

О. В. Коваленко^{1,*}, О. О. Кряжич², Г. М. Веремійченко¹, О. А. Волох¹¹ Інститут ядерних досліджень НАН України, Київ, Україна² Східноукраїнський національний університет ім. В. Даля, Сєвєродонецьк, Україна*Відповідальний автор: akovalenko@kinr.kiev.ua**ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЇ ТРИТІЮ ТЕРМІЧНО ОБРОБЛЕНИМИ
ГЛИНИСТИМИ ПОРОДАМИ**

Досліджено особливості адсорбції тритію глинистими породами, що складаються головним чином з глинистих мінералів з високими абсорбційними властивостями до оксиду тритію (НТО) і надважкої води (Т₂О) після їхньої термічної обробки при температурі 105 та 500 °С. Спостереження проводилось у закритій системі «трیتیювана вода – глиниста порода». Отримано показники динаміки зростання адсорбції тритію термічно обробленими глинистими породами протягом 380 діб. Виявлено, що адсорбція тритію в даній системі спостереження активно зростає перші 30 - 40 діб для всіх досліджуваних порід, а потім уповільнюється. Білі глини зберігають зростання адсорбції на всьому проміжку спостереження (380 діб).

Ключові слова: тритійована вода, порова вода, адсорбційна вода, термічна обробка, гідравлічна проникність.

1. Вступ

Тритій (³H) у навколишнє середовище потрапляє як у процесі штатної роботи АЕС, так і в результаті аварій на атомних об'єктах та підприємствах з переробки радіоактивних відходів. В Україні внесок у забруднення навколишнього середовища тритієм вносять пункти збереження радіоактивних відходів (ПЗРВ) Державної корпорації «Українське державне об'єднання “Радон” та об'єкт “Укриття”», в яких за станом на 2012 р. зберігалось близько $6 \cdot 10^{15}$ Бк тритію [1]. Підвищення вмісту техногенного тритію в об'єктах навколишнього середовища країн Євросоюзу також викликає занепокоєння, зокрема вздовж французького узбережжя Ла-Маншу з виходом до Північного моря, що стало результатом роботи чотирьох французьких АЕС. Хоча спостереження відзначають незначне фракціонування ізотопів [2], проте вказують на необхідність подальшого вивчення властивостей тритію [3] та підвищення контролю за витоками та можливості акумуляції їх у навколишньому середовищі [4].

Враховуючи зазначене, актуальною задачею є пошук шляхів мінімізації впливу техногенного тритію на екосистему, у тому числі пошук та розробка адсорбентів [5] у вигляді бар'єрів [6], що дозволять зв'язати та вилучити небезпечний радіоізотоп з екосистеми або запобігти його подальшому розповсюдженню. Для вирішення такої задачі розглядають іонно-ізотопний обмін глинистих мінералів (каолініту, гідрослюди, монтморилоніту, палигорськіту тощо) – основних складових глинистих порід, який пояснює їхні унікальні бар'єрні та сорбційні особливості [7]. Наведене і використовується для зменшення міграції тритію

[1], бо фізико-хімічні властивості глинистих мінералів пов'язані з ефективною поверхнею кристалів, зі структурою та розмірами не більше 0,5 - 5 мкм [8]. Саме це обумовлює здатність глинистих мінералів до сорбції, іонного обміну, каталітичної дії, тиксотропного коагуляційного структуроутворення – тобто проявів властивостей, пов'язаних з ефективною поверхнею кристалів [6]. Вважається, що кінцева величина сорбції глиною радіонуклідів залежить від таких параметрів, як рН та іонна сила, а характер сорбції залишається незмінним [7]. У роботі [8] зазначається, що при дослідженні взаємодії дисоційованих молекул оксиду тритію (НТО) з монтморилонітом й палигорськітом виявлено інтенсифікацію обмінного процесу між структурними ОН-групами матриці мінералів та ОТ-групами розчину НТО в перші 30 - 50 діб, а потім процес зазнавав уповільнення. У роботі [9] підтверджується інтенсифікація зазначеного процесу, але наводиться термін у 10 - 20 діб і підкреслюється, що доступ іонів НТО для обміну з ОН-групами каолініту складніший, хоча кількість таких груп більша в порівнянні з іншими глинистими мінералами.

Базуючись на дослідженнях [10 - 12] відносно швидкості іонного обміну на розділі фаз «вода – глинистий мінерал», а також враховуючи особливості виникнення від'ємних структурних зарядів на площині мінералів при розбавленні глинистого мінералу тритійованою водою [13 - 14] та утворення електричних полів, що впливають на адсорбцію [15], можна прослідкувати особливості міжфазової взаємодії, як це представлено в [5], але з іншими мінералами при їхній термічній обробці при температурі 100 - 500 °С.

Метою роботи є дослідження залежностей іонно-ізотопного обміну між оксидом тритію та термічно обробленими глинистими породами у закритій системі «тритійована вода – глиниста порода» протягом 380 діб.

2. Об'єкти та методика досліджень

Для досліду було підготовлено ряд зразків глинистих порід масою $m = 30$ г кожний – червоної та білої глини зі Старобільського району Луганської області, білої глини Вінницького родовища, блакитної глини з Новопсковського району Луганської області, китайської каолінової глини (косметичної), бентоніту зі Слов'янського родовища Донецької області.

Зразки старобільської та вінницької білих глин, старобільської червоної та новопсковської блакитної глини відбиралися з виходів глинистих порід на поверхню поблизу населених пунктів, бентоніт – з родовища (фасовані упаковки для технічних потреб), каолін китайський – продукція (косметична глина).

Зразки глинистих порід випалювалися при температурі 105 та 500 °С протягом 4 год і поміщалися в тритійовану воду об'ємом $V = 1$ л певної питомої активності тритію Q_w , після цього проводилися спостереження зміни питомої активності Q_v протягом 380 діб. Вимірювання питомої акти-

вності тритію у воді проводилося на сцинтиляційному аналізаторі Tri-Carb Liquid Scintillation Analyzer model 2700 TR за методикою виробника приладу. Задачею досліду було відслідкувати найбільш оптимальні параметри адсорбування тритію глинистою породою за час перебування її у тритійованій воді за умов закритої експериментальної системи при ряді заданих обмежень.

Питома активність тритію, адсорбованого глинистою породою, розраховувалась за формулою [16]

$$Q_m = \frac{(Q_w - Q_v) \cdot V}{m},$$

де Q_m – питома активність тритію, адсорбована глинистою породою, Бк/г; Q_w та Q_v – питома активність тритію в тритійованій воді до та після експерименту, Бк/л; V – об'єм тритійованої води, л; m – маса адсорбенту (глинистої породи), г.

3. Результати досліджень та обговорення

У таблиці та на рис. 1 наведено динаміку адсорбції тритію природною старобільською білою глиною за час перебування її у тритійованій воді та термічно обробленою при температурі 105 та 500 °С. Температурний режим випалювання для глинистих порід обрано за [17, 18].

Динаміка адсорбції тритію природною старобільською білою глиною

Час адсорбції, доба	$(Q_w) = 14606$ Бк/л		$(Q_w) = 16712$ Бк/л		$(Q_w) = 18431$ Бк/л	
	Природна		Випалена при 105 °С		Випалена при 500 °С	
	Q_v , Бк/л	Q_m , Бк/г	Q_v , Бк/л	Q_m , Бк/г	Q_v , Бк/л	Q_m , Бк/г
0 (1 год)	14055	18,4	13731	99,3	18208	7,4
2	13302	43,5			15105	110,9
7	13270	44,5	13552	105,3		
10	13003	53,4	13191	117,4		
12					14268	138,8
19					14262	138,9
20	12681	64,1	13142	119		
26					14206	140,8
27	12318	76,2	12894	127,3		
33					14071	145,3
34	11847	91,9	12441	142,4		
41	11326	109,3	12323	146,3		
75					13621	160,3
83	11043	118,7	11820	163,1		
380					11337	236,6

Спостерігається зростання адсорбції тритію в усіх термічно оброблених глинистих породах. При термічній обробці 105 °С поверхневоадсорбована та порова (інтерстиційна) вода видаляється з мінералу, чим створюються, імовірно,

умови для підвищення гідравлічної проникності молекул НТО до іонно-обмінних позицій [5, 17].

З наведених даних видно, що найбільш цікавий результат проявляється після випалення зразків глини при температурі 500 °С.

Схожі експериментальні результати отримані для старобільської червоної глини, вінницької білої глини, китайської каолінової глини, слов'янського бентоніту та новопоксовської блакитної глини.

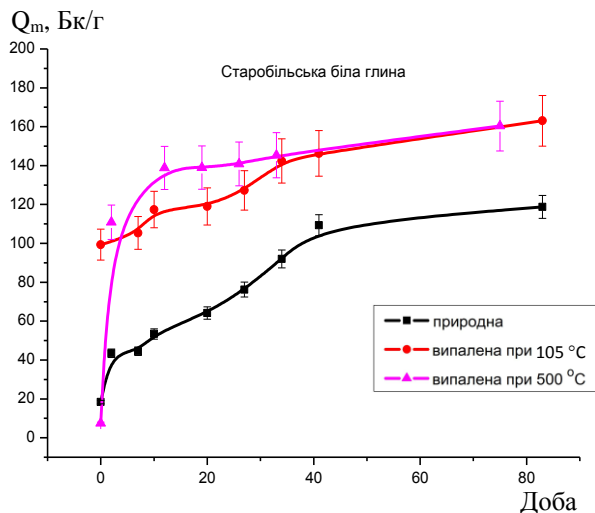


Рис. 1. Динаміка адсорбції тритію природною старобільською білою глиною.
(Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

При обраній в експерименті температурній обробці 500 °С, імовірно, було досягнуто часткове видалення структурно зв'язаної води, що сприяло зростанню іонно-ізотопному обміну в позиціях структурних ОН-груп [5, 17, 18] та дозволило досягти зв'язування тритію в середньому на 20 %.

4. Основні результати та висновки

1. Термічна обробка глинистих порід, імовірно, сприяє підвищенню гідравлічної проникності потенційного адсорбенту та стабільному зростанню іонно-обмінних процесів.

Порівняльний графік динаміки адсорбції тритію глинистими породами, випаленими при температурі 500 °С, представлено на рис. 2.

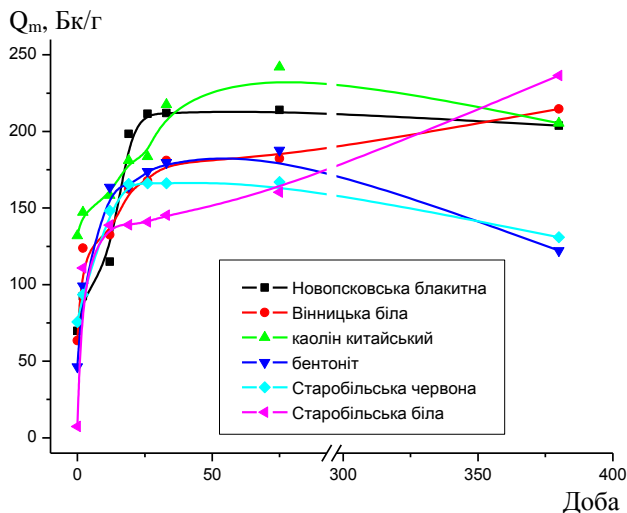


Рис. 2. Динаміка адсорбції тритію глинистими породами, випаленими при 500 °С.
(Див. кольоровий рисунок на сайті журналу.)

Адсорбція тритію глинистими породами в закритій системі «тритійована вода – глиниста порода» зростає стабільно в часі як за випаленими, так і не за випаленими зразками перші 30 - 40 діб, хоча у випалених зразках проявляється більш активно, а потім уповільнюється або призупиняється. Білі глини зберігали зростання адсорбції на всьому проміжку спостереження – 380 діб.

2. При обраній в експерименті термічній обробці глинистих порід при температурі 500 °С, імовірно, було досягнуто часткове видалення структурно зв'язаної води, що підвищило гідравлічну проникність мінералу та зростання адсорбції тритію в середньому на 20 %.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. В.В. Долін та ін. Тритій у біосфері (К.: Наук. думка, 2012) 224 с.
2. M. Masson et al. Tritium along the French coast of the English Channel. *Radioprotection, Suppl. 1(40) (2005) 621*.
3. M.P. Little, B.E. Lambert. Systematic review of experimental studies on the relative biological effectiveness of tritium. *Radiat. Environ. Biophys. 47 (2008) 71*.
4. S. Dingwall et al. Human Health and the Biological Effects of Tritium in Drinking Water: Prudent Policy through Science – Addressing the ODWAC New Recommendation. *Dose-Response 9(1) (2011) 6*.
5. А. Пушкарев, И. Руденко, В. Скрипкин. Адсорбция трития из водных растворов термически обработанными глинистыми минералами. *Вісн. Київ. Нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка 4(71) (2015) 43*.
6. М.Н. Сабодина, С.Н. Калмыков, Ю.А. Сапожников. Сорбционные свойства бентонитовых глин по отношению к некоторым радионуклидам. *Вест. Отд. наук о земле 1(22) (2004) 78*.
7. Т.В. Дудар та ін. Бар'єрні властивості природних глинистих мінералів. *Вісн. Нац. авіац. ун-ту 1 (2009) 56*.
8. Е.Г. Куковский. *Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов* (К., Наук. думка, 1966) с. 45.
9. A. López-Galindo et al. Tritium redistribution between water and clay minerals. *Applied Clay Science 39 (2008) 151*.
10. V.I. Goldansky, L.I. Trahtenberg, V.N. Flerov. *Tunneling Phenomena in Chemical Physics* (N.-Y.: Gordon and Breach Science Publishers, 1989) 328 p.
11. S. Hammes-Shiffer. Mixed quantum-classical dynamics of single proton, multiple proton, and proton-

- coupled electron transfer reaction in the condensed phase. *Advances in Classical Trajectory Methods* 3 (1998) 73.
12. D. Zakn, J. Brickmann. Quantum-classical simulation of proton migration in water. *Jsr. J. Chem.* 39(3-4) (1999) 463.
 13. P. Fenoll Hach-Ali et al. Tritium accumulation and preservation into phyllosilicates and mineral mixtures for environmental protection. Annex 1. Project INTAS 2001-2166 (TRITAR). Final report, 2001, p. 1.
 14. В.Г. Попов, Р.Ф. Абдрахманов. *Ионообменная концепция в генетической гидрогеохимии* (Уфа: Гилем, 2013) 356 с.
 15. E.A. Kalinichenko et al. Tritium accumulation in structures of clay minerals. *Clay Minerals* 37 (2002) 497.
 16. І.М. Руденко та ін. Тритієвий індикатор ефективності термомодифікації адсорбційних властивостей кліноптилоліту. *Мінерал. журн.* 39(2) (2017) 64.
 17. У.А. Дир, Р.А. Хауи, Дж. Зусман. *Породообразующие минералы*. Т. 3 (Москва: Мир, 1965) 318 с.
 18. О.В. Пушкарьов та ін. Мінеральний адсорбент тритію на основі сапоніту та цеоліту. *Зб. наук. пр. Ін-ту геохімії навколиш. середовища* 25 (2016) 38.

А. В. Коваленко^{1,*}, О. А. Кряжич², Г. Н. Веремейченко¹, Е. А. Волох¹

¹ *Институт ядерных исследований НАН Украины, Киев, Украина*

² *Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля, Северодонецк, Украина*

*Ответственный автор: akovalenko@kinr.kiev.ua

ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ ТРИТИЯ ТЕРМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫМИ ГЛИНИСТЫМИ ПОРОДАМИ

Исследованы особенности адсорбции трития глинистыми породами, которые состоят главным образом из глинистых минералов с высокими адсорбционными способностями к оксиду трития (HTO) и сверхтяжелой воде (T₂O), после их термической обработки при температуре 105 и 500 °C. Наблюдение проводилось в закрытой системе «тритированная вода – глинистая порода». Получены показатели динамики роста адсорбции трития термически обработанными глинистыми породами в течение 380 сут. Обнаружено, что адсорбция трития в данной системе наблюдения активно растет первые 30 - 40 сут для всех исследуемых минералов, а затем замедляется. Белые глины сохраняют рост адсорбции на всем промежутке наблюдения (380 сут).

Ключевые слова: тритированная вода, поровая вода, адсорбционная вода, термическая обработка, гидравлическая проницаемость.

О. V. Kovalenko^{1,*}, O. O. Kryazhych², G. M. Veremiychenko¹, O. A. Volokh¹

¹ *Institute for Nuclear Research, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

² *Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Severodonetsk, Ukraine*

*Corresponding author: akovalenko@kinr.kiev.ua

RESEARCH OF THE ADSORPTION OF TRITIUM BY THERMALLY PROCESSED CLAY ROCKS

The features of tritium adsorption by clay rocks, which mainly consist of clay minerals with high adsorption abilities for tritium oxide (HTO) and super heavy water (T₂O), were studied after their thermal treatment at a temperature of 105 and 500 °C. The observation was carried out in a closed system “tritiated water - clay rock”. Indicators of the dynamics of growth of tritium adsorption by heat-treated clay rocks over 380 days are obtained. It was found that the adsorption of tritium in this observation system actively grows for the first 30 - 40 days for all the studied minerals, and then slows down. White clays retain an increase in adsorption over the entire observation period of 380 days.

Keywords: tritiated water, pore water, adsorption water, heat treatment, hydraulic permeability.

REFERENCES

1. V.V. Dolin et al. *Tritium in the Biosphere* (Kyiv: Naukova Dumka, 2012) 224 p. (Ukr)
2. M. Masson et al. Tritium along the French coast of the English Channel. *Radioprotection, Suppl.* 1(40) (2005) 621.
3. M.P. Little, B.E. Lambert. Systematic review of experimental studies on the relative biological effectiveness of tritium. *Radiat. Environ. Biophys.* 47 (2008) 71.
4. S. Dingwall et al. Human Health and the Biological Effects of Tritium in Drinking Water: Prudent Policy through Science – Addressing the ODWAC New Recommendation. *Dose-Response* 9(1) (2011) 6.
5. A. Pushkarev, I. Rudenko, V. Skripkin. Adsorption of tritium from aqueous solutions by thermally treated clay minerals. *Visnyk Kyivskoho Natsional'noho Universytetu Imeni Tarasa Shevchenka* 4(71) (2015) 43. (Rus)

6. M.N. Sabodin, S.N. Kalmykov, Yu.A. Sapozhnikov. Sorption properties of bentonite clays in relation to some radionuclides. *Vestnik Otdeleniya Nauk o Zemle* 1(22) (2004) 78. (Rus)
7. T.V. Dudar et al. Barrier properties of natural clay minerals. *Visnyk Natsional'noho Aviatsiynoho Universytetu (Proceedings of the National Aviation University)* 1 (2009) 56. (Ukr)
8. E.G. Kukovsky. *Structural Features and Physico-chemical Properties of Clay Minerals* (Kyiv: Naukova Dumka, 1966) p. 45. (Rus)
9. A. López-Galindo et al. Tritium redistribution between water and clay minerals. *Applied Clay Science* 39 (2008) 151.
10. V.I. Goldansky, L.I. Trahtenberg, V.N. Flerov. *Tunneling Phenomena in Chemical Physics* (N.-Y.: Gordon and Breach Science Publishers, 1989) 328 p.
11. S. Hammes-Shiffer. Mixed quantum-classical dynamics of single proton, multiple proton, and proton-coupled electron transfer reaction in the condensed phase. *Advances in Classical Trajectory Methods* 3 (1998) 73.
12. D. Zakn, J. Brickmann. Quantum-classical simulation of proton migration in water. *Jsr. J. Chem.* 39(3-4) (1999) 463.
13. P. Fenoll Hach-Ali et al. Tritium accumulation and preservation into phyllosilicates and mineral mixtures for environmental protection. Annex 1. Project INTAS 2001-2166 (TRITAR). Final report, 2001, p. 1.
14. V.G. Popov, R.F. Abdrakhmanov. *Ion Exchange Concept in Genetic Hydrogeochemistry* (Ufa: Gilem, 2013) 356 p. (Rus)
15. E.A. Kalinichenko et al. Tritium accumulation in structures of clay minerals. *Clay Minerals* 37 (2002) 497.
16. I.M. Rudenko et al. Tritium indicator of efficiency of thermomodification of adsorption properties of clinoptilolite. *Mineralohichnyy Zhurnal (Mineralogical Journal)* 39(2) (2017) 64. (Ukr)
17. W.A. Deer, R.A. Howie, J. Zussman. *Rock-Forming Minerals*. Vol. 3 (Moskva: Mir, 1965) 318 p. (Rus)
18. O.B. Pushkarev et al. Tritium mineral adsorbent based on saponite and zeolite. *Zbirnyk Naukovykh Prats' Instytutu Heokhimiyi Navkolyshn'oho Seredovyschcha (Proc. of the Institute of Environmental Geochemistry)* 25 (2016) 38. (Ukr)

Надійшла/Received 07.11.2019