку U(VI) та Ce(III) у доквіллі: Автореф. дис... канд. хім. наук: 21.06.01 / С.О. Кобець. – К., 2010. – 22 с.

97. Пшинко Г.Н. Влияние осажденных на поверхности монтмориллонита гидроксидов алюминия и железа на сорбцию U(VI) / Г.Н. Пшинко, А.А. Боголепов, С.А. Кобець, А.А. Косоруков // Радиохимия. – 2009. – Т. 51, № 2. – С. 187-190.

98. Радиоактивные вещества. Вредные вещества. Гигиенические нормативы / Под общ. ред. А.В. Москвина. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 1142 с.

99. Williams M. Toxicological Profile for Cesium / M. Williams, D.W. Wohlers, M. Citra, G.L. Diamond, S.G. Swarts. – Atlanta: ATSDRD, 2004. – xxi + 244 p.

100. Беляев И.К., Жорова Е.С., Калистратова В.С., Нисимов П.Г., Парфенова И.М., Тищенко Г.С. Радиоактивный цезий. Сообщение 1. Метаболизм и биологическое действие // Медицинская радиология и радиационная безопасность. – 2012. – Т. 57, № 4. – С. 62-70.

101. Коробова Е.М. Распределение ^{137}Cs по гранулометрическим фракциям в профиле аллювиальных почв поймы р. Ипуть и ее притока р. Булдынка (Брянская область) / Е.М. Коробова, Н.П. Чижикова, В.Г. Линник // Почвоведение. – 2007. – № 4. – С. 404-417.

102. Свиридова Т.С. Миграция цезия в почвах зоны природного и техногенного радиоактивного загрязнения / Т.С. Свиридова // Известия ТГУ. – 2009. – № 1. – С. 259-264

103. Guillén J. Migration of ^{137}Cs , ^{90}Sr , and $^{239+240}\text{Pu}$ in Mediterranean forests: influence of bioavailability and association with organic acids in soil / J. Guillén, A. Baeza, J.A. Corbacho, J.G. Muñoz-Muñoz // Journal of Environmental Radioactivity. – 2015. – Vol. 144. – P. 96-102.

104. Громова В.С. Накопление и распределение ^{137}Cs в склоновых почвах естественных и агроландшафтов / В.С. Громова, В.П. Цвигун // Фундаментальные исследования. – 2005. – № 10. – С. 41-42

105. Takahashi J. Vertical distribution and temporal changes of ^{137}Cs in soil profiles under various land uses after the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident / J. Takahashi, K. Tamura, T. Suda, R. Matsumura, Y. Onda // Journal of Environmental Radioactivity. – 2015. – Vol. 139. – P. 351-361.

106. Полуэктов Н.С. Аналитическая химия стронция / Н.С. Полуэктов, В.Т. Мищенко, Л.И. Кононенко, С.В. Бельтюкова. – М.: Наука, 1978. – 224 с.

107. Василенко И.Я. Стронций радиоактивный / И.Я. Василенко, О.И. Василенко // Энергия: экономика, техника, экология. – 2002. – № 4. – С. 26-32.

108. Москальчук Л.Н. Миграция ^{90}Sr в системе твердая фаза почвы–почвенный раствор–растение и пути ее снижения / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, А.В. Коноплев, Т.Г. Леонтьева // Радиохимия. – 2014. – Т. 56, № 2. – С. 189-192.

109. Санжарова Н.И. Роль химии в реабилитации сельскохозяйственных угодий, подвергшихся радиоактивному загрязнению / Н.И. Санжарова,

А.А. Сысоева, Н.Н. Исамов, Р.М. Алксахин, В.К. Кузнецов, Т.Л. Жигаева // Российский химический журнал. – 2005. – Т. 49, № 3. – С. 26-34.

110. Кобец С.А. Влияние осажденных на поверхности монтмориллонита гидроксидов железа на сорбцию ^{90}Sr / С.А. Кобец, В.Я. Демченко, Г.Н. Пшинко // Ядерні та радіаційні технології. – 2007. – Т. 7, № 3-4. – С. 72-78.

111. Кульский Л.А. Теоретическое обоснование технологии очистки воды / Л.А. Кульский – К.: Наукова думка, 1968. – 127 с.

112. Хоникевич А.А. Очистка радиоактивно-загрязненных вод / А.А. Хоникевич – М.: Атомиздат. – 1974. – 312 с.

113. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды / Л.А. Кульский, И.Т. Гороновский, А.М. Когановский и др. – К.: Наукова думка, 1980. – Т. 2. – 1200 с.

114. Пшинко Г.Н. Очистка гумуссодержащих радиоактивно загрязненных сточных вод / Г.Н. Пшинко, Л.Н. Спасенова, А.Н. Масько // Ядерні та радіаційні технології. – 2006. – Т. 6, № 3-4. – С. 52-60.

115. Мясоедова Г.В. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред / Г.В. Мясоедова, В.А. Никашина // Российский Химический журнал. – 2006. – Т. 50, № 5. – С. 55-62.

116. Милютин В.В. Физико-химические методы извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности: Автореф. дисс... докт. хим. наук: 02.00.14 / В.В. Милютин. – М., 2008. – 50 с.

117. Пшинко Г.Н. Сорбция-десорбция ^{137}Cs и ^{90}Sr в процессах миграции и дезактивации / Г.Н. Пшинко, С.А. Кобец, В.М. Федорова // Ядерна енергетика та докiлля. – 2014. – №1 (3). – С. 26-33.

118. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов / Б.Е. Рябчиков. – М.: ДеЛипринт, 2008. – 516 с.

119. Liu X. Adsorption removal of cesium from drinking waters: A mini review on use of biosorbents and other adsorbents / X. Liu, G.-R. Chen, D.-J. Lee,

T. Kawamoto, H. Tanaka, M.-L. Chen, Yu-K. Luo // *Bioresource Technology*. – 2014. – Vol. 160. – P. 142-149.

120. Милютин В.В. Сорбционно-селективные характеристики неорганических сорбентов и ионообменных смол по отношению к цезию и стронцию / В.В. Милютин, В.М. Гелис, Р.А. Пензин // *Радиохимия*. – 1993. – Т. 35, № 3. – С. 76-82.

121. Воронков А.В. Сорбция цезия и стронция из слабоактивных пресных вод / А.В. Воронков, Н.Д. Бетенеков, С.В. Пранчук // *Радиохимия*. – 1995. – Т. 37, № 2. – С. 182-186.

122. Шелковникова Л.А. Селективность ионообменников для извлечения цезия и рубидия из щелочных растворов / Л.А. Шелковникова, С.И. Каргов, О.Т. Гавлина, В.А. Иванов, Г.Н. Альшутлер // *Журнал физической химии*. – 2013. – Т. 87, № 1. – С. 112-116.

123. Attallah M.F. Utilization of different crown ethers impregnated polymeric resin for treatment of low level liquid radioactive waste by column chromatography / M.F. Attallah, E.H. Borai, M.A. Hilal, F.A. Shehata, M.M. Abo-Aly // *Journal of Hazardous Materials*. – 2011. – Vol. 195. – P. 73-81.

124. Wang J. Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry / J. Wang, Z. Wan // *Progress in Nuclear Energy*. – 2015. – Vol. 78. – P. 47-55.

125. Burgeson I.E. Evaluation of elution parameters for cesium ion exchange resins / I.E. Burgeson, J.R. Deschane, B.J. Cook, D.L. Blanchard, D.R. Weier // *Separation Science and Technology*. – 2006. – Vol. 41, No. 11. – P. 2373-2390.

126. Fiskum S.K. Spherical resorcinol-formaldehyde performance testing with Hanford tank waste / S.K. Fiskum, S.T. Arm, M.J. Steele, M.R. Thorson // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. – 2008. – Vol. 26, No. 4. – P. 435-452.

127. Duignan M.R. High aspect ratio ion exchange resin bed-hydraulic results for spherical resin beads / M.R. Duignan, C.A. Nash, T.M. Punch // *Separation Science and Technology*. – 2008. – Vol. 43, No. 9-10. – P. 2943-2979.

128. Каргов С.И. Природа ионообменной селективности фенолформальдегидных сорбентов к ионам цезия и рубидия / Каргов С.И., Шелковникова Л.А., Иванов В.А. // Журнал физической химии. – 2012. – Т. 86, № 5. – С. 959-966.

129. Pratt L.M. Alkaline degradation of resorcinol-formaldehyde resins – solid-state NMR, thermal adsorption and desorption analysis, and molecular modeling / L.M. Pratt, R. Szostak, I.M. Khan, J. Bibler // Journal of macromolecular science. Pure and applied chemistry. – 1997. – Vol. 34, No. 2. – P. 281-289.

130. Петрова М.А. Вплив кислотності та іонної сили сольових розчинів на процес сорбції стронцію та цезію модифікованими глинистими мінералами / М.А. Петрова, А.Дж. Флауерс, І.М. Петрушка, І.М. Кріп // Вопросы химии и химической технологии. – 2008. – №3. – С. 116-120.

131. Гоба В.Е. Эффективность различных сорбирующих материалов для извлечения радионуклидов из загрязненной воды / В.Е. Гоба, С.С. Ставицкая, Т.П. Петренко, В.В. Ставицкий // Химия и технология воды. – 2003. – Т. 25, № 6. – С. 574-584.

132. Милютин В.В. Сорбция радионуклидов цезия из водных растворов на природных и модифицированных глинах / В.В. Милютин, А.И. Везенцев, П.В. Соколовский, Н.А. Некрасова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2014. – Т. 14, № 5. – С. 879-883.

133. Fuller A.J. Caesium incorporation and retention in illite interlayers / A.J. Fuller, S. Shaw, M.B. Ward // Applied Clay Science. – 2015. – Vol. 108. – P. 128-134.

134. Vejsada J. Sorption of Cesium on smectite-rich clays from the Bohemian Massif (Czech Republic) and their mixtures with sand / J. Vejsada, E. Jelínek, Z. Řanda, D. Hradil, R. Přikryl // Applied Radiation and Isotopes. – 2005. – Vol. 62, No. 1. – P. 91-96.

135. Sabodina M.N. Neptunium, plutonium and ¹³⁷Cs sorption by bentonite clays and their speciation in pore waters / M.N. Sabodina, St.N. Kalmykov,

Yu.A. Sapozhnikov, E.V. Zakharova // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2006. – Vol. 270, No. 2. – P. 349-355.

136. Missana T. Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients / T. Missana, A. Benedicto, M. García-Gutiérrez, U. Alonso // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2014. – Vol. 128. – P. 266-277.

137. Sikalidis C.A. Caesium selectivity and fixation by vermiculite in the presence of various competing cations / C.A. Sikalidis, P. Misaelides, C.A. Alexiades // *Environmental Pollution*. – 1988. – Vol. 52, No. 1. – P. 67-79.

138. Пат. 2065629 Российская Федерация, G21F9/12. Способ сорбционного извлечения цезия из природных и технологических вод / Быцан Н.В., Гончаров Б.В., Буринский С.В., Мельникова Л.А.; заявитель и патентообладатель СПб гос. ун-т технологии и дизайна. – № 93038220/25; заявл. 26.07.1993; опубл. 20.08.1996.

139. Long H. Efficient removal of cesium from aqueous solution with vermiculite of enhanced adsorption property through surface modification by ethylamine / H. Long, P. Wu, L. Yang, Z. Huang, N. Zhu, Z. Hu // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2014. – Vol. 428. – P. 295-301.

140. Yıldız B. The sorption behavior of Cs⁺ ion on clay minerals and zeolite in radioactive waste management: sorption kinetics and thermodynamics / B. Yıldız, H.N. Erten, M. Kiş // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2011. – Vol. 288, No. 2. – P. 475-483.

141. Грушичева Е.А. Неорганические сорбенты: сорбционные свойства природных силикатов / Е.А. Грушичева, Н.Г. Богданович, В.П. Емельянов, Г.Н. Петрухина, О.В. Старков // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2006. – Т. 6, № 6. – С. 922-927.

142. Никашина В.А. Модифицированные природные цеолиты как многофункциональные ионообменники для решения экологических задач /

В.А. Никашина, Э.М. Кац, И.Б. Серова, П.А. Гембицкий // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Т. 4, № 5. – С. 579-591.

143. Faghihian H. Evaluation of a new magnetic zeolite composite for removal of Cs^+ and Sr^{2+} from aqueous solutions: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies / H. Faghihian, M. Moayed, A. Firooz, M. Irvani // *Comptes Rendus Chimie*. – 2014. – Vol. 17, No. 2. – P. 108-117.

144. Wu P. Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr(II) removal: Equilibrium and kinetic studies / P. Wu, Y. Dai, H. Long, N. Zhu, P. Li, J. Wu, Z. Dang // *Chemical Engineering Journal*. – 2012. – Vol. 191. – P. 288-296.

145. Башарин А.В. Сорбционное выделение ^{137}Cs и ^{90}Sr карбонатсодержащим природным минералом трепелом / А.В. Башарин, А.А. Вишневская, М.А. Другаченок, А.С. Лебедев, А.А. Баклай // *Радиохимия*. – 2003. – Т. 45, № 3. – С. 262-264.

146. Бердоносков С.С. Сорбция ^{90}Sr и ^{90}Y карбонатом кальция в модификации ватерит / С.С. Бердоносков, Д.Г. Бердоносова, И.В. Знаменская // *Радиохимия*. – 2003. – Т. 45, № 6. – С. 553-555.

147. Brinza L. Incorporation of strontium in earthworm-secreted calcium carbonate granules produced in strontium-amended and strontium-bearing soil / L. Brinza, P.D. Quinn, P.F. Schofield, J.F.W. Mosselmans, M.E. Hodson // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2013. – Vol. 113. – P. 21-37.

148. Кузнецов В.А. Исследование сорбционных свойств гидроксидов железа, марганца, титана, алюминия и кремния по отношению к ^{90}Sr и ^{137}Cs / В.А. Кузнецов, В.А. Генералова // *Радиохимия*. – 2000. – Т. 42, № 2. – С. 154-157.

149. Shabana E.I. Sorption of cesium and strontium ions on hydrous titanium dioxide from chloride medium / E.I. Shabana, M.I. El-Dessouky // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2002. – Vol. 253, No. 2. – P. 281-284.

150. Brynych V. Sorption of Cs(I), Sr(II) and Eu(III) on modified nickel oxide / V. Brynych, J. Pospěchová, L. Procházková, V. Čuba, L. Szatmáry // NANOCON 2014: 6th International Conference (Brno, Czech Republic, Nov 5th-7th 2014). – Ostrava: TANGER, 2014. – P. 192-198.

151. Valsala T.P. Separation of strontium from low level radioactive waste solutions using hydrous manganese dioxide composite materials / Valsala T.P., A. Joseph, N.L. Sonar, M.S. Sonavane, J.G. Shah, K. Raj, V. Venugopal // Journal of Nuclear Materials. – 2010. – Vol. 404, No. 2. – P. 138-143.

152. Zhang L. Strontium(II) adsorption on Sb(III)/Sb₂O₅ / L. Zhang, J. Wei, X. Zhao, F. Li, F. Jiang, M. Zhang // Chemical Engineering Journal. – 2015. – Vol. 267. – P. 245-252.

153. Тананаев И.В. Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов, В.Г. Кузнецов, А.П. Корольков. – М.: Наука, 1971. – 320 с.

154. Toropov A.S. The use of composite ferrocyanide materials for treatment of high salinity liquid radioactive wastes rich in cesium isotopes / A.S. Toropov, A.R. Satayeva, S. Mikhalovsky, A.B. Cundy // Radiochimica Acta. – 2014. – Vol. 102, No. 10 – P. 911-917.

155. Mahmoud M.R. Evaluation of silica/ferrocyanide composite as a dual-function material for simultaneous removal of ¹³⁷Cs⁺ and ⁹⁹TcO₄⁻ from aqueous solutions / M.R. Mahmoud, A.F. Seliman // Applied Radiation and Isotopes. – 2014. – Vol. 91. – P. 141-154.

156. Zhang H. Sorption behavior of cesium from aqueous solution on magnetic hexacyanoferrate materials / H. Zhang, X. Zhao, J. Wei, F. Li // Nuclear Engineering and Design. – 2014. – Vol. 275. – P. 322-328.

157. Avramenko V. Colloid stable sorbents for cesium removal: Preparation and application of latex particles functionalized with transition metals ferrocyanides / V. Avramenko, S. Bratskaya, V. Zheleznov, I. Sheveleva, O. Voitenko, V. Sergienko // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 186, No. 2-3. – P. 1343-1350.

158. Ремез В.П. Целлюлозно-неорганические сорбенты в радиохимическом анализе. III. Концентрирование радиоцезия сорбентом АНФЕЖ / В.П. Ремез, В.И. Зеленин, А.Л. Смирнов, С.П. Распопин, А.И. Матерн, Ю.Ю. Моржерин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, № 6. – С. 783-788.

159. Galysh V.V. Composite cellulose-inorganic sorbents for ^{137}Cs recovery / V.V. Galysh, M.T. Kartel, V.V. Milyutin, E.M. Pakhlov, O.I. Oranska, Y.I. Gornikov, J. Sedliacik, R. Lagana // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2014. – Vol. 301, No. 2. – P. 315-321.

160. Авраменко В.А. Строение и свойства ферроцианидных сорбентов на основе металлсодержащих углеродных волокон / В.А. Авраменко, В.В. Железнов, Т.А. Сокольницкая // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, № 6. – С. 899-904.

161. Сиракян М.А. Использование модифицированного вспученного перлита для локализации радионуклидов / М.А. Сиракян, Г.Ц. Вадересян, Н.К. Гаспарян // Известия НАН РА и ГИУА. – 2009. – Т. 62, № 3. – С. 278-285.

162. Воронина А.В. Некоторые особенности кинетики сорбции цезия полифункциональным ферроцианидным сорбентом / А.В. Воронина, Е.В. Ноговицына // Радиохимия. – 2015. – Т. 57, № 1. – С. 69-75.

163. Nilchi A. Adsorption of cesium on copper hexacyanoferrate–PAN composite ion exchanger from aqueous solution / A. Nilchi, R. Saberi, M. Moradi, H. Azizpour, R. Zarghami // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 172. – P. 572-580.

164. Sheha R.R. Synthesis and characterization of magnetic hexacyanoferrate (II) polymeric nanocomposite for separation of cesium from radioactive waste solutions / R.R. Sheha // Journal of Colloid and Interface Science. – 2012. – Vol. 388. – P. 21-30.

165. Велешко А.Н. Взаимодействие радионуклидов с хитин- и хитозансодержащими биополимерами в растворах: Автореф. дисс... канд. хим. наук: 02.00.14 / А.Н. Велешко. – М., 2008. – 24 с.

166. Ding D. Selective removal of cesium from aqueous solutions with nickel (II) hexacyanoferrate (III) functionalized agricultural residue–walnut shell / D. Ding, Z. Lei, Y. Yang, C. Feng, Z. Zhang // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – Vol. 270. – P. 187-195.

167. Auerbach S.M. *Handbook of Layered Materials* / S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta. – New York: CRC Press, 2004. – 646 p.

168. Калюхин С.А. Сорбция ^{137}Cs из водных растворов на слоистых двойных гидроксидах с ионом $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ в межслоевом пространстве / С.А. Калюхин, Е.П. Красавина, И.А. Румер // *Радиохимия*. – 2015. – Т. 57, № 1. – С. 60-63.

169. Пшинко Г.Н. Слоистый двойной гидроксид Zn и Al, интеркалированный гексацианоферрат(II)-ионами – сорбент для извлечения цезия из водных сред / Г.Н. Пшинко, Л.Н. Пузырная, С.А. Кобец, В.М. Федорова, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // *Радиохимия*. – 2015. – Т. 57, № 3. – С. 221-226.

170. Медведев В.П. Оценка сорбционной способности фитосорбентов нового поколения по отношению к урану / В.П. Медведев, Б.А. Величко, О.В. Лихачева // *Радиохимия*. – 2003. – Т. 45, № 6. – С. 549-552.

171. Chakraborty D. Biosorption of cesium-137 and strontium-90 by mucilaginous seeds of *Ocimum basilicum* / D. Chakraborty, S. Maji, A. Bandyopadhyay, S. Basu // *Journal of Bioresource and Technology*. – 2007. – Vol. 98, No. 15. – P. 2949-2952.

172. Хижняк Т.В. Бактериальная трансформация и иммобилизация тяжелых металлов и радионуклидов: Автореф. дисс... докт. биол. наук: 03.02.03 / Т.В. Хижняк. – М., 2013. – 49 с.

173. Лукьянова Е.А. Сорбция радионуклидов микроорганизмами из глубинного хранилища жидких низкоактивных отходов / Е.А. Лукьянова, Е.В. Захарова, Л.И. Константинова, Т.Н. Назина // Радиохимия. – 2008. – Т. 50, № 1. – С. 75-80.

174. Lloyd J.R. Bioremediation of radioactive waste: radionuclide-microbe interactions in laboratory and field-scale studies / J.R. Lloyd, J.C. Renshaw // Current Opinion in Biotechnology. – 2005. – Vol. 16. – P. 254-260.

175. Суслов А.В. Осаждение радионуклида ^{137}Cs микроорганизмами из водных промышленно-технологических растворов / А.В. Суслов, И.Н. Сулова, А.Ю. Шадрин, О.В. Шмидт, Г.А. Багиян // Радиохимия. – 2010. – Т. 52, № 1. – С. 92-96.

176. Осадчая Э.Н. Характеристика методов извлечения радиоизотопов малоактивных вод / Э.Н. Осадчая // Вісник СумДУ. – 2003. – № 3. – С. 103-106.

177. Руденко Л.И. Комплексный способ очистки жидких радиоактивных отходов от органических соединений и радионуклидов / Л.И. Руденко, В.Е.-И. Хан, О.В. Джужа, В.И. Кашковский, О.А. Аксеновская, В.И. Пархоменко // Доповіді НАН України. – 2012. – № 10. – С. 136-141.

178. Милютин В.В. Исследование соосаждения микроколичеств Cs с ферроцианидами различных металлов / В.В. Милютин, В.М. Гелис, В.Г. Клиндухов, А.В. Обручиков // Радиохимия. – 2004. – Т. 46, № 5. – С. 444-445.

179. Свитцов А.А. Мицеллярно усиленная (реагентная) ультрафильтрация / А.А. Свитцов, Т.Ж. Абылгазиев // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, № 11. – С. 2463-2468.

180. Руденко Л.И. Мембранные методы очистки воды, содержащей полимерные вещества и соединения урана, стронция и натрия / Л.И. Руденко, О.А. Гуменная, О.В. Джужа // Доповіді НАН України. – 2010. – № 6. – С. 134-138.

181. Ambashta R.D. Membrane purification in radioactive waste management: a short review / R.D. Ambashta, M.E.T. Sillanpää // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2012. – Vol. 105. – P. 76-84.

182. Буртна І.А. Огляд мембранних технологій очистки води у водопостачанні та водопідготовці / І.А. Буртна, Д.В. Литвиненко // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2012. – № 6. – С. 4-6.

183. Montaña M. Removal of radionuclides in drinking water by membrane treatment using ultrafiltration, reverse osmosis and electrodialysis reversal / M. Montaña, A. Camacho, I. Serrano, R. Devesa, L. Matia, I. Vallés // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2013. – Vol. 125. – P. 86-92.

184. Khedr M.G. Radioactive contamination of groundwater, special aspects and advantages of removal by reverse osmosis and nanofiltration / M.G. Khedr // *Desalination*. – 2013. – Vol. 321. – P. 47-54.

185. Zakrzewska-Trznadel G. Advances in membrane technologies for the treatment of liquid radioactive waste / G. Zakrzewska-Trznadel // *Desalination*. – 2013. – Vol. 321. – P. 119-130.

186. Rana D. Radioactive decontamination of water by membrane processes – A review / D. Rana, T. Matsuura, M.A. Kassim, A.F. Ismail // *Desalination*. – 2013. – Vol. 321. – P. 77-92.

187. Ding S. Effects of feed solution chemistry on low pressure reverse osmosis filtration of cesium and strontium / S. Ding, Yu Yang, H. Huang, H. Liu, L. Hou // *Journal of Hazardous Materials*. – 2015. – Vol. 294. – P. 27-34.

188. Buonomenna M.G. Membrane processes and renewable energies / M.G. Buonomenna, J. Bae // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2015. – Vol. 43. – P. 1343-1398.

189. Environmental remediation and restoration of contaminated nuclear and norm sites / Ed. by L. van Velzen. – Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. – xiv + 276 p.

190. Самохвалова В.Л. Біологічні методи ремедіації ґрунтів забруднених важкими металами / В.Л. Самохвалова // Біологічні Студії. – 2014. – Т. 8, № 1. – С. 217-236.

191. Ивашкевич Л.С. Влияние основных химических свойств на закрепление радионуклидов в почве / Л.С. Ивашкевич, Ю.И. Бондарь // Радиохимия. – 2008. – Т. 50, № 1. – С. 87-90.

192. Mao X. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review / X. Mao, R. Jiang, W. Xiao, J. Yu // Journal of Hazardous Materials. – 2015. – Vol. 285. – P. 419-435.

193. Barona A. Metal associations in soils before and after EDTA extractive decontamination: implications for the effectiveness of further clean-up procedures / A. Barona, J. Aranguiz, A. Elias // Environmental Pollution. – 2001. – Vol. 113. – P. 75-85.

194. Leštan D. The use of chelating agents in the remediation of metal-contaminated soils: A review / D. Leštan, C.-L. Luo, X.-D. Li // Environmental Pollution. – 2008. – Vol. 153, No. 1. – P. 3-13.

195. Seliman A.F. Mobility of radionuclides in soil/groundwater system: Comparing the influence of EDTA and four of its degradation products / A.F. Seliman, E.H. Borai, Y.F. Lasheen, M.M. Abo-Aly, T.A. DeVol, B.A. Powell // Environmental Pollution. – 2010. – Vol. 158, No. 10. – P. 3077-3084.

196. Pocięcha M. Novel EDTA and process water recycling method after soil washing of multi-metal contaminated soil / M. Pocięcha, D. Lestan // Journal of Hazardous Materials. – 2012. – Vol. 201-202. – P. 273-279.

197. Чиркст Д.Э. Дезактивация почвогрунтов, загрязненных радионуклидами цезия, в результате аварии на ЧАЭС / Д.Э. Чиркст, К.Н. Чаляян, А.Г. Чаляян // Радиохимия. – 1994. – Т. 36, № 5. – С. 462-465.

198. Kim G.-N. Removal of uranium from soil using full-sized washing electrokinetic separation equipment / G.-N. Kim, S.-S. Kim, J.-K. Moon, J.-H. Hyun // Annals of Nuclear Energy. – 2015. – Vol. 81 – P. 188-195.

199. Willey N. Phytoremediation of soils contaminated with radionuclides / N. Willey, C. Collins // *Radioactivity in the Environment*. – 2007. – Vol. 10. – P. 43-69.

200. Mohapatra B.R. Biochemical and genomic facets on the dissimilatory reduction of radionuclides by microorganisms – A review / B.R. Mohapatra, O. Dinardo, W.D. Gould, D.W. Koren // *Minerals Engineering*. – 2010. – Vol. 23, No. 8. – P. 591-599.

201. Georgiev P. Ecotoxicological characteristic of a soil polluted by radioactive elements and heavy metals before and after its bioremediation / P. Georgiev, S. Groudev, I. Spasova, M. Nicolova // *Journal of Geochemical Exploration*. – 2014. – Vol. 142. – P. 122-129.

202. Newsome L. The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides / L. Newsome, K. Morris, J.R. Lloyd // *Chemical Geology*. – 2014. – Vol. 363. – P. 164-184.

203. Александрова Л.Н. Лабораторно-практические занятия по почвоведению / Л.Н. Александрова, О.А. Найденова. – Л.: Агропромиздат, 1986. – 295 с.

204. Мамченко А.В. Очистка питьевой воды от гумусовых соединений сильноосновными анионитами / А.В. Мамченко, М.С. Новоженюк, Е.В. Крыжановская // *Химия и технология воды*. – 1997. – Т. 19, № 2. – С. 136-142.

205. Josephson J. Humic substances / J. Josephson // *Journal of Environmental Science and Technology*. – 1982. – Vol. 16, No. 1. – P. 20-22.

206. Алексеев О.Л. Ускоренный метод определения суммарной емкости обмена глин / О.Л. Алексеев // *Украинский химический журнал*. – 1965. – Т. 31, № 1. – С. 114-116.

207. Тарасевич Ю.И. Исследование сорбции метиленового голубого на слоистых силикатах / Ю.И. Тарасевич, В.Е. Поляков, Г.М. Климова,

A.A. Панасевич // Украинский химический журнал. – 1979. – Т. 45, № 5. – С. 420-424.

208. Hang P.T. Methylene blue adsorption by clay minerals, determination of surface areas and cation exchange capacities / P.T. Hang, G.W. Brindley // *Clays and clay minerals*. – 1970. – Vol. 18, No. 4. – P. 203-212.

209. Bocclair J.W. Physical and chemical interactions between Mg:Al layered double hydroxide and hexacyanoferrate / J.W. Bocclair, P.S. Braterman, B.D. Brister, Z.M. Wang, F. Yarberrry // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2001. – Vol. 161. – P. 249-258.

210. Richardson M.C. Infrared spectra of oriented and nonoriented layered double hydroxides in the range from 4000 to 250 cm^{-1} , with evidence for regular short-range order in a synthetic magnesium-aluminum LDH with Mg:Al = 2:1 but not with Mg:Al = 3:1 / M.C. Richardson, P.S. Braterman // *Journal of Physical Chemistry*. – 2007. – Vol. 111, No. 11. – P. 4209-4215.

211. Mao G. Synthesis and CO_2 adsorption features of a hydrotalcite-like compound of the $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ system with high layer-charge density / G. Mao, M. Tsuji, Yu. Tamaura // *Clays and Clay Minerals*. – 1993. – Vol. 41. – P. 731-737.

212. Béres A. Layered double hydroxides and their pillared derivatives – materials for solid base catalysis; synthesis and characterization / A. Béres, I. Pálinkó, I. Kiricsi, J.B. Nagy, Y. Kiyozumi, F. Mizukami // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – Vol. 182, No. 2. – P. 237-247.

213. Pshinko G.N. Layered double hydroxides intercalated with EDTA as effective sorbents for U(VI) recovery from wastewater / G.N. Pshinko, A.A. Kosorukov, L.N. Puzyrnaya, V.V. Goncharuk // *Radiochemistry*. – 2011. – Vol. 53, No. 3. – P. 303-307.

214. Crespo I. Intercalation of iron hexacyano complexes in Zn,Al-hydrotalcite / I. Crespo, C. Barriga, V. Rives, M.A. Ulibarri // *Solid State Ionics*. – 1997. – Vol. 101-103. – P. 729-735.

215. Радиохимический анализ и радиохимические технологии / Под ред. Л.Н. Москвина. – СПб.: ВВМ, 2013. – 752 с.
216. Тишков В.П. Радиоактивное загрязнение речной системы Припять–Киевское водохранилище–Днепр в 1986 году как следствие аварии на Чернобыльской АЭС / В.П. Тишков, А.В. Степанов, О.С. Цветков // Труды Радиевого института им. В.Г. Хлопина. – 2009. – № 14. – С. 46-63.
217. Генералова В.А. Роль гумусовых кислот в миграции радиостронция и радиоцезия в отложениях долины р. Сож / В.А. Генералова, М.П. Оношко // Радиохимия. – 2006. – Т. 48, № 1. – С. 92-96.
218. Головкин Н.В. Роль органічної речовини в утворенні міграційних форм радіонуклідів / Н.В. Головкин, А.М. Розко, Т.І. Коромисліченко // Зб. наук. праць ІГНС НАН та МНС України. – 2000. – № 1. – С. 93-102.
219. Поляков Е.В. Сорбционное поведение микроколичеств стронция в водно-карбонатных растворах / Е.В. Поляков, Г.Н. Ильвес, Ю.В. Егоров // Радиохимия. – 1997. – Т. 27, № 6. – С. 544-547.
220. Петрусенко В.П. Аналіз стійкості динамічної моделі екосистеми щодо міграції радіонуклідів / В.П. Петрусенко, І.П. Шмаков, Ю.О. Кутлахмедов // Ядерна фізика та енергетика. – 2008. – № 2. – С. 73-77.
221. Разворотнева Л.И. Модифицированные природные сорбенты как поглотители радионуклидов / Л.И. Разворотнева, Л.Г. Гишинская, Т.И. Маркович // Вестник Отделения наук о Земле РАН. – 2009. – Т. 27, № 1. – С. 1-3.
222. Handbook of clay science / Ed. by F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly. – Imprint: Elsevier, 2006. – xxi + 1224 p.
223. Корнилович Б.Ю. Влияние гуминовых веществ на сорбцию цезия-137 минеральными компонентами почв / Б.Ю. Корнилович, Г.Н. Пшинко, Л.Н. Спасенова // Радиохимия. – 2000. – Т. 42, № 1. – С. 92-96.
224. Pshinko G.N. Effect deposited on the surface of montmorillonite hydroxides of aluminum and iron on the sorption of U(VI) / G.N. Pshinko,

A.A. Bogolepov S.A. Kobets, A.A. Kosorukov // *Radiochemistry*. – 2009. – Vol. 51, No. 2. – P. 211-215.

225. Cornell R.M. Adsorption of cesium on minerals: A review / R.M. Cornell // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 1993. – Vol. 171, No. 2. – P. 483-500.

226. Pshinko G.N. Sorption purification of ^{90}Sr and its immobilization on ceramic matrices / G.N. Pshinko, T.G. Timoshenko, B.Yu. Kornilovich, E.V. Terlikovskii // *Journal of Water Chemistry and Technology*. – 2007. – Т. 29, No. 3. – P. 144-151.

227. Козлов В.Ф. Справочник по радиационной безопасности / В.Ф. Козлов. – М.: Энергоатомиздат, 1999. – 520 с.

228. Moulin V. Radionuclide speciation in the environment: a review / V. Moulin, C. Moulin // *Radiochimica Acta*. – 2001. – Vol. 89. – P. 773-778.

229. Бондарева Л.Г. Изучение форм нахождения техногенных радионуклидов ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{152}Eu и ^{241}Am в донных отложениях р. Енисей / Л.Г. Бондарева, А.Я. Болсуновский // *Радиохимия*. – 2008. – Т. 50, № 5. – С. 475-480.

230. Одинцов А.А. Изучение ассоциации ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm с почвенным поглощающим комплексом почв, типичных для ближней зоны Чернобыльской АЭС / А.А. Одинцов, А.Д. Саженюк, В.А. Сацюк // *Радиохимия*. – 2004. – Т. 46, № 1. – С. 87-92.

231. Одинцов А.А. Распределение ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm по компонентам природных органических веществ почв ближней зоны отчуждения АЭС / А.А. Одинцов, Э.М. Пазухин, А.Д. Саженюк // *Радиохимия*. – 2005. – Т. 47, № 1. – С. 91-96.

232. Кузнецов В.А. Десорбционные свойства пойменных отложений реки Сож и пород прилегающих водосборов в отношении ^{90}Sr и ^{137}Cs / В.А. Кузнецов, М.П. Оношко, В.А. Генералова // *Радиохимия*. – 2003. – Т. 45, № 5. – С. 466-470.

233. Чиркст Д.Э. Термодинамическое исследование дезактивации почв, загрязненных радионуклидами ^{137}Cs в результате аварии на ЧАЭС / Д.Э. Чиркст, К.Н. Чаляян, А.Г. Чаляян // Радиохимия. – 1994. – Т. 36, № 5. – С. 459-461.

234. Медведев В.П. О влиянии гумуса и аморфных оксидов алюминия и железа на подвижность цезия-137 в почвах / В.П. Медведев, Г.Н. Романов, В.В. Базылев, А.А. Клепиков, Г.А. Ростунова // Радиохимия. – 1990. – Т. 32, № 6. – С. 113-118.

235. Авдеев В.А. Выщелачивание радионуклидов из частиц ядерного топлива и реакторного графита, выделенных из проб 30-километровой зоны Чернобыльской АЭС / В.А. Авдеев, А.С. Кривохатский, В.Г. Савонский, Е.А. Смирнова // Радиохимия. – 1990. – Т. 32, № 2. – С. 55-58.

236. Evans L.T. The adsorption of humic and fulvic acids by clays / L.T. Evans, E.W. Russell // Journal of Soil Science. – 1959. – Vol. 10, No. 1. – P. 119-132.

237. Wolff-Boenisch D. The effect of desferrioxamine B, enterobactin, oxalic acid, and Na-alginate on the dissolution of uranyl-treated goethite at pH 6 and 25°C / D. Wolff-Boenisch, S.J. Traina // Chemical Geology. – 2007. – Vol. 243. – P. 357-368.

238. Liu C. Desorption kinetics of radiocesium from subsurface sediments at Handford Site, USA / C. Liu, J.M. Zachara, S.C. Smith, J.P. McKinley, C.C. Ainsworth // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2003. – Vol. 67, No. 16. – P. 2893-2912.

239. Kobets S.A. Effect of humic acids and iron hydroxides deposited on the surface of clay minerals on the ^{137}Cs immobilization / S.A. Kobets, V.M. Fedorova, G.N. Pshinko, A.A. Kosorukov, V.Ya. Demchenko // Radiochemistry. – 2014. – Vol. 56, No. 3. – P. 325-331.

240. Field T.B. Composition and stability of iron and copper citrate complexes in aqueous solution / T.B. Field, J.L. McCourt, W.A.E. McBryde // Canadian Journal of Chemistry. – 1974. – Vol. 52. – P. 3119-3124.

241. Smith R.M., Martell A.E. NIST critical stability constants of metal complexes database: Version 8.0 for Windows, 2004.

242. Wu J. Behavior and analysis of cesium adsorption on montmorillonite mineral / J. Wu, B. Li, J. Liao, Y. Feng, D. Zhang, J. Zhao, W. Wen, Y. Yang, N. Liu // Journal of Environmental Radioactivity. – 2009. – Vol. 100. – P. 94-920.

243. Пузырная Л.Н. Иммобилизация радиоактивных солей кубовых остатков в керамических матрицах / Л.Н.Пузырная, Пшинко Г.Н. // Химия и технология воды. – 2012. – Т. 34, № 1. – С. 84-97.

244. Lee H. Sodium zinc hexacyanoferrate with a well-defined open framework as a positive electrode for sodium ion batteries / H. Lee, Y. Kim, J. Park, J.W. Choi // Chemical Communications. – 2012. – Vol. 48, No. 67. – P. 8416-8418.

245. Someda H.H. Supporting of some ferrocyanides on polyacrylonitrile (PAN) binding polymer and their application for cesium treatment / H.H. Someda, A.A. El-Zahhar, M.K. Shehata, H.A. El-Naggar // Separation and Purification Technology. – 2002. – Vol. 29, No. 1. – P. 53-61.

246. Пшинко Г.Н. Слоистые двойные гидроксиды, интеркалированные ЭДТА, – эффективные сорбенты для извлечения U(VI) из сточных вод / Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков, Л.Н. Пузырная, В.В. Гончарук // Радиохимия. – 2011. – Т. 53, № 3. – С. 257-261.

247. Bi X. Layered double hydroxide-based nanocarriers for drug delivery / X. Bi, H. Zhang, L. Dou // Pharmaceutics. – 2014. – Vol. 6. – P. 298-332.

248. Kosorukov A.A. Extraction of U(VI) from aqueous media by layer double hydroxides intercalated by chelating agents / A.A. Kosorukov, G.N. Pshinko, L.N. Puzyrnaya, S.A. Kobets // Journal of Water Chemistry and Technology. – 2013. – Vol. 35, No. 3. – P. 104-111.

249. Гиллярович Э.Л. Современная практика обеспечения качества измерений ионизирующих излучений. Ядерные измерительно-информационные технологии / Э.Л. Гиллярович, А.Н. Грязнов, А.Г. Инихов, Ю.Г. Костылева, И.П. Мысев, А.М. Николаев. – М.: НИЦ «СНИИП», 1997. – 35 с.

250. Плющев В.Е. Аналитическая химия рубидия и цезия / В.Е. Плющев, Б.Д. Степин. – М.: Наука, 1975. – 224 с.

251. Azimov A.N. Gamma-spectrometric determination of natural radionuclides and ^{137}Cs concentrations in environmental samples. The improved scintillation technique / A.N. Azimov, S.K. Hushmuradov, I.T. Muminov, T.M. Muminov, B.S. Osmanov, A.N. Safarov, A.A. Safarov // Radiation Measurements. – 2008. – Vol. 43. – P. 66-71.

252. Нестеров С.В. Краун-эфир в радиохимии. Достижения и перспективы // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 9. – С. 840-855.

253. Якшин В.В. Селективная экстракция щелочных металлов растворами дибензокраун-эфиров во фторорганических разбавителях из азотнокислых сред / В.В. Якшин, О.М. Вилкова, И.Г. Тананаев, И.В. Смирнов, А.Ю. Цивадзе, Б.Ф. Мясоедов // Доклады АН. – 2008. – Т. 422, № 5. – С. 641-644.

254. Иванец Д.В. Сравнение экстракционной способности 18-членных краун-эфиров по отношению к цезию / Д.В. Иванец, А.М. Сафиулина, Е.М. Кудрявцев, В.Е. Баулин // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. – 2012. – Т. 53, № 4. – С. 269-271.

255. Raut D.R. Evaluation of two calix-crown-6 ligands for the recovery of radio cesium from nuclear waste solutions: Solvent extraction and liquid membrane studies / D.R. Raut, P.K. Mohapatra, M.K. Choudhary, S.K. Nayak // Journal of Membrane Science. – 2013. – Vol. 429. – P. 197-205.

256. Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах окружающей среды / Под общ. ред. А.Н. Мареев, А.С. Зыковой. – М.: Минздрав, 1980. – 310 с.

257. Бювети Києва. Якість артезіанської води / Під ред. В.В. Гончарука. – К.: Геопринт, 2003. – 110 с.

258. Ambashta R.D. Water purification using magnetic assistance: A review / R.D. Ambashta, M. Sillanpää // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – Vol. 180, No. 1-3. – P. 38-49.

259. Пат. 2061540 Российская Федерация, В01J20/00, G21F9/12. Сорбент для извлечения радионуклидов / Раснецов Л.Д., Дьячковский Ф.С., Тузова А.М., Раснецова Б.Е., Фадеев В.В., Канакова О.А., Зубков А.М.; заявитель и патентообладатель ЗАО «Ринг» ЛТД (RU). – № 5059384/26; заявл. 21.08.1992; опубл. 10.06.1996.

260. Tan L. Synthesis of Fe₃O₄@TiO₂ core-shell magnetic composites for highly efficient sorption of uranium (VI) / L. Tan, X. Zhang, Q. Liu, X. Jing, J. Liu, D. Song, S. Hu, L. Liu, J. Wang // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2015. – Vol. 469. – P. 279-286.

261. Zhang H. Removal of cesium from low-level radioactive wastewaters using magnetic potassium titanium hexacyanoferrate / H. Zhang, X. Zhao, J. Wei, F. Li // *Chemical Engineering Journal*. – 2015. – Vol. 275. – P. 262-270.

262. Пат. 2547496 Российская Федерация. Магнитный композиционный сорбент / Кыдралиева К.А., Юрищева А.А., Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И., Помогайло С.И., Голубева Н.Д.; заявитель и патентообладатель МАИ (RU). – № 2012128946/05; заявл. 10.07.2012; опубл. 10.04.2015.

263. Tayyebi A. Synthesis and characterization of ultrasound assisted «graphene oxide-magnetite» hybrid, and investigation of its adsorption properties for Sr(II) and Co(II) ions / A. Tayyebi, M. Outokesh, Sh. Moradi, A. Doram // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 353. – P. 350-362.

264. Guo Z. Fabrication of Fe_3O_4 @cyclodextrin magnetic composite for the high-efficient removal of Eu(III) / Z. Guo, Y. Li, Sh. Pan, J. Xu // *Journal of Molecular Liquids*. – 2015. – Vol. 206. – P. 272-277.

265. Song W. Water-soluble polyacrylamide coated- Fe_3O_4 magnetic composites for high-efficient enrichment of U(VI) from radioactive wastewater / W. Song, M. Liu, R. Hu, X. Tan, J. Li // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – Vol. 246. – P. 268-276.

266. Wang S. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment / S. Wang, Yu. Peng // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – Vol. 156. – P. 11-24.

267. Беленова С.В. Сорбционная способность природных сорбентов / С.В. Беленова, В.И. Вигдорович, Н.В. Шель, Л.Е. Цыганкова // *Вестник ТГУ*. – 2015. – Т. 20, № 2. – С. 388-396.

268. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – М.: Мир, 1976. – 787 с.

269. Trivedi P. A comparison of strontium sorption to hydrous aluminium, iron, and manganese oxides / P. Trivedi, L. Axe // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1999. – Vol. 218. – P. 554-563.

270. Пак В.Н. Сорбция катионов Sr^{2+} и Cu^{2+} из водных растворов железосодержащим шламом / В.Н. Пак, Н.Г. Обухова // *Журнал прикладной химии*. – 1995. – Т. 68, № 2. – С. 214-217.

271. Чиркст Д.Э. Изотерма обмена катионов стронция и натрия на железомарганцевых конкрециях / Д.Э. Чиркст, О.В. Черемисина, М.В. Иванов, А.А. Чистяков, И.Т. Жадовский // *Журнал прикладной химии*. – 2006. – Т. 79, № 6. – С. 374-377.

272. Ципурский С.И. Триоктаэдрические железистые смектиты табачных руд Керченских железорудных месторождений / С.И. Ципурский, Е.В. Голубовская // *Доклады АН СССР*. – 1990. – Т. 310, № 6. – С. 1438-1441.