

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

**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

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі аналітичної та радіохімії Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України

**Науковий керівник:** доктор хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Пшинко Галина Миколаївна,**  
Інститут колоїдної хімії та хімії води  
ім. А.В. Думанського НАН України,  
завідувач відділу аналітичної та радіохімії;

**Офіційні опоненти:** доктор хімічних наук, професор  
**Зуб Юрій Леонідович,**  
Інститут хімії поверхні  
ім. О.О. Чуйка НАН України,  
завідувач відділу хімії поверхні гібридних матеріалів;

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник  
**Мелешевич Світлана Іванівна,**  
Інститут сорбції та проблем ендоекології,  
старший науковий співробітник відділу сорбції  
та тонкого неорганічного синтезу.

Захист відбудеться «19» травня 2016 р. о 16<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03680, МСП, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03680, МСП, м. Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

Автореферат розісланий «    » квітня 2016 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради,  
доктор хімічних наук

М.В. Мілюкін

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**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  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  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 радіонуклідів 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, фериольні 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  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  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 кондиціонування 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  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  у навколишньому середовищі;
- встановити природу сорбційної взаємодії  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  із водних середовищ та оптимізувати умови сорбції.

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

*Предмет дослідження* – радіонукліди  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$ , 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* –  $\beta$ -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  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  у навколишньому середовищі. Встановлено, що ГК і гідроксиди Fe(III) суттєво підвищують величини сорбції  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{137}\text{Cs}$ .

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  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{137}\text{Cs}$  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  $^{90}\text{Sr}$  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 методику 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 ШПГ, отримання модифікованого магнетитом клиноптилоліту та рентгенографічні дослідження здійснено спільно з к.х.н. О.О. Косоруковим. Вимірювання активності  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  виконано дисертантом особисто, визначення концентрації іонів  $\text{Cs}^+$  та  $\text{Sr}^{2+}$  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.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність проблеми, показано зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету і задачі роботи, висвітлено наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, особистий внесок здобувача та апробацію результатів.

**Розділ 1.** *Фізико-хімічні аспекти міграції  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  у довкіллі та при дезактивації водних середовищ.* Наведено аналіз літератури з питань міграційної поведінки природних та техногенних радіонуклідів у навколишньому середовищі. Розглянуто закономірності міграції радіоцезію та радіостронцію в об'єктах довкілля, фізико-хімічні методи вилучення зазначених радіонуклідів із водних середовищ та ґрунтів. Обґрунтовано важливість дослідження впливу модифікації глинистих мінералів у природних умовах на сорбційно-десорбційну поведінку  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  у навколишньому середовищі, на основі чого були сформульовані мета та наукові задачі дисертаційної роботи.

**Розділ 2.** *Об'єкти та методи дослідження.* Подано характеристику об'єктів, методів та методик експериментальних досліджень. У роботі використано розчини хлоридів цезію та стронцію, зразкові радіоактивні розчини  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  (радіоактивні мітки); розчини солей амонію:  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$  (амоній оксалат),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$  і  $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$  (одно- і двозаміщений амоній цитрат); ферум (III) хлориду; ГК та фульвокислоти (ФК), виділені із сапропелей Святошинських озер (м. Київ) і охарактеризовані за вмістом кислотних груп методом рН-потенціометричного титрування.

Для проведення сорбційних експериментів було використано: природні мінерали – монтморилоніт Черкаського, каолініт Глуховецького і клиноптилоліт Сокирницького родовищ; тютюнову руду Керченського залізорудного басейну; зразки монтморилоніту та каолініту, модифіковані ГК та гідроксидами Fe(III), модифікований магнетитом клиноптилоліт; синтетичні сорбенти – фероціанідну та карбонатну форми цинк-алюмінієвого ШПГ. Для всіх досліджуваних зразків сорбційних матеріалів було проведено рентгенографічний аналіз.

Активність  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  вимірювали на  $\beta$ -радіометрі КРК-1-01А, концентрацію іонів  $\text{Cs}^+$  та  $\text{Sr}^{2+}$  визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі «С-115-М1». Сорбцію цезію та стронцію проводили у статичному режимі. Для оцінки достовірності експериментальних даних використовували статистичні методи обробки результатів, а також метод добавок.

**Розділ 3.** *Сорбція  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  природними та модифікованими глинистими мінералами.* Досліджено вплив осаджених на поверхні монтморилоніту (М) і каолініту (К) ГК або гідроксидів Fe(III) (М-ГК, М-Fe, К-ГК, К-Fe, відповідно;

масова частка ГК або феруму у зазначених зразках – 5 %) на фізико-хімічні аспекти сорбції  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$ . Встановлено, що структура глинистих мінералів значною мірою впливає на сорбцію радіонуклідів: частка сорбованого  $^{137}\text{Cs}$  ( $\alpha$ ) для монтморилонітових зразків значно вища, ніж для каолінітових (рис. 1).

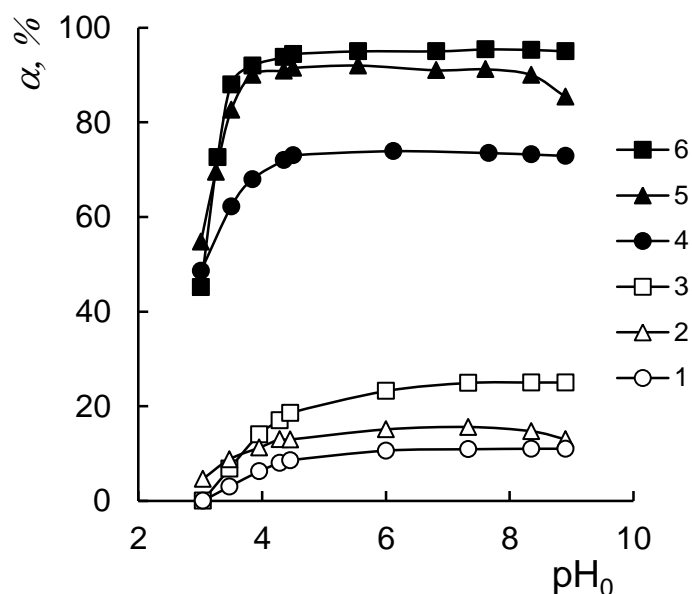


Рис. 1. Сорбція  $^{137}\text{Cs}$  каолінітовими (1-3) та монтморилонітовими (4-6) зразками глинистих мінералів: 1 – каолініт; 2, 5 – ГК-модифікований мінерал; 3, 6 –  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -модифікований мінерал; 4 – гідроксидів  $\text{Fe}(\text{III})$ , осаджених на монтморилоніті.

Шаруваті алюмосилікати зі структурою типу 1:1 сорбують радіонукліди за іонообмінним механізмом на активних центрах базальних граней часток, при цьому сорбція практично не залежить від pH. Мінерали зі структурою типу 2:1 сорбують радіонукліди не лише на активних центрах базальних граней часток, але і гідроксильними групами бічних граней, дисоціація яких зростає з підвищенням pH. Підтвердженням цього є отримані залежності значення коефіцієнту розподілу ( $K_d$ )  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  від pH (рис. 2). Із табл. 1 видно, що значення  $\alpha$   $^{137}\text{Cs}$  зростає також і при підвищенні вмісту ГК і гідроксидів  $\text{Fe}(\text{III})$ , осаджених на поверхні монтморилоніту.

Таблиця 1

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

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

Як видно з рис. 2, сорбція максимальна при  $\text{pH} > 4$ . У широкій області pH (4-8) значення  $K_d$  для М-Fe вищі, ніж для М-ГК, і значно вищі, ніж для М, що свідчить про участь функціональних груп ГК і феринольних груп, відповідно, у зв'язуванні радіонуклідів. В області pH 2-4 сорбція незначна, що може бути зумовлено конкуруючим впливом іонів  $\text{H}^+$ , а для М-Fe – також частковим розчиненням гідроксидів  $\text{Fe}(\text{III})$ , осаджених на поверхні матриці мінералу. Зниження сорбційної здатності М-ГК при  $\text{pH} > 8$  пов'язано із частковим переходом ГК, осаджених на поверхні монтморилоніту, в розчин.

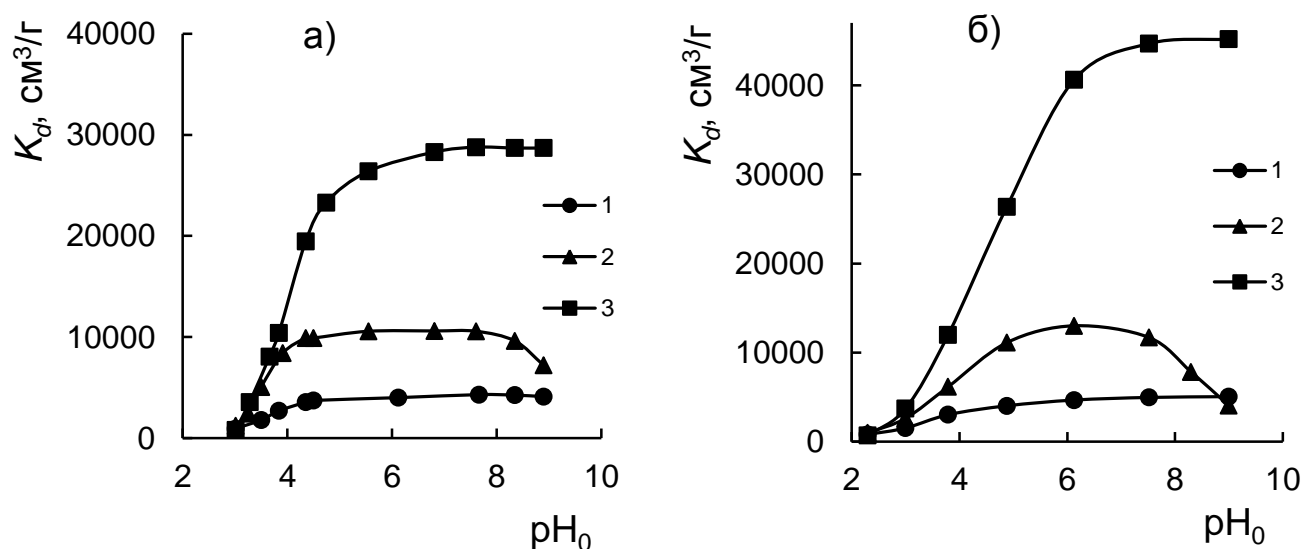


Рис. 2. Вплив рН водної фази на  $K_d$   $^{137}\text{Cs}$  (а) та  $^{90}\text{Sr}$  (б) для монтморилонітових зразків ( $A_{\text{Cs-137}} = A_{\text{Sr-90}} = 5 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup>):

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

Для встановлення структурних особливостей зв'язування ГК і гідроксидів Fe(III) із матрицею мінералу визначено питому поверхню ( $S_{\text{МГ}}$ ) досліджуваних зразків методом адсорбції метиленового голубого. Встановлено, що  $S_{\text{МГ}}$  зменшується в ряду  $\text{M} > \text{M-ГК} > \text{M-Fe}$  і складає 216, 181, 151  $\text{m}^2/\text{g}$ , відповідно (для каолінітових зразків – такий же ряд:  $\text{K} > \text{K-ГК} > \text{K-Fe}$  зі значеннями  $S_{\text{МГ}}$  25, 19, 16  $\text{m}^2/\text{g}$ , відповідно). Дані рентгенофазового аналізу повітряно-сухих, прогрітих (350 °C), а також насичених парами етиленгліколю (60 °C) монтморилонітових зразків дозволили зробити висновок, що ГК і гідроксиди Fe(III) блокують обмінні центри базальних граней (обмінний комплекс монтморилоніту не змінюється) і осаджуються лише на поверхні мінералу. Таким чином, враховуючи значення  $S_{\text{МГ}}$  і результати вищезазначених рентгенографічних досліджень, можна припустити, що єдиними сорбційними групами для M-Fe є феринольні, а для M-ГК – гідроксильні та карбоксильні групи.

Враховуючи високий ступінь енергетичної неоднорідності поверхні не лише природного монтморилоніту, але і його модифікованих форм, а також з метою порівняння селективності активних центрів поверхні досліджуваних зразків щодо  $\text{Cs}^+$  та  $\text{Sr}^{2+}$  отримано ізотерми сорбції в широкому діапазоні концентрацій з використанням радіоактивних міток  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  (маса 1Бк  $^{137}\text{Cs}$  –  $0,31 \cdot 10^{-6}$  мкг; 1Бк  $^{90}\text{Sr}$  –  $0,19 \cdot 10^{-6}$  мкг). На рис. 3 на осі абсцис представлено ступінь заповнення поверхні сорбенту в процесі сорбції –  $\lg(a_s/E)$ , де  $a_s$  – концентрація іонів металу на сорбенті, мкмоль/г;  $E$  – ємність сорбенту, мкмоль/г; а на осі ординат – питомий коефіцієнт розподілу  $\lg(K_d/E)$ . У зв'язку із широким діапазоном зміни концентрацій  $\text{Cs}^+$  та  $\text{Sr}^{2+}$  як у розчині, так і в твердій фазі усі дані представлено в логарифмічній формі. Аналіз кривих сорбції показує, що значення  $\lg(K_d/E)$  у досить широкому інтервалі концентрацій практично не змінюються, але є вищими для модифікованих форм монтморилоніту. Частка найбільш селективних центрів для  $\text{Cs}^+$  складає 1-3 % і не перевищує 0,5 % для  $\text{Sr}^{2+}$ . Незважаючи на відносно



невелику кількість селективних центрів на поверхні мінералів, сорбція  $\text{Sr}^{2+}$  за відсутності конкуруючих іонів успішно відбувається і на менш селективних обмінних центрах бічних і базальних граней.

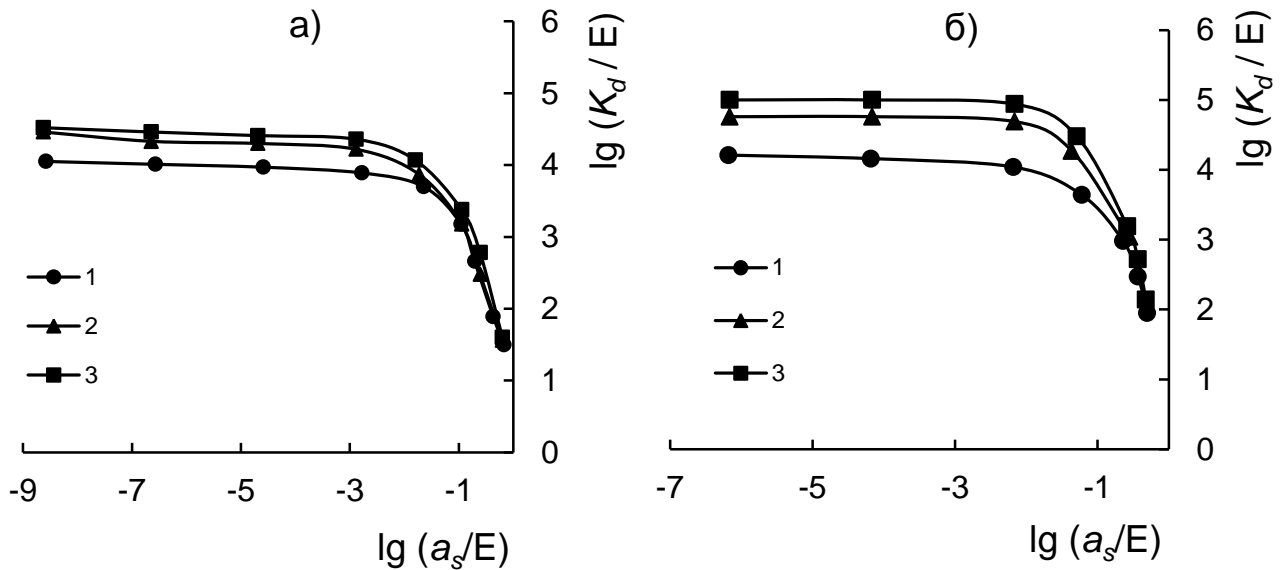


Рис. 3. Сорбція  $\text{Cs}^+$  (а) та  $\text{Sr}^{2+}$  (б) монтморилонітовими зразками:  
1 – монтморилоніт; 2 – монтморилоніт - ГК; 3 – монтморилоніт - Fe.

Вплив конкуруючих іонів на перерозподіл  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  у присутності мінеральних і органомінеральних завислих речовин було перевірено на зразках підземних вод із різним хімічним складом і морській воді (табл. 2). Як видно, у зразку № 1 переважають іони  $\text{Na}^+$ , у зразку № 2 – іони  $\text{K}^+$ , а морська вода характеризується досить високим солемістом і концентрацією іонів  $\text{Na}^+$  порівняно з іонами  $\text{Ca}^{2+}$ .

Таблиця 2

#### Хімічний склад зразків природних вод

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

Встановлено (табл. 3), що катіони природних вод здійснюють конкуруючий вплив на сорбцію радіонуклідів досліджуваними зразками глинистих мінералів.

Підвищений вміст  $\text{Na}^+$  у зразку води № 1 призводить до більшого зниження  $K_d$  для  $^{137}\text{Cs}$ , ніж для  $^{90}\text{Sr}$ , і навпаки – за умови підвищеного вмісту  $\text{Ca}^{2+}$  у воді (зразок № 2)  $K_d$  вищий для  $^{137}\text{Cs}$ , ніж для  $^{90}\text{Sr}$ . Ці дані підтверджують той факт, що рухливість  $^{90}\text{Sr}$  зростає в умовах підвищеного вмісту у воді  $\text{Ca}^{2+}$  ( $^{90}\text{Sr}$  – геохімічний аналог кальцію). Майже повне пригнічення сорбції як  $^{137}\text{Cs}$ , так і  $^{90}\text{Sr}$  спостерігається із морської води (зразок № 3). Саме тому не лише традиційними методами водоочистки, а й сорбційними, незалежно від природи сорбентів і механізму їхньої дії, важко досягти задовільного результату дезактивації, особливо для вод із високим солевмістом.

Таблиця 3

**Коефіцієнти розподілу  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  на межі розподілу фаз  
природна вода – глинистий мінерал**

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

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

**Розділ 4.** *Десорбція цезію зі зразків природного та модифікованого гуміновими кислотами і гідроксидами Fe(III) монтморилоніту.* Розглянуто особливості десорбції цезію з досліджених зразків розчинами  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$ ,  $\text{FeCl}_3$ , а також ФК. При виборі вищезазначених амонійних солей у якості вилуговуючих реагентів враховували той факт, що іони  $\text{NH}_4^+$  характеризуються високою здатністю до витіснення обмінних катіонів ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) з ґрунтів, а оксалат- і цитрат-іони виявляють досить високі комплексоутворюючі властивості й існують у природних об'єктах як продукти життєдіяльності мікроорганізмів. Отримані результати дозволили оцінити міцність зв'язування цезію монтморилонітовими зразками і обґрунтувати вибір реагентів для проведення ремедіації радіоактивно забруднених ґрунтів.

На рис. 4 представлено залежності залишкового вмісту цезію ( $a/a_0$ ) на поверхні досліджуваних зразків від концентрації десорбуючих реагентів у розчині. Згідно з отриманими результатами розчини амонійних солей за своєю десорбуючою здатністю щодо цезію можна розташувати в ряд:  $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit} \leq (\text{NH}_4)_2\text{Ox} < (\text{NH}_4)_2\text{HCit}$ . Вища вилуговуюча здатність  $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$  порівняно з  $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$  зумовлена іонним обміном не лише з  $\text{NH}_4^+$ , а й, можливо, з іонами  $\text{H}^+$ , що утворюються в результаті дисоціації  $\text{HCit}^{2-}$ . Крім того, ефективність десорбції цезію розчином  $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$  з поверхні досліджуваних

зразків знижується, ймовірно, також за рахунок часткового зв'язування оксалат-іонів у нерозчинні сполуки з іонами кальцію, присутніми в системі у якості обмінних катіонів монтморилоніту. З рис. 4 в, г видно, що  $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$  ефективніше вилуговує цезій з поверхні всіх досліджуваних зразків порівняно з  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$ , що свідчить про пряму залежність десорбуючої здатності цитратних солей щодо цезію від ступеня їхнього заміщення  $\text{NH}_4^+$ -іонами. Варто зазначити, що 0,1 М розчини  $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$  і  $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$  повністю видаляють цезій лише з модифікованих зразків.

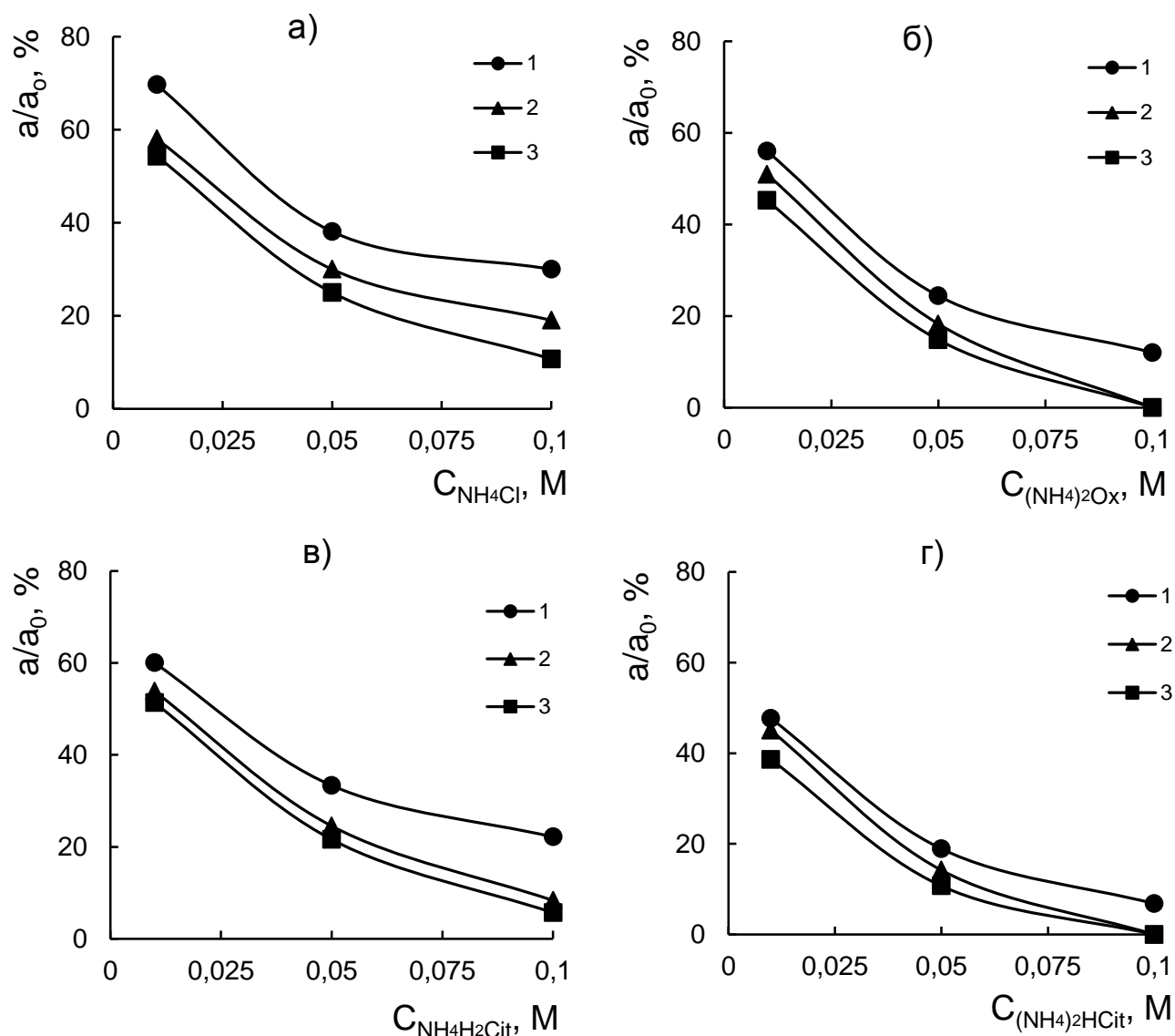


Рис. 4. Десорбція цезію розчинами  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (а),  $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$  (б),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$  (в) і  $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$  (г) з монтморилонітових зразків: 1 – монтморилоніт - Cs; 2 – монтморилоніт - ГК - Cs; 3 – монтморилоніт - Fe - Cs (вихідний вміст цезію – 21 мг/г зразка;  $\text{pH}_0 = 4-6$ ).

Неповне вилучення цезію з поверхні природного монтморилоніту можна пояснити тим, що цезій міцніше зв'язаний високоселективними центрами міжшарового простору мінералу, ніж сорбований активними центрами бічної

поверхні. Для модифікованих зразків М-ГК і М-Fe такі центри (дитригональні лунки) блоковані ГК і гідроксидами Fe(III), відповідно.

Для оцінки можливості використання ферум (III) хлориду у якості дезактивуючого реагенту досліджено залежність ступеня десорбції (СД) цезію від концентрації Fe(III) (табл. 4). Встановлено, що цезій десорбується з поверхні 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 феринольними групами поверхні мінералу. Збільшення концентрації Fe(III), а одночасно і кислотності розчинів, призводить до збільшення СД цезію. При цьому максимальна десорбція  $Cs^+$  для всіх досліджуваних зразків досягається при концентрації Fe(III) 0,05 М. Можна припустити, що у даному випадку разом з автодесорбцією високозарядними іонами у процесі десорбції цезію включені також іони  $H^+$ .

Таблиця 4

#### Ефективність десорбції цезію з монтморилонітових зразків розчинами Fe(III)

Зразок	$C_{Fe(III)}$ , моль/дм <sup>3</sup>			
	0,001	0,002	0,01	0,05
	Ступінь десорбції цезію, %			
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 М відбувається за рахунок інтенсивного витіснення  $Cs^+$  із зовнішньої оболонки подвійного електричного шару

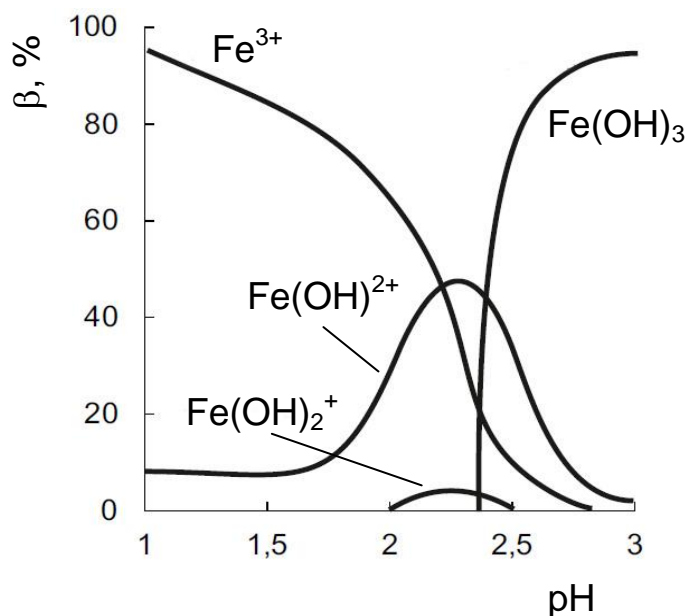
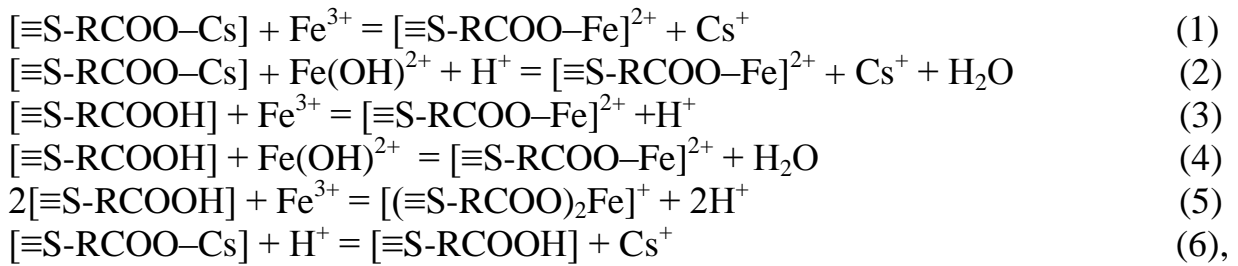


Рис. 5. Розподіл продуктів гідролізу Fe(III) у водному розчині.  $C_{Fe(III)} = 1 \cdot 10^{-2}$  М.

високозарядними 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. 5). У процесі десорбції цезію з поверхні зразка М-ГК відбувається руйнування комплексів цезію з ГК, осадженими на поверхні монтморилоніту, під дією катіонних форм Fe(III). При цьому взаємодію Fe(III) з поверхнею М-ГК можна представити у вигляді реакцій:



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

$[\equiv\text{S-RCOOH}]$  – поверхня зразка монтморилоніт - ГК;

$[\equiv\text{S-RCOO-Cs}]$  – поверхня зразка монтморилоніт - ГК - Cs;

квадратні дужки відносяться до поверхневих комплексів.

Реакція (1) визначає безпосередньо десорбцію цезію, зв'язаного з ГК, і його перехід у вільну катіонну форму –  $\text{Cs}^+$ ; реакція (2) описує обмін цезію з гідроксокатіонами феруму. 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  $\text{Fe}^{3+}$  та гідроксокатіонів  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , які описуються реакціями (3) і (4), відповідно. Разом з утворенням поверхневого комплексу  $[\equiv\text{S-RCOO-Fe}]^{2+}$  можливе зв'язування феруму з ГК також у вигляді комплексу  $[(\equiv\text{S-RCOO})_2\text{Fe}]^+$  – реакція (5). Реакція (6) характеризує обмін цезію з іонами  $\text{H}^+$ , які утворюються у результаті реакцій (3) і (5) і здійснюють конкурентний вплив на процеси десорбції іонами феруму.

Вплив комплексоутворюючих реагентів природного походження на десорбцію цезію з М, М-ГК і М-Fe вивчено на прикладі ФК, які є характерними органічними компонентами природних поверхневих вод. Встановлено, що в широкому діапазоні концентрацій ФК (25-100 мг/дм<sup>3</sup>) спостерігається незначне вилуговування цезію (СД складає 30-40%), що зумовлено, ймовірно, зв'язуванням ФК з іонами цезію, сорбованими поверхнею досліджуваних зразків.

**Розділ 5. Шаруватий подвійний гідроксид Zn/Al-FeCN – сорбент для дезактивації і концентрування <sup>137</sup>Cs з водних середовищ.** Досліджено можливість застосування інтеркальованого гексаціаноферат (II)-іонами цинк-алюмінієвого ШПГ для сорбційного вилучення <sup>137</sup>Cs із радіоактивно забруднених вод. На рис. 6 показано вплив величини рН водного розчину на сорбцію <sup>137</sup>Cs фероціанідною (Zn/Al-FeCN) і для порівняння карбонатною (Zn/Al-CO<sub>3</sub>) формами цинк-алюмінієвого ШПГ. Як видно, для Zn/Al-FeCN у кислій і слабкокислій області рН вилучення радіоцезію інгібується конкуруючим впливом  $\text{H}^+$ -іонів, що зумовлено, ймовірно, частковим заміщенням іонів цезію на іони водню в зовнішній сфері гексаціанофератних комплексів. Максимальні значення  $K_d$  <sup>137</sup>Cs досягаються в області рН<sub>0</sub> 9-11. При цьому зміщення значень рН<sub>ривн.</sub> зумовлено наявністю у складі ШПГ амфотерних гідроксидів цинку і алюмінію, які і визначають буферні властивості сорбційного матеріалу. Встановлено, що <sup>137</sup>Cs слабо сорбується на Zn/Al-CO<sub>3</sub>, для якого значення  $K_d$  на порядок нижчі, ніж для Zn/Al-FeCN.

У табл. 5 представлено результати впливу тривалості сорбції на  $K_d$  <sup>137</sup>Cs для Zn/Al-FeCN. Встановлено, 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.

Таблиця 5

**Вплив тривалості сорбції на коефіцієнт розподілу  $^{137}\text{Cs}$  для Zn/Al-FeCN (рН<sub>0</sub> 6,  $A_{\text{Cs-137}} = 5 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup>)**

Час сорбції, год	$K_d$ , см <sup>3</sup> /г	Час сорбції, год	$K_d$ , см <sup>3</sup> /г
1	300	15	2500
2	600	24	3300
3	850	48	6500
4	1300	72	10000
5	1500	144	20000

Сорбція  $\text{Cs}^+$  з водних розчинів на Zn/Al-FeCN 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  $\text{Cs}^+$  з гексаціаноферат (II)-іонами, що пов'язано з особливостями структури останніх. При цьому  $\text{Cs}^+$  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.

Для оцінки селективності Zn/Al-FeCN щодо  $\text{Cs}^+$  досліджено вплив концентрації конкуруючих іонів у водному розчині на сорбцію цезію (рис. 7). Як видно, іони  $\text{Na}^+$  і  $\text{Ca}^{2+}$  не впливають на сорбцію  $\text{Cs}^+$  в широкому діапазоні їхніх концентрацій (до 250 мг/дм<sup>3</sup>), а іони  $\text{K}^+$  – до 50 мг/дм<sup>3</sup>.

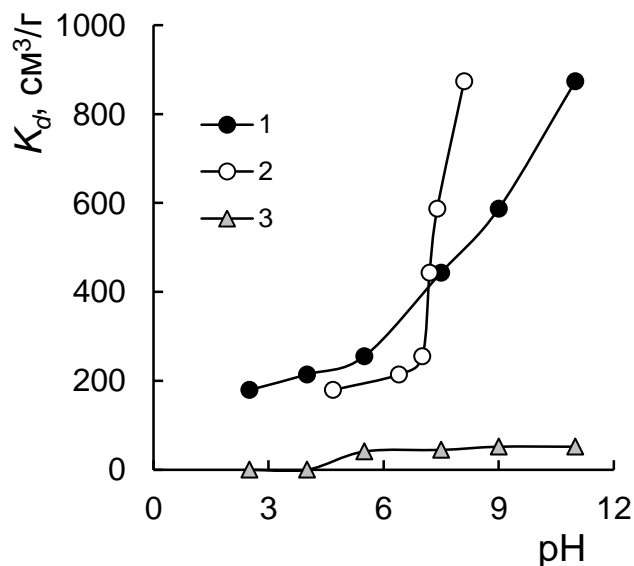


Рис. 6. Вплив рН на сорбцію  $^{137}\text{Cs}$  ( $A_{\text{Cs-137}} = 5 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup>,  $t_{\text{сорб.}} = 1$  год).  
1 – Zn/Al-FeCN (рН<sub>0</sub>);  
2 – Zn/Al-FeCN (рН<sub>рівн.</sub>);  
3 – Zn/Al-CO<sub>3</sub> (рН<sub>0</sub>).

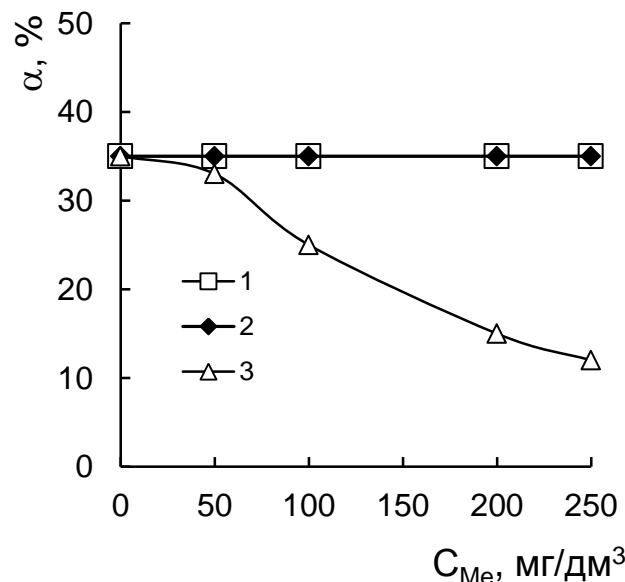


Рис. 7. Вплив концентрації конкуруючих іонів на сорбцію  $\text{Cs}^+$  ( $C_{\text{Cs}} = 50$  мг/дм<sup>3</sup>, рН<sub>0</sub> 6,  $t_{\text{сорб.}} = 1$  год).  
1 –  $\text{Na}^+$ ; 2 –  $\text{Ca}^{2+}$ ; 3 –  $\text{K}^+$ .

Визначено також вплив дози сорбенту на ефективність вилучення  $^{137}\text{Cs}$  з водних середовищ. Встановлено, що при дозі  $\text{Zn/Al-FeCN} > 2 \text{ г/дм}^3$  і тривалості сорбції 72 год частка сорбованого  $\text{Cs}^+$  досягає значення 99,9 %. Таким чином,  $\text{Zn/Al-FeCN}$  є перспективним високоселективним сорбентом для дезактивації водних середовищ, що не мають жорстких часових обмежень, «Capping-методом». Метод заснований на тому, що на дні водного об'єкту розміщується шар спеціальної суміші (сорбент –  $\text{Zn/Al-FeCN}$ , пісок, глинисті мінерали, гравій), яка поступово вилучає радіоцезій з води і є надійною матрицею для іммобілізації зазначеного радіонукліду і, відповідно, може бути використана як бар'єр для зворотної міграції радіоактивних речовин з мулу у воду.

Враховуючи вибірккову сорбцію  $^{137}\text{Cs}$  на  $\text{Zn/Al-FeCN}$ , досліджено можливість застосування зазначеного ШПГ для концентрування радіоцезію з різних водних середовищ. Встановлено, що іони стронцію не сорбуються на  $\text{Zn/Al-FeCN}$  і не впливають на ступінь вилучення  $^{137}\text{Cs}$ . Це дозволяє визначати лише активність  $^{137}\text{Cs}$  у радіоактивно забруднених водах у присутності радіонуклідів стронцію. Крім того, характерні для природних вод іони кальцію і натрію при їхній концентрації до  $250 \text{ мг/дм}^3$  не впливають на сорбцію  $\text{Cs}^+$  (рис. 7). Проте вже при концентрації іонів  $\text{K}^+ > 50 \text{ мг/дм}^3$  спостерігається їхній конкуруючий вплив на селективне вилучення  $\text{Cs}^+$  з водних середовищ. У природних водах вміст калію незначний і коливається в межах  $3\text{-}8 \text{ мг/дм}^3$  і менше, а на рівні таких відносно низьких концентрацій іони  $\text{K}^+$  не впливають на сорбцію цезію на  $\text{Zn/Al-FeCN}$ . Саме тому зазначений сорбент може бути використаний для концентрування і подальшого радіометричного визначення  $^{137}\text{Cs}$ . Концентрування  $^{137}\text{Cs}$  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. 6.

Таблиця 6

## Хімічний склад досліджуваних зразків води

Показник	Зразок води			
	модельна	водопровідна (м. Київ)	р. Десна	підземна
pH	7,5	7,4	8,4	7,5
Сухий залишок, $\text{мг/дм}^3$	500	210	278	1850
Жорсткість, $\text{мг-екв/дм}^3$	3,6	3,5	3,3	21,8
Лужність, $\text{мг-екв/дм}^3$	2,4	3,7	4,5	5,5
$\text{Ca}^{2+}$ , $\text{мг/дм}^3$	58	52	42	332
$\text{Mg}^{2+}$ , $\text{мг/дм}^3$	8	10,8	13,9	62,4
$\text{Na}^+$ , $\text{мг/дм}^3$	85	11,3	12	13,5
$\text{K}^+$ , $\text{мг/дм}^3$	–	3,5	1	1,1
$\text{Sr}^{2+}$ , $\text{мг/дм}^3$	–	0,167	0,307	0,090

Достовірність запропонованої методики концентрування  $^{137}\text{Cs}$  підтверджується задовільним відтворенням вимірювань паралельних проб досліджуваних зразків води (табл. 7).

Таблиця 7

**Результати радіометричного визначення  $^{137}\text{Cs}$  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 <sup>3</sup>		дм <sup>3</sup>	
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  $^{137}\text{Cs}$  дозволили вибрати оптимальні умови концентрування зазначеного радіонукліду з метою його подальшого радіометричного визначення. Зокрема, рН 6,5-8, доза сорбенту – 1 г/дм<sup>3</sup> і тривалість сорбції – 1 год.

**Розділ 6. Природні та модифіковані мінерали – сорбенти для дезактивації водних середовищ від  $^{90}\text{Sr}$ .** Досліджено можливість використання тютюнової руди (ТР) Керченського залізорудного басейну, природного клиноптилоліту (Кл) Сокирницького родовища, а також клиноптилоліту, модифікованого магнетитом (Кл-Fe), для вилучення радіостронцію із водних середовищ.

На рис. 8 показано вплив рН на сорбцію радіостронцію. У кислій області рН низькі значення сорбції  $^{90}\text{Sr}$  зумовлені конкуруючим впливом  $\text{H}^+$ -іонів. У результаті взаємодії іонів водню з адсорбційними центрами поверхні всіх досліджуваних зразків відбувається утворення гідроксильних груп, а для Кл-Fe – також і протонуваних груп  $\text{Fe}-(\text{OH})^{2+}$ , що і призводить до зниження сорбційної здатності мінералів щодо  $^{90}\text{Sr}$ . Максимальні значення  $K_d$  радіостронцію досягаються в області рН 6÷9. До складу ТР входить феримонтморилоніт – мінерал смектинової групи зі значним вмістом іонів феруму в октаедричних пакетах, це дозволяє припустити, що зв'язування  $^{90}\text{Sr}$  досліджуваним сорбентом відбувається за такими ж механізмами, що і сорбція шаруватими алюмосилікатами зі структурою типу 2:1. Для Кл-Fe значення  $K_d$  дещо нижчі, ніж для Кл, що зумовлено, ймовірно, частковим блокуванням сорбційних центрів алюмосилікатної матриці у результаті осадження магнетиту на поверхні Кл.



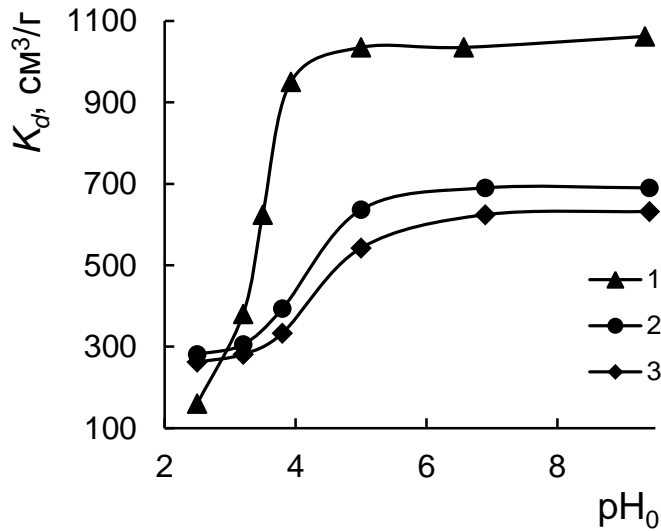


Рис. 8. Вплив рН водного розчину на сорбцію  $^{90}Sr$  ( $A_{Sr-90} = 5 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup>,  $t_{сорб.} = 1$  год.,  $I_{NaCl} = 0,01$ ). 1 – тютюнова руда; 2 – клиноптилоліт; 3 –  $Fe_3O_4$  - клиноптилоліт.

У табл. 8 представлено результати впливу тривалості сорбції на  $K_d$   $^{90}Sr$ . Для зразка ТР сорбція різко зростає за перші 25 хв і через 1 год практично досягається сорбційна рівновага. Встановлено, що для досягнення рівноваги в системі «Кл-Fe –  $^{90}Sr$  – водний розчин» потрібно проводити досить тривалу сорбцію (протягом декількох діб), яка лімітується, ймовірно, внутрішньою дифузією у мікропористу структуру цеоліту – порожноти і канали, утворені 8- і 10-членними тетраедричними кільцями (Si, Al)O<sub>4</sub>.

Таблиця 8

**Вплив тривалості сорбції на  $K_d$   $^{90}Sr$  ( $pH_0$  6,  $A_{Sr-90} = 5 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup>)**

Тютюнова руда		$Fe_3O_4$ - клиноптилоліт			
Час сорбції, год	$K_d$ , $cm^3/g$	Час сорбції, год	$K_d$ , $cm^3/g$	Час сорбції, год	$K_d$ , $cm^3/g$
0,25	770	0,5	416	5	874
0,5	950	1	447	12	1635
1	1062	2	600	24	2550
5	1062	3	690	48	3740

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. Враховуючи вищеписані дані, можна припустити, що основним механізмом сорбції  $^{90}Sr$  із водних розчинів сорбентом Кл-Fe є, ймовірно, дифузія у внутрішньокристалічний простір каркасної матриці цеоліту, а магнетит, осаджений на поверхні клиноптилоліту, виступає лише у ролі магнітоактивної складової, що дозволяє видаляти відпрацьований сорбційний матеріал з розчину методом магнітної сепарації. Підтвердженням цьому слугують 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 ( $A_{Sr-90} = 5 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup>,  $pH = 6$ ).

На рис. 9 показано залежність частки сорбованого  $^{90}Sr$  від концентрації  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  у водному розчині. Встановлено, що вплив конкуруючих іонів на сорбцію  $^{90}Sr$  зростає в ряду:  $Na^+ \leq K^+ \ll Ca^{2+}$ . Так, при концентрації  $Ca^{2+}$  10 мг/дм<sup>3</sup> сорбція

радіостронцію для Кл-Fe та TP знижується майже в 2 і 1,5 рази, відповідно. Саме тому для ефективного вилучення стронцію з водних середовищ із високим вмістом катіонів кальцію необхідно проводити попереднє пом'якшення води.

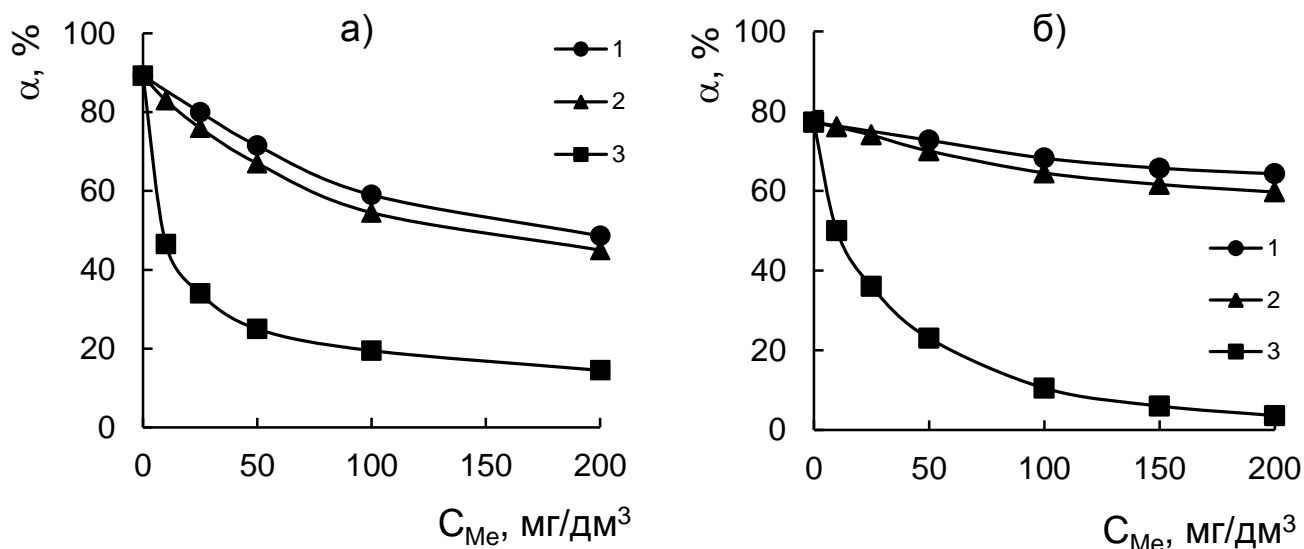


Рис. 9. Вплив концентрації конкуруючих іонів на сорбцію  $^{90}\text{Sr}$   $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -клиноптилолітом (а) і тютюною рудою (б).  $\text{pH}_0$  6,  $A_{\text{Sr-90}} = 5 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup>,  $t_{\text{сорб.}} = 1$  год. 1 –  $\text{Na}^+$ ; 2 –  $\text{K}^+$ ; 3 –  $\text{Ca}^{2+}$ .

Встановлено, що ефективність сорбційного вилучення  $^{90}\text{Sr}$  досліджуваними природними та модифікованими мінералами значною мірою залежить від макрокомпонентного складу водного середовища. В умовах підвищеного вмісту іонів натрію, калію і особливо кальцію у радіоактивно забруднених водах спостерігається значний конкуруючий вплив зазначених катіонів на сорбцію  $^{90}\text{Sr}$ . 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 ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) – глинистий мінерал (природний або модифікований)» встановлено, що визначальну роль у зв'язуванні  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{137}\text{Cs}$  із водних середовищ. Встановлено, що завдяки високій селективності сорбенту щодо  $^{137}\text{Cs}$  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  $^{90}\text{Sr}$  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 опублікованих праць здобувача за темою дисертації:

1. Кобец С.А. Влияние осажденных на поверхности глинистых минералов гуминовых кислот и гидроксидов железа на иммобилизацию  $^{137}\text{Cs}$  / С.А. Кобец, **В.М. Федорова**, Г.Н. Пшинко, А.А. Косоруков, В.Я. Демченко // Радиохимия. – 2014. – Т. 56, № 3. – С. 276-281.
2. Пшинко Г.Н. Оценка сорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в модельных почвенно-водных системах / Г.Н. Пшинко, С.А. Кобец, **В.М. Федорова**, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2015. – Т. 37, № 5. – С. 432-442.
3. **Федорова В.М.** Десорбция цезия из поверхности модельных систем монтмориллонит–гуминовые кислоты и монтмориллонит–гидроксид железа / **В.М. Федорова**, С.А. Кобец, Г.Н. Пшинко, В.Я. Демченко, В.В. Гончарук // Химия и технология воды. – 2015. – Т. 37, № 3. – С. 240-247.

4. 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.

5. Кобец С.А. Влияние природной модификации поверхности глинистых компонентов почв на десорбцию цезия / С.А. Кобец, **В.М. Федорова**, Г.Н. Пшинко, В.В. Гончарук // Доповіді НАН України. – 2015. – № 11. – С. 82-90.

6. Пшинко Г.Н. Сорбция-десорбция  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в процессах миграции и дезактивации / Г.Н. Пшинко, С.А. Кобец, **В.М. Федорова** // Ядерна енергетика та довкілля. – 2014. – № 2 (4). – С. 32-39.

*[1-6] Пошук та аналіз літературних даних, проведення експериментальних досліджень, участь у трактуванні отриманих результатів та написанні статей.*

7. Патент на корисну модель 98200 UA, C02F 1/28. Спосіб очистки води від радіонуклідів цезію / **Федорова В.М.**, Кобець С.О., Пузырна Л.М., Косоруков О.О., Пшинко Г.М.; заявник та власник патенту Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. – № 201410248; заявл. 18.09.2014; опубл. 27.04.2015. Бюл. № 8.

*Виконання експериментальних досліджень, обробка та участь у обговоренні отриманих результатів.*

8. **Федорова В.М.** Сорбционные свойства осажденных на поверхности монтмориллонита и каолинита гидроксидов железа и гуминовых кислот по отношению к  $^{137}\text{Cs}$  / **В.М. Федорова**, С.А. Кобец // Химия и жизнь: сб. мат-лов XII междунар. научно-практ. студ. конф. (Новосибирск, 21-22.03.2013 г.). – Новосибирск: НГАУ, 2013. – С. 185-188.

9. **Федорова В.М.** Сорбція  $^{90}\text{Sr}$  глинистими мінералами з осадженими на їх поверхні гуміновими кислотами та гідроксидами заліза / **В.М. Федорова**, С.О. Кобець // Екологія–2013: збірн. наук. статей IV Всеукр. з'їзду екологів з міжнародн. участю (Вінниця, 25-27.09.2013 р.). – Вінниця: ДІЛО, 2013. – С.426-428.

10. **Федорова В.М.** Вплив різних факторів на перерозподіл  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  у навколишньому середовищі / **В.М. Федорова**, С.О. Кобець // Колоїдно-хімічні проблеми охорони довкілля та контроль якості води: збірн. праць наук. конф. (Київ, 28-29.12.2013 р.). – К.: ІКХХВ НАН України, 2013. – С. 114-116.

11. **Федорова В.М.** Десорбція цезія с монтмориллонита с осажденными на его поверхности гуминовыми кислотами и гидроксидами железа / **В.М. Федорова**, С.А. Кобец // Радіоекологія–2014: мат-ли наук.-практ. конф. з міжнародн. участю, (Київ, 24-26.04.2014 р.). – Житомир: ЖДУ ім. І. Франка, 2014. – С. 278-282.

12. **Федорова В.М., Кобець С.О.** Фероціанідний сорбент на основі шаруватого подвійного гідроксиду Zn і Al для вилучення  $^{137}\text{Cs}$  із водних середовищ / **В.М. Федорова**, С.О. Кобець // Актуальні проблеми дослідження довкілля: збірн. наук. праць VI Міжнародн. наук. конф. (Суми, 20-22.05.2015 р.). – Т. 2. – Суми: СумДПУ ім. А.С. Макаренка, 2015. – С. 147-149.

*[8-12] Участь у проведенні сорбційних експериментів, в обговоренні результатів та оформленні тез.*

## АНОТАЦІЇ

**Федорова В. М. Вплив природної модифікації глинистих мінералів на сорбційно-десорбційну поведінку радіонуклідів у довкіллі.** – Рукопис. – Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України. – Київ, 2016.

Дисертацію присвячено вирішенню важливої екологічної задачі – встановленню впливу гумінових кислот (ГК) та гідроксидів Fe(III), осаджених на поверхні глинистих компонентів ґрунтів, на особливості розподілу  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  у навколишньому середовищі. Проведені дослідження сорбційної взаємодії в системі «радіонуклід ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) – глинистий мінерал (природний або модифікований)» показали, що визначальну роль у зв'язуванні радіонуклідів відіграють не лише природа матриці глинистих компонентів ґрунтів, але й осажені на їхній поверхні ГК та гідроксиди Fe(III). Обґрунтовано вибір сорбентів та вилуговуючих реагентів для дезактивації радіоактивно забруднених об'єктів довкілля. Запропоновано новий вискоелективний сорбент – фероціанідна форма цинк-алюмінієвого шаруватого подвійного гідроксиду, для вилучення  $^{137}\text{Cs}$  із водних середовищ. Завдяки високій селективності сорбенту щодо  $^{137}\text{Cs}$  доцільно проводити дезактивацію великих об'ємів природних вод, а також концентрування зазначеного радіонукліду.

Ключові слова: екологічна безпека, радіонукліди  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$ , глинисті мінерали, гумінові кислоти, гідроксиди Fe(III), сорбція, дезактивація, об'єкти навколишнього середовища.

**Федорова В. М. Влияние природной модификации глинистых минералов на сорбционно-десорбционное поведение радионуклидов в окружающей среде.** – Рукопись. – Диссертация на соискание научной степени кандидата химических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. – Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины. – Киев, 2016.

Диссертация посвящена решению важной экологической задачи – установлению влияния гуминовых кислот (ГК) и гидроксидов Fe(III), осажденных на поверхности глинистых компонентов почв, на особенности распределения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в окружающей среде.

Полученные результаты позволили оценить миграционное поведение указанных радионуклидов в окружающей среде и научно обосновать выбор сорбентов и десорбирующих реагентов для дезактивации радиоактивно загрязненных водных сред и почв. Проведенные исследования сорбционного взаимодействия в системе «радионуклід ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) – глинистый минерал (природный или модифицированный)» показали, что определяющую роль в связывании радионуклидов играют не только природа матрицы глинистых компонентов почв, но и осажденные на их поверхности ГК и гидроксиды Fe(III). Увеличение сорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в широком диапазоне pH (4-8) свидетельствует

об участии функциональных групп ГК и ферринольных групп гидроксидов Fe(III) в связывании указанных радионуклидов.

Установлено влияние природы и концентрации химических реагентов по отношению к иммобилизованным на поверхности монтмориллонита формам цезия и обоснован их выбор для ремедиации радиоактивно загрязненных почв. Показано, что аммонийные соли являются достаточно эффективными в качестве десорбирующих реагентов по отношению к  $\text{Cs}^+$  в нейтральной области pH (оптимальное условие сохранения качества почв). По своей десорбирующей способности эти реагенты можно расположить в следующем порядке:



Предложен высокоэффективный сорбент – ферроцианидная форма цинк-алюминиевого слоистого двойного гидроксида, для извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из водных сред. Учитывая высокую селективность сорбента по отношению к  $^{137}\text{Cs}$ , целесообразно проводить дезактивацию больших объемов природных вод, а также концентрирование указанного радионуклида для его дальнейшего радиометрического определения.

Показано, что эффективность сорбционного извлечения  $^{90}\text{Sr}$  природными и модифицированными минералами в значительной степени зависит от макрокомпонентного состава водной среды.

Ключевые слова: экологическая безопасность, радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , глинистые минералы, гуминовые кислоты, гидроксиды Fe(III), сорбция, дезактивация, объекты окружающей среды.

**Fedorova V. M. Effect of natural modification of clay minerals at the sorption-desorption behavior of radionuclides in the environment.** – Manuscript. – The dissertation thesis for obtaining a degree of Candidate of chemical sciences, speciality 21.06.01 – ecological safety. – A. V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine. – Kyiv, 2016.

The thesis is devoted to the important environmental problem – establishing the effect of humic acids (HA) and Fe(III) hydroxides, deposited on the surface of clay components of soils, on the peculiarities of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  distribution in the environment. Conducted studies of sorption interaction in the system «radionuclide ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ) – clay mineral (natural or modified)» have shown that not only the nature of matrix of the clay components of soils, but also HA and Fe(III) hydroxides, deposited on their surface, have a crucial role in the binding of radionuclides.

The selection of sorbents and leaching reagents for decontamination of radioactively contaminated environmental objects was justified. A new highly effective sorbent – hexacyanoferrate form of zinc-aluminum layered double hydroxide was proposed for  $^{137}\text{Cs}$  extraction from aqueous media. It is advisable to purify large volumes of natural waters and concentrate  $^{137}\text{Cs}$  ion due to the high selectivity of this sorbent.

Key words: ecological safety,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  radionuclides, clay minerals, humic acids, Fe(III) hydroxides, sorption, decontamination, environmental objects.