

Ю. В. Бондарь*, С. В. Кузенко*ГУ «Институт геохимии окружающей среды» НАН Украины, Киев, Украина*

*Ответственный автор: juliavad@yahoo.com

**СИНТЕЗ ДИОКСИДА МАРГАНЦА ТИПА БИРНЕССИТА
ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ СТРОНЦИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Диоксид марганца является перспективным материалом для селективного выделения ионов стронция из мультикомпонентных растворов. Синтезирован диоксид марганца типа бирнессита с гексагональной неупорядоченной структурой в виде округлых микрочастиц. Синтезированный образец апробирован в качестве сорбента для выделения ионов стронция из одно- и мультикомпонентных растворов, содержащих ионы натрия, калия, кальция. Показано, что бирнессит эффективно извлекает ионы стронция из однокомпонентного раствора. Присутствие ионов щелочных металлов в мультикомпонентных растворах (до ~ 0,3 М) не оказывает существенного влияния на адсорбцию, однако присутствие ионов кальция в растворе (Ca/Sr ~ 30/1) приводит к значительному снижению адсорбции. Тем не менее достаточно высокие адсорбционные параметры, полученные в ходе экспериментов, позволяют рассматривать бирнессит как сорбционный материал с высокой селективностью по отношению к ионам стронция.

Ключевые слова: диоксид марганца, бирнессит, адсорбция, селективность, ^{90}Sr .

1. Введение

Для очистки технологических растворов и природных вод от радиоактивного стронция высокой эффективностью обладают синтетические неорганические сорбенты. К наиболее известным можно отнести (гидр)оксиды титана, циркония, марганца, полисурьмяные кислоты, кристаллические титанаты и силикотитанаты, а также различные композиты на их основе [1 - 3].

Диоксид марганца является перспективным материалом для селективного выделения ионов стронция из загрязненных растворов [3 - 9]. Для него характерно увеличение селективности к щелочноземельным металлам по мере уменьшения размера радиуса гидратированного катиона - $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ [10]. Этот факт позволяет использовать диоксид марганца в качестве сорбента для извлечения радиостронция из природных вод, содержащих ионы кальция и магния, которые являются близкими геохимическими аналогами ионам стронция. Высокая селективность при сорбции ионов стронция из сложных растворов в присутствии ионов щелочных и щелочноземельных металлов, устойчивость в слабых кислых и щелочных средах, невысокая стоимость и простота синтеза определяют преимущества диоксида марганца в качестве сорбента.

Под термином «диоксид марганца» в научной литературе подразумевают ряд минеральных видов, основными структурными единицами которых являются октаэдры $[\text{MnO}_6]$ (где марганец представлен преимущественно Mn^{4+}). Вариации в

сочленении и взаимном расположении октаэдров приводит к появлению кристаллов с туннельной (криптомелан, тодоркит, пиролюзит) либо слоистой (бузерит, бирнессит и др.) структурой [11].

Имеется немало публикаций, в которых показана высокая эффективность применения диоксида марганца для выделения радионуклидов стронция из мультикомпонентных растворов. Однако соотнесение селективно-адсорбционных свойств диоксида марганца с определенными кристаллическими структурами затруднено тем фактом, что авторы не уделяли должного внимания диагностике используемой фазы. Например, диоксид марганца, определяемый как «гидратированный оксид марганца», в составе композитов на основе органической матрицы показал высокую эффективность при выделении ^{90}Sr как из модельных жидких радиоактивных отходов (ЖРО) [6], так и реальных низкоактивных ЖРО, содержащих поверхностно-активные вещества [7]. Аморфный (гидратированный) оксид марганца, выделенный из почвенных проб в ходе полевых наблюдений на загрязненных территориях Беларуси, показал накопление ^{90}Sr в количествах, превышающих фон в 5 - 10 раз [12]. Последующие лабораторные исследования подтвердили высокую сорбционную способность свежесинтезированных образцов гидратированного оксида марганца по отношению к ^{90}Sr при значениях pH 4 - 9 [13]. Следует отметить, что термины «аморфный» и «гидратированный» диоксид марганца, как правило, относятся к диоксиду марганца со слоистой структурой типа бир-

нессита. Этот минерал формируется в виде мелкодисперсных, слабо окристаллизованных частиц, дифрактограммы которых и показывают широкие размытые пики.

В других публикациях высокую селективность при сорбции из мультикомпонентных растворов, содержащих ионы кальция и магния, продемонстрировали образцы диоксида марганца с туннельной структурой. Например, марганцевый сорбент ИСМА-3 (Россия) с кристаллической структурой псиломелана (криптомелана), показал коэффициенты разделения Sr-Ca – 23, Sr-Mg -650 [3, 4]. Марганцевый сорбент ИСМ-S (Россия) с составом $(\text{Na,K})_{0.25-0.3}\text{MnO}_{1.9-2.1}$ (по-видимому, криптомелан) был успешно использован в сорбционной технологии очистки воды водоема-накопителя ПО «Маяк» от ^{90}Sr , имеющую исходную активность по $^{90}\text{Sr} \sim 3,0 \cdot 10^{-8}$ Ки/л и общую жесткость 4,5 - 5,4 мг-экв/л [14]. Образцы диоксида марганца с туннельными структурами (типа криптомелана и тодоркита), изученные в [9], показали коэффициенты селективности $K_{\text{Sr/K}} = 1,0$ для криптомелана и $K_{\text{Sr/Mg}} = 50,0$, $K_{\text{Sr/Ca}} = 10$ для тодоркита. Тодоркит проявил также высокую эффективность адсорбции других радионуклидов – ^{57}Co (в широком диапазоне pH – 1-10) и ^{137}Cs (в кислых растворах).

Таким образом, имеющаяся информация указывает на высокую эффективность диоксида марганца при выделении радиостронция из загрязненных вод, однако не позволяет соотнести адсорбционно-селективные свойства с определенной кристаллической структурой диоксида марганца и требует проведения дополнительных исследований.

Результаты исследований также интересны с точки зрения использования минералов диоксида марганца в качестве маркеров при проведении радиационного мониторинга загрязненных территорий.

Цель представленной работы – синтез диоксида марганца со слоистой структурой типа бирнессита и определение его адсорбционных параметров при извлечении ионов стронция из одно- и мультикомпонентных растворов. В дальнейшем полученные данные будут сопоставлены с адсорбционными параметрами диоксида марганца с туннельной структурой типа криптомелана, чтобы провести корректное соотношение адсорбционно-селективных свойств с кристаллической структурой диоксида марганца.

2. Методика эксперимента

Для синтеза бирнессита использовали окислительно-восстановительный метод, состоящий в реакции между ионами Mn^{2+} (раствор соли

MnCl_2) и MnO_4^- (раствор соли KMnO_4) в щелочной среде (раствор NaOH) при pH 8,5 - 10, как описано в [15]. Осадок, выпадавший в результате реакции, отделяли от раствора, промывали несколько раз в дистиллированной воде и сушили при 70 °С в течение 24 ч.

Морфологию синтезированного образца исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки JSM 6490LV (JEOL), оснащенного приставкой для энергодисперсионного микроанализа (Oxford Instruments). Перед исследованием образцы напыляли платиной. Фазовый состав синтезированного образца определяли методом рентгенофазового анализа. Съемку проводили на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, область сканирования $2\theta = 5 - 90^\circ$ в режиме пошагового сканирования).

Исследование сорбции ионов стронция проводили в статических условиях. В серию пробирок помещали синтезированные образцы диоксида марганца (0,05 г), добавляли 15 мл раствора стабильного стронция (SrCl_2) с начальной концентрацией C_0 и выдерживали 48 ч при комнатной температуре. Раствор отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в нем концентрацию стронция с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра (модель АА-8500, Nippon Jarrell Ash Co Ltd., Япония).

Адсорбцию стронция (A_{Sr} , мг/г) рассчитывали по формуле

$$A_{\text{Sr}} = \frac{(C_0 - C_\tau) \cdot V}{m},$$

где C_0 , C_τ – исходная и текущая концентрации стронция в исследуемом растворе соответственно, мг/л; V – объем раствора, л; m – масса образца, г.

Эффективность адсорбции, или степень извлечения ионов стронция из раствора (E , %), определяли как

$$E = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \cdot 100.$$

Коэффициент распределения (мл/г) определяли как

$$K_d = \left[\frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \right] \cdot \frac{V}{m}.$$

Исследование влияния ионов щелочных металлов (Na^+ и K^+) и ионов кальция на адсорбцию ионов стронция синтезированным диоксидом марганца проводили с использованием модельных растворов с одинаковой концентрацией ионов

стронция (0,35 ммоль/л) и близкими значениями pH (~6 - 7). Мультикомпонентные растворы были подобраны так, чтобы сопоставить полученные значения адсорбционных параметров с литературными данными для ряда сорбентов, используемых для извлечения ^{90}Sr [3, 8]. Авторы вышеуказанных публикаций использовали 0,1 М раствор NaNO_3 для оценки влияния щелочных ионов на сорбцию ионов стронция и 0,01 М раствор $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для оценки влияния ионов кальция. Значение соотношения $\text{Ca}/\text{Sr} = 30$, выбранное нами при исследовании влияния ионов кальция, было определено возможностями аналитического метода, использованного для определения ионов стронция в растворе, и необходимостью сопоставления полученных результатов с таковыми, представленными в [4].

Все используемые реагенты были марки «хч» или «осч». Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду.

3. Результаты и их обсуждение

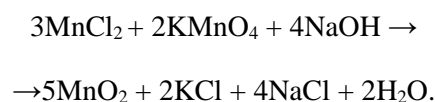
Бирнессит (birnessite) – нестехиометрический диоксид марганца, в котором марганец находится в степенях окисления +3 и +4. Бирнессит имеет слоистую структуру с типичным межслоевым расстоянием ~ 7 Å. Слои образованы октаэдрами $[\text{MnO}_6]$, которые соединены боковыми ребрами. В межслоевом пространстве находятся различные катионы (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др.) и молекулы воды.

Синтетический бирнессит получают в виде пористого мелкодисперсного порошка. Он имеет высокую удельную площадь поверхности (от нескольких до сотен $\text{м}^2/\text{г}$) и низкую точку нулевого заряда ~ 2,25 [15]. Бирнессит хорошо зарекомендовал себя в качестве сорбента для тяжелых металлов и радионуклидов, а также в процессах каталитического окисления как органических, так и неорганических загрязняющих веществ [11, 16]. В связи с этим были проведены исследования по разработке методов получения синтетического бирнессита (например, гидротермальный, гидротермально-волновой, химический, электрохимический, термический и др.) и анализу его свойств.

Наиболее используемым методом получения синтетического бирнессита является химический. В работе [17] рассмотрены четыре основных варианта использования химического метода получения синтетического бирнессита. *Первый вариант* основан на окислении Mn^{2+} в щелочной среде (через образование $\text{Mn}(\text{OH})_2$) потоком кислорода. Чистый бирнессит был также получен при использовании в качестве окислителя H_2O_2 вместо O_2 . *Второй вариант* получения бирнессита основан на восстановлении иона MnO_4^- концентриро-

ванной соляной кислотой. В качестве восстанавливающих агентов могут быть использованы также различные органические соединения – фумаровая кислота, спирты и др. Этот вариант химического метода может включать этапы длительной выдержки при повышенной температуре, прокаливания при температуре выше 400 - 450 °С или гидротермальной выдержки. *Третий вариант* основан на прямом преобразовании гаусманита (Mn_3O_4) в бирнессит в результате растворения/перекристаллизации в щелочной среде. *Четвертый вариант* основан на окислительно-восстановительной реакции между MnO_4^- и Mn^{2+} в щелочной среде. Наиболее используемым вариантом химического метода оказался четвертый (окислительно-восстановительный).

Для синтеза бирнессита нами был выбран химический окислительно-восстановительный метод. Бирнессит был получен в результате реакции между Mn^{2+} (раствор хлорида марганца) и MnO_4^- (раствор перманганата калия) в щелочной среде:



Диоксид марганца, полученный в результате синтеза, представляет собой черный мелкодисперсный порошок. Электронно-микроскопические снимки показывают, что диоксид марганца формируется в виде округлых частиц с размерами 20 - 30 мкм, однако при большем увеличении можно видеть, что частицы представляют собой агломераты мелких глобул с размерами 200 - 250 нм (рис. 1). Результаты микроанализа частиц показали наличие в их составе таких элементов, как натрий, калий, марганец, кислород.

В научной литературе отмечают, что диагностика как природного, так и синтетического бирнессита представляет определенную проблему, так как минеральная фаза формируется в виде мелкодисперсных, слабо окристаллизованных частиц. Дифрактограммы показывают широкие размытые пики, в связи с чем бирнессит в литературе часто определяют как аморфный или гидратированный оксид марганца. Детальные исследования природных и синтетических бирнесситов с использованием современных методов анализа позволили выделить несколько структурных типов – триклинный и гексагональный бирнессит. Было найдено также, что гексагональный бирнессит может иметь как упорядоченную, так и разупорядоченную (турбостратную) структуру, в которой отсутствует дальний порядок в направлении оси с [18, 19].

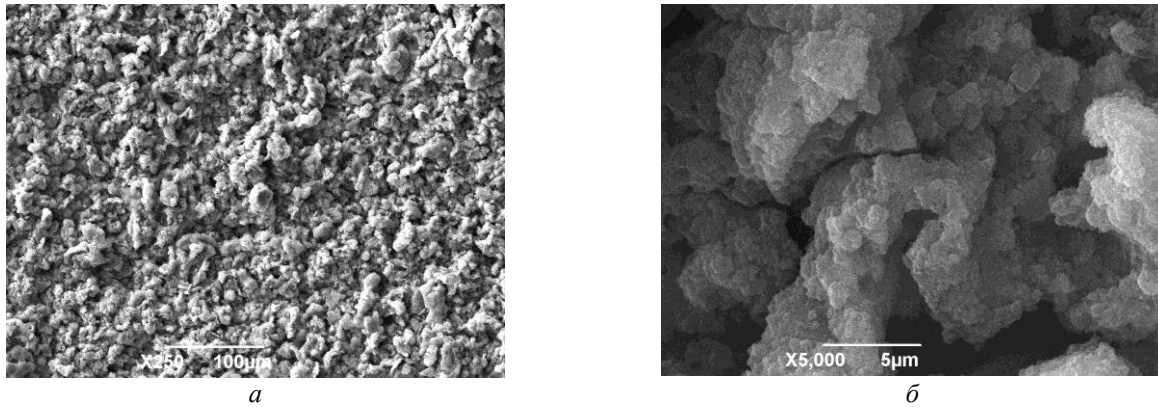


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц синтезированного диоксида марганца при разных увеличениях.

На рис. 2 представлена дифрактограмма синтезированного образца. На дифрактограмме проявляются пики при $2\theta = 12,4^\circ, 25,0^\circ, 37,0^\circ, 65,6^\circ$. Положение максимумов и соотношение интенсивностей этих пиков практически идентичны данным, опубликованным для гексагонального турбостратного бирнессита [18, 19]. Пики на спектре сильно уширены, что указывает на слабо окристаллизованную структуру образца.

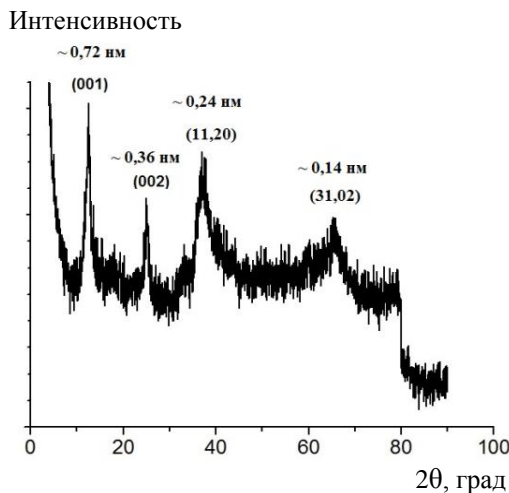


Рис. 2. Дифрактограмма синтезированного диоксида марганца.

Процесс сорбции ионов стронция синтезированным бирнесситом изучали с использованием пяти модельных растворов с одинаковой концентрацией ионов стронция (0,35 ммоль/л) и близкими значениями pH (~ 6 - 7). Растворы подобраны так, чтобы оценить влияние ионов натрия и калия (в растворах средней и высокой минерализации), а также кальция на сорбционные параметры синтезированного образца. Первый раствор содержит ионы стронция – однокомпонентный по катиону раствор. Второй раствор содержит наряду с ионами стронция ионы натрия (0,1 моль/л). Третий раствор содержит наряду с ионами стронция ионы натрия и калия (0,2 и 0,1 моль/л соответственно). Четвертый раствор – двухкомпонентный раствор, содержащий ионы стронция и кальция (0,01 моль/л). Пятый раствор содержит ионы стронция, кальция, натрия и калия.

Результаты определения адсорбционных параметров синтезированного образца представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты адсорбции ионов стронция из модельных растворов

№	Раствор	Адсорбция, мг/г	Эффективность адсорбции, %	K_d , мл/г
1	SrCl_2 (0,35 ммоль/л Sr^{2+})	9,7	98,6	$2,0 \cdot 10^4$
2	$\text{SrCl}_2 + \text{NaCl}$ (0,35 ммоль/л $\text{Sr}^{2+} + 0,1$ моль/л Na^+)	8,7	90,3	$2,9 \cdot 10^3$
3	$\text{SrCl}_2 + \text{NaCl} + \text{KCl}$ (0,35 ммоль/л $\text{Sr}^{2+} + 0,2$ моль/л $\text{Na}^+ + 0,1$ моль/л K^+)	8,4	87,9	$2,1 \cdot 10^3$
4	$\text{SrCl}_2 + \text{CaCl}_2$ (0,35 ммоль/л $\text{Sr}^{2+} + 0,01$ моль/л Ca^{2+})	4,5	46,8	$2,6 \cdot 10^2$
5	$\text{SrCl}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{NaCl} + \text{KCl}$ (0,35 ммоль/л $\text{Sr}^{2+} + 0,01$ моль/л $\text{Ca}^{2+} + 0,2$ моль/л $\text{Na}^+ + 0,1$ моль/л K^+)	4,4	43,4	$2,4 \cdot 10^2$

Полученные результаты показывают, что синтезированный бирнессит турбостратной структу-

ры эффективно сорбирует ионы стронция. Степень извлечения ионов стронция из однокомпо-

нентного раствора достигает ~ 99 %, а K_d – $2,0 \cdot 10^4$ см³/г. Во втором и третьем растворах, содержащих ионы натрия, а также натрия и калия, степень извлечения немного уменьшается (до ~90 и 88 % соответственно). Очевидно, что увеличение концентрации ионов щелочных металлов в растворе от 0,1 до 0,3 моль/л не приводит к заметному изменению адсорбционных параметров. Этот факт указывает, что ионы натрия и калия (в изученных концентрациях) не являются конкурирующими при сорбции ионов стронция на бирнессите и не оказывают существенно влияния на сорбционный процесс. В растворе,

содержащем ионы кальция, адсорбционные параметры бирнессита заметно уменьшаются. Такое влияние кальция связано с похожими геохимическими свойствами и близкими размерами ионов Sr^{2+} и Ca^{2+} , в связи с чем эти катионы являются конкурентами на сорбционные места. Наличие ионов натрия и калия в растворе с ионами кальция не оказывает дополнительного влияния на процесс сорбции стронция.

Полученные результаты были сопоставлены с литературными данными (табл. 2) для ряда сорбентов, используемых для извлечения ⁹⁰Sr [3, 8].

Таблица 2. Значения коэффициентов распределения (K_d) ⁸⁵Sr на различных сорбентах

Название адсорбента	Значения K_d ⁸⁵ Sr в растворе, см ³ /г	
	0,1 М NaNO ₃	0,01 М Ca(NO ₃) ₂
Оксигидраты, соли поливалентных металлов и многоосновных кислот		
Природный пиролюзит (MnO ₂)	$1,1 \cdot 10^3$	16
ИСМА-3 (смешанный оксид марганца (III, IV)-алюминия)*	$3,8 \cdot 10^4$	500
ИСМ-S (смешанный оксид марганца (III, IV)**)	$4,0 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$
МДМ (MnO ₂)***	$4,0 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^3$
Термоксид-5 (TiO ₂)	49	9
Фосфат титана	60	440
Фосфат циркония	40	75
Силикотитанат натрия	$3,0 \cdot 10^4$	$2,5 \cdot 10^4$

* Со структурой псиломелана (криптомелана).

** С составом криптомелана.

*** Модифицированный диоксид марганца; прошел термическую модификацию, структура не указана.

Как следует из табл. 2, сорбенты на основе диоксида марганца проявляют повышенную селективность к стронцию в присутствии ионов натрия. Наличие ионов кальция в растворе приводит к резкому ухудшению сорбции ионов стронция на всех представленных сорбентах. Максимальная сорбция стронция наблюдается на силикотитанате натрия и сорбенте марки МДМ. Согласно информации, представленной в [8], МДМ – модифицированный диоксид марганца, который прошел термическую модификацию (структура не указана).

Полученные нами результаты (см. табл. 1) согласуются с литературными данными для сорбентов на основе диоксида марганца (см. табл. 2) в том, что ионы натрия не оказывают существенного влияния на сорбцию стронция, в то время как присутствие ионов кальция в растворе приводит к значительному уменьшению значений адсорбции. В представленной работе не ставилась задача найти оптимальные параметры сорбции. Тем не менее при сопоставлении табл. 1 и 2 можно видеть, что образцы диоксида марганца с туннельной структурой (ИСМА-3, ИСМ-S) и прошедшие термическую модификацию (МДМ)

в любом случае имеют более высокие адсорбционные параметры и характеризуются более высокой селективностью по отношению к ионам стронция (в присутствии ионов кальция), чем синтезированный нами образец.

Задачами последующих работ должны быть синтез и исследование сорбционных свойств диоксида марганца с туннельной структурой, а также исследование влияния термической модификации на адсорбционные параметры диоксида марганца. В связи с тем, что природные минералы диоксида марганца, которые являются концентраторами ⁹⁰Sr, широко распространены в почвах и донных отложениях различных водоемов, необходимо провести исследования по возможности их использования в качестве маркеров при проведении радиационного мониторинга загрязненных территорий.

4. Выводы

Получен синтетический диоксид марганца, который в выбранных условиях синтеза (окислительно-восстановительный метод в щелочной среде) формируется в виде округлых частиц, представляющих собой агломераты мелких гло-

бул с размерами 200 - 250 нм.

Рентгенофазовый анализ позволил диагностировать диоксид марганца как бирнессит гексагональной неупорядоченной (турбостратной) структуры.

Синтезированный бирнессит является эффективным материалом для удаления ионов стронция из однокомпонентных растворов. Присутствие ионов щелочных металлов в мультикомпонентных растворах (до $\sim 0,3$ М) не оказывает существенного влияния на его адсорбционные параметры. Присутствие ионов кальция в растворе приводит к значительному снижению ад-

сорбции стронция. Но учитывая значительный избыток ионов кальция по сравнению с ионами стронция в модельном растворе ($\text{Ca/Sr} \sim 30/1$) и достаточно высокие адсорбционные параметры, полученные в сорбционных экспериментах, синтезированный бирнессит можно рассматривать как сорбент с высокой селективностью по отношению к ионам стронция.

Сорбционные параметры синтезированного образца ниже, чем опубликованные для образцов диоксида марганца, имеющих туннельную структуру типа криптомелана или прошедших термическую модификацию.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Г.В. Мясоедова, В.А. Никашина. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред. *Рос. хим. журнал* 50(5) (2006) 55.
2. В.А. Авраменко и др. Современные технологии в практике обращения с «проблемными» ЖРО в Дальневосточном регионе как перспектива для «Фукусима-1». *Современные наукоемкие технологии* 10 (2016) 9.
3. В.В. Милютин и др. Сорбционные технологии в современной прикладной радиохимии. *Сорбционные и хроматографические процессы* 16(3) (2016) 313.
4. Г.В. Леонтьева. Структурная модификация оксидов марганца (III, IV) при синтезе сорбентов, селективных к стронцию. *Ж. прикл. химии* 70(10) (1997) 1615.
5. S.A. Kirillov, T.V. Lisnycha, O.I. Pendeluk. Appraisal of mixed amorphous manganese oxide/titanium oxide sorbents for the removal of strontium-90 from solutions, with special reference to Savannah river site and Chernobyl radioactive waste simulants. *Adsorpt. Sci. Technol.* 24(10) (2006) 895.
6. T.P. Valsala et al. Separation of strontium from low-level radioactive waste solutions using hydrous manganese dioxide composite materials. *J. Nucl. Mater.* 404 (2010) 138.
7. S. Oh, W.S. Shin, S.J. Choi. Hydrous manganese oxide-polyacrylonitrile (HMO-PAN) composite for the treatment of radioactive laundry wastewater. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303 (2015) 495.
8. В.В. Милютин. Физико-химические методы извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности. Автореф. дис. д-ра хим. наук (Москва, 2008) 49 с.
9. A. Dyer et al. Sorption behavior of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides. *Chem. Mater.* 12(12) (2000) 3798.
10. J.W. Murray. The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 39(4) (1975) 505.
11. J.E. Post. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 96 (1999) 3447.
12. В.А. Кузнецов, В.А. Генералова, В.П. Кольнеков. Формы нахождения стронция-90 и цезия-137 на железистых гипергенных минералообразованиях. Докл. АН Беларуси 37(2) (1993) 201.
13. В.А. Кузнецов, В.А. Генералова. Радионуклиды и коллоидные соединения марганца в ландшафтах. *Литасфера/Lithosphere* 1 (1994) 146.
14. Ю.А. Ворошилов и др. Изучение сорбента ИСМ-S и испытания основанной на нем сорбционной технологии очистки воды водоема-накопителя ПО «Маяк» от ^{90}Sr . *Радиохимия* 45(1) (2003) 62.
15. J.W. Murray. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* 46(3) (1974) 357.
16. C.K. Remucal, M. Ginder-Vogel. A critical review of the reactivity of manganese oxides with organic contaminants. *Environ. Sci. Process. Impacts* 16(6) (2014) 1247.
17. H. Boumaiza et al. Conditions for the formation of pure birnessite during the oxidation of Mn (II) cations in aqueous alkaline medium. *J. Solid State Chem.* 248 (2017) 18.
18. V.A. Drits, B. Lanson, A.C. Gaillot. Birnessite polytype systematics and identification by powder X-ray diffraction. *Am. Mineral.* 92(5-6) (2007) 771.
19. M. Villalobos et al. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(14) (2003) 2649.

Ю. В. Бондар*, С. В. Кузенко

ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», Київ, Україна

*Відповідальний автор: juliavad@yahoo.com

**СИНТЕЗ ДІОКСИДУ МАНГАНУ ТИПУ БІРНЕСИТУ
ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ІОНІВ СТРОНЦІЮ ІЗ ЗАБРУДНЕНИХ ВОД**

Діоксид мангану є перспективним матеріалом для селективного видалення іонів стронцію з мультикомпонентних розчинів. Був синтезований діоксид мангану типу бірнеситу з гексагональною неупорядкованою структурою у вигляді округлих мікрочастинок. Синтезований зразок був апробований як сорбент для видалення іонів стронцію з одно- і мультикомпонентних розчинів. Показано, що бірнесит ефективно вилучає іони стронцію з однокомпонентного розчину. Присутність іонів лужних металів (до ~ 0,3 М) у мультикомпонентному розчині не має істотного впливу на адсорбцію, але присутність іонів кальцію в розчині (Ca/Sr ~ 30/1) приводить до значного зниження адсорбції. Досить високі адсорбційні параметри, які були отримані в експериментах, дозволяють розглядати синтезований бірнесит як сорбент із високою селективністю до іонів стронцію.

Ключові слова: діоксид мангану, бірнесит, адсорбція, селективність, ^{90}Sr

Yu. V. Bondar*, S. V. Kuzenko

State Institution "Institute of Environmental Geochemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine",
Kyiv, Ukraine

*Corresponding author: juliavad@yahoo.com

**SYNTHESIS OF BIRNESSITE-TYPE MANGANESE OXIDE
FOR REMOVAL OF STRONTIUM IONS FROM CONTAMINATED WATER**

Manganese oxide is perspective material for selective removal of strontium ions from multicomponent solutions. Birnessite-type manganese oxide with the hexagonal disordered structure has been synthesized in the form of round microparticles. The synthesized samples have been tested for the removal of strontium ions from mono - and multicomponent solutions. It was found that birnessite can effectively remove strontium ions from monocomponent solutions. The presence of alkaline metal ions (up to ~ 0.3 M) in the multicomponent solutions has no significant effect on adsorption; however, calcium ions (Ca/Sr ~ 30/1) lead to the considerable decrease in adsorption. The rather high adsorption parameters received in the experimental work allow to consider the synthesized birnessite as a sorbent with high selectivity towards strontium ions.

Keywords: manganese dioxide, birnessite, adsorption, selectivity, ^{90}Sr

REFERENCES

- G.V. Myasoyedova, V.A. Nikashina. Sorption materials for the extraction of radionuclides from aquatic environments. *Rossiyskiy Khimicheskii Zhurnal* 50(5) (2006) 55. (Rus)
- V.A. Avramenko et al. Modern technologies in the practice of handling with "problem" LRW in the Far East region as a perspective for "Fukushima-1". *Sovremennyye Naukoymkiye Tekhnologii* 10 (2016) 9. (Rus)
- V.V. Milyutin et al. Sorption technologies in modern applied radiochemistry. *Sorbtsionnyye i Khromato-Graficheskiye Protsessy* 16(3) (2016) 313. (Rus)
- G.V. Leont'yeva. Structural modification of manganese oxides (III, IV) in the synthesis of sorbents selective for strontium. *Zhurnal Prikladnoy Khimii* 70(10) (1997) 1615. (Rus)
- S.A. Kirillov, T.V. Lisnycha, O.I. Pendeluk. Appraisal of mixed amorphous manganese oxide/ titanium oxide sorbents for the removal of strontium-90 from solutions, with special reference to Savannah river site and Chernobyl radioactive waste simulants. *Adsorpt. Sci. Technol.* 24(10) (2006) 895.
- T.P. Valsala et al. Separation of strontium from low-level radioactive waste solutions using hydrous manganese dioxide composite materials. *J. Nucl. Mater.* 404 (2010) 138.
- S. Oh, W.S. Shin, S.J. Choi. Hydrous manganese oxide-polyacrylonitrile (HMO-PAN) composite for the treatment of radioactive laundry wastewater. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 303 (2015) 495.
- V.V. Milyutin. Physico-chemical methods for the extraction of radionuclides from liquid radioactive waste from low and medium levels of activity. Thesis Abstract of Doctor of Chemical Sciences (Moskva, 2008) 49 p. (Rus)
- A. Dyer et al. Sorption behavior of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides. *Chem. Mater.* 12(12) (2000) 3798.
- J.W. Murray. The interaction of metal ions at the manganese dioxide-solution interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* 39(4) (1975) 505.
- J.E. Post. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 96 (1999) 3447.
- V.A. Kuznetsov, V.A. Generalova, V.P. Kol'nenkov. Forms of strontium-90 and cesium-137 location on

- ferruginous hypergene mineral. *Doklady Akademii Nauk Belarusi* 37(2) (1993) 201. (Rus)
13. V.A. Kuznetsov, V.A. Generalova. Radionuclides and colloidal manganese compounds in landscapes. *Lithosphere* 1 (1994) 146. (Rus)
 14. Yu.A. Voroshilov et al. Studying the ISM-S sorbent and testing the sorption technology based on it for water purification from ^{90}Sr of the reservoir-storage of IA "Mayak". *Radiokhimiya* 45(1) (2003) 62. (Rus)
 15. J.W. Murray. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* 46(3) (1974) 357.
 16. C.K. Remucal, M. Ginder-Vogel. A critical review of the reactivity of manganese oxides with organic contaminants. *Environ. Sci. Process. Impacts* 16(6) (2014) 1247.
 17. H. Boumaiza et al. Conditions for the formation of pure birnessite during the oxidation of Mn(II) cations in aqueous alkaline medium. *J. Solid State Chem.* 248 (2017) 18.
 18. V.A. Drits, B. Lanson, A.C. Gaillot. Birnessite polytype systematics and identification by powder X-ray diffraction. *Am. Mineral.* 92(5-6) (2007) 771.
 19. M. Villalobos et al. Characterization of the manganese oxide produced by *Pseudomonas putida* strain MnB1. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67(14) (2003) 2649.

Надійшла 03.08.2018

Received 03.08.2018