

<https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.03.097>

УДК 549.67:54-116:54.027

О.В. Пушкаръов¹, І.М. Руденко¹, А.М. Розко², В.Вік. Долін¹

¹ ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"

03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34-а

E-mail: Irina_mihalovna@ukr.net

² Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення

ім. М.П. Семененка НАН України

03142, м. Київ, Україна, пр-т Акад. Палладіна, 34

E-mail: al.rozko@gmail.com

ВПЛИВ ТЕРМІЧНОЇ ОБРОБКИ ПАЛИГОРСЬКІТУ НА АДСОРБЦІЮ ТРИТІЮ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Виконано експериментальне дослідження зміни адсорбційних властивостей палигорськіту внаслідок термічної обробки мінералу в термостатичних умовах за 110 °С. Для експерименту використано палигорськіт Черкаського родовища (Україна) та тритійована вода. Експеримент проводився в стаціонарних умовах в закритій системі протягом 400 діб. За таких умов було досягнуто рівноважного розподілу тритію між компонентами системи. Це дало можливість визначити ефективність термічної модифікації палигорськіту щодо покращення його здатності до адсорбування тритію з водних розчинів. Із застосуванням термогравіметричного методу та устаткування визначено закономірності розподілу тритію між різними структурними позиціями палигорськіту та ступінь фракціонування ізотопів водню у водно-мінеральній системі.

Ключові слова: палигорськіт, тритій, термічна обробка, адсорбція, фракціонування ізотопів водню.

Вступ. Необхідність пошуку адсорбентів тритію з водних розчинів зумовлена трьома основними чинниками: 1) досить високим вмістом тритію у біосфері, що є результатом впливу природних та антропогенних процесів; 2) надзвичайно високою швидкістю включення ³H у біогеохімічні процеси; 3) потенційною радіаційною небезпекою для живих організмів, передусім у зв'язку з генетичними наслідками [1, 9].

У світовій практиці для очищення і знезаражування природних і стічних вод досить широко використовують адсорбенти, утворені на основі глинистих мінералів (патенти RU 2235687, RU 2296718, RU 2085500). За результатами наших експериментів встановлено, що глинисті мінерали доцільно використовувати як очисники води від тритію [3–5, 7, 10].

У світі тривають дослідження з метою підвищення ефективності мінеральних адсорбентів. Винайдено спосіб отримання гранульованого адсорбенту для очищення питної води та промислових стоків від техногенних забруднювачів та очищення газів від шкідливих викидів в атмосферу, шляхом термічної обробки (WO 2012134341 A1). Для очищення води від радіоактивного стронцію запропоновано спосіб отримання адсорбенту, що включає випал гранул кембрійської глини за 750–850 °С (RU (11) 2393011). Але варто враховувати, що жоден із цих методів не розрахований на адсорбцію тритію з водних розчинів.

Нами встановлено, що термічна обробка впливає на збільшення адсорбційних властивостей деяких глинистих мінералів і на ефект фракціонування ізотопів водню [6, 11].

Метою роботи є визначення впливу термічної обробки на адсорбційні властивості палигорськіту шляхом активації поверхні структур-

© О.В. ПУШКАРЬОВ, І.М. РУДЕНКО,
А.М. РОЗКО, В.ВІК. ДОЛІН, 2018

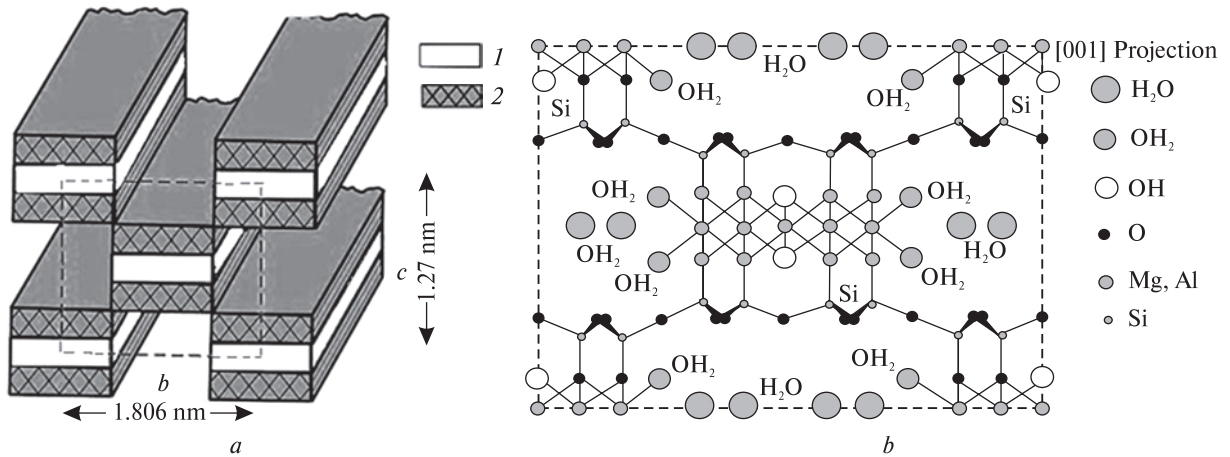


Рис. 1. Структурна схема палигорськіту (а) та просторова модель зчленування пакетів (b), де вказано розміщення атомів у структурі мінералу [14]: 1 — октаедричні шари, 2 — тетраедричні шари

Fig. 1. The structural scheme of palygorskite (a) and the spatial model of the articulation of packets (b), where the placement of atoms in the structure of the mineral is indicated [14]: 1 — octahedral sheets, 2 — tetrahedral sheets

них каналів під час звільнення їх від молекул координаційно зв'язаної та цеолітної води. Адже завдяки ізотопно-водневому обміну та можливому фракціонуванню ізотопів водню збільшується кількість позицій для вилучення тритію з водних розчинів.

Матеріали і методи досліджень *Матеріали.* Як джерело тритію використано тритійовану воду НТО. Палигорськіт, використаний в експериментальній системі, належить до групи діоктаедричних водних алюмосилікатів магнію зі стрічково-канальною структурою. Структурна формула цього мінералу має вигляд $\text{Si}_8\text{O}_{20} \times (\text{Al}_2\text{Mg}_2)(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_4$. Основа структури палигорськіту — це спарені кремній-кисневі ланцюжки піроксенового типу. Кремній-кисневі тетраедри поєднуються в стрічки катіонами Mg^{2+} і Al^{3+} , які до октаедричної координації доповнюють зв'язані з ними гідроксильні групи [8]. Товщина тетраедричних стрічок в мінералі становить 0,92–0,94 нм, а ширина — близько 1,2 нм. Наріжними вершинами бокових октаедрів цих стрічок є молекули координаційно зв'язаної води. Вздовж вісі *c* стрічки з'єднані спільними атомами кисню таким чином, що утворюють так звану квінаксу (шахову) впорядковану змішанорядну структуру стрічково-шаруватого типу (рис. 1).

Триповерхові стрічки в палигорськіті чергуються з цеолітними каналами. У каналах розташовані молекули води двох типів: зв'язані з координаційно ненасиченими іонами на бокових стінках каналів (координаційно зв'язана вода) та молекули води, що заповнюють цео-

літні порожнини і не зв'язані з конкретними кристалографічними місцями (цеолітна вода).

Основні кристалографічні властивості мінералу наведені в табл. 1.

За результатами диференційного термогравіметричного аналізу (ДТА), виконаного в Інституті проблем матеріалознавства НАН України (аналітик М.В. Кошелєв) у палигорськіті під час прогрівання встановлюються декілька ендотермічних мінімумів (рис. 2). Після видалення порової та поверхнево-адсорбованої води (105–110 °C) майже без перерви починається випаровування цеолітної води, що знаходиться в каналах структури мінералу. Цей процес у палигорськіті відбувається в температурному інтервалі 110–238 °C з ендотермічним піком — 122 °C (рис. 2). При цьому мінерал втрачає близько 14 % своєї маси. Подальше прогрівання в температурному інтервалі 238–345 °C (з ендотермічним піком 284 °C) призводить до мобілізації дещо міцніше зв'язаної зі стінками каналів гідратної води (OH_2) і втраті ще близько 2 % маси мінералу.

Руйнування структури палигорськіту із видаленням з неї гідроксильних груп відбувається в температурному інтервалі 345–860 °C з ендотермічним піком 452 °C та зі втратою маси мінералу близько 5 %.

Методи досліджень. Мінерал, подрібнений до розміру часток 0,25 мм, було термічно оброблено в сушильній шафі за температури 110 °C протягом 5 год. Охолодження мінеральної маси виконано в ексикаторі над прожареним CaCl_2 . Охолоджену наважку мінералу помісти-

ли у скляну ємність, залили тритійованою водою і герметично закрили.

Досягнення рівноважного стану та балансу розподілу тритію між мінеральною та рідкою фазами у двофазній водно-мінеральній експериментальній системі було забезпечено стаціонарним режимом у закритому об'ємі. Тривалість експерименту склала 400 діб. За цих умов увесь тритій перебував у закритій експериментальній системі. Міжфазовий перерозподіл тритію визначено шляхом вимірювання питомої активності тритію у водному залишку і в мінеральному середовищі.

Для визначення розподілу тритію між різними структурними позиціями мінералу (рис. 1), відповідно до даних ДТА, виділено фракції вологи з використанням спеціалізованого устаткування та з урахуванням фіксованих температурних інтервалів, °C: 1 фракція (фр.) — до 105, 2 фр. — 105—240, 3 фр. — 240—350, 4 фр. — 350—1000.

Сутністю цього методу є використання герметичних металевих контейнерів і нагрівального пристрою з контрольованим режимом прогрівання фіксованих наважок мінеральної маси до та після виконання експериментів [11]. Це дозволило визначити кількісний вміст вологи в різних структурних позиціях мінералу до контакту з тритійованою водою до та після завершення експерименту.

Проби із залишкової тритійованої води та виділених водних фракцій після очищення від органічних домішок (окиснення шляхом додавання до розчину $K_2Cr_2O_7$) та дистиляції змішували із сцинтилятором *Hi Sife 3 Wallace* у співвідношенні 8 : 12. Вміст тритію у підготовлених таким чином емульсіях визначено на рідинному сцинтиляційному β -спектрометрі *Quantulus 1220 (LKW Wallace)* з похибкою виміру не більше $\pm 5\%$.

Результати експерименту та його обговорення. Під час просушування повітряно-сухої наважки мінералу (100 г) за 110 °C виділяється порова та поверхнево адсорбована волога (10,45 г). Ступінь можливого розбавлення тритійованої води в закритій системі "мінерал — НТО" за рахунок вихідної порової та поверхнево адсорбованої вологи оцінена за виразом (1):

$$D = W_0 / (V_s + W_0), \quad (1)$$

де D — показник ступеня розбавлення тритійованої води в закритій системі "мінерал — НТО"; W_0 — початковий об'єм тритійованої

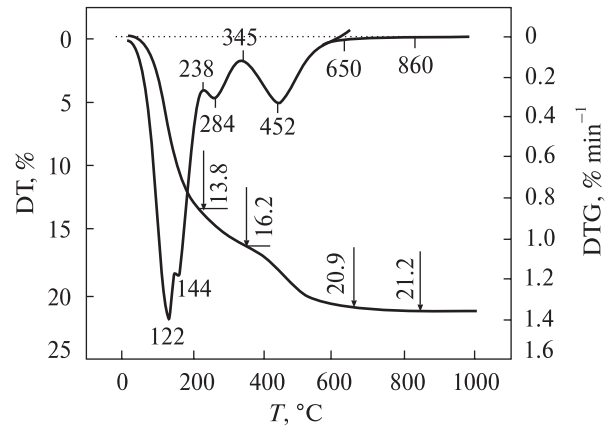


Рис. 2. Результати ТГ та ДТГ аналізів

Fig. 2. Results of DT and DTG analyses

води в закритій водно-мінеральній системі, мл; V_s — об'єм поверхнево адсорбованої води (ПАВ) в мінеральній масі, мл.

Завдяки ПАВ мінерал має потенціал для транзиту молекул НТО в каналний простір із подальшим молекулярним НТО → H_2O обміном у мінеральній структурі. Разом із тим, наявність досить великої кількості ПАВ у сухій мінеральній масі вносить деякі корективи в процес протій-третієвого обміну в системі "мінерал — НТО". На початковій стадії такого процесу вихідна поверхнево адсорбована вода впливає на зменшення питомої активності тритію у водному розчині НТО унаслідок її розбавлення ($D = 0,974$) відповідно до виразу (1).

Наявність молекул ПАВ у вихідному палигорськіті може частково блокувати процес входження молекул НТО в каналний простір мінералу і зменшувати можливість протій-третієвого обміну в структурних ОН-групах.

Під час планування експерименту передбачалося, що контакт термічно обробленого мі-

Таблиця 1. Основні кристалографічні характеристики палигорськіту

Table 1. Main crystallographic characteristics of palygorskite

Палигорськіт	Кристалографічні характеристики
Параметри комірки	$a = 12,78 \text{ \AA}$, $b = 17,86 \text{ \AA}$, $c = 5,24 \text{ \AA}$, $\beta = 95,78^\circ$
Співвідношення розміру комірок	$a : b : c = 0,716 : 1 : 0,293$
Кількість формульних одиниць	4
Об'єм елементарної комірки	$1,189 \text{ \AA}^3$

нералу з тритійованою водою може призвести до інтенсивнішої екстракції тритію з водного розчину, ніж у ході використання вихідного необробленого палигорськіту. Окрім того, під час взаємодії тритійованої води (яка являє собою суміш молекул $H_2O \gggg$ НТО) з активними мінеральними частинками є прояв ефекту фракціонування ізотопів водню.

Для оцінки адсорбційної здатності термічно обробленого палигорськіту з використанням тритієвого індикатора використано показник Q_m та такий параметр, як питомий запас тритію на одиницю маси мінералу (2):

$$Q_m = (Q_w - Q_f) / m, \quad (2)$$

де Q_m — питомий запас тритію на одиницю маси мінералу, Бк·г⁻¹; Q_w та Q_f — запас тритію в НТО до та після експерименту, Бк; m — маса адсорбенту, г.

Результати експериментів, що відображають накопичення тритію в мінеральному адсорбенті у ході досягнення рівноважного стану в експериментальній системі наведено в табл. 2.

Як ми відмічали раніше, до модифікації питомий запас тритію в мінеральній масі складає

Таблиця 2. Розподіл запасу тритію в системі з термічно модифікованим палигорськітом після завершення експерименту

Table 2. Distribution of tritium stock in a system with thermally modified palygorskite after the completion of the experiment

Показник	Значення
Запас тритію:	
у вихідній НТО, (Q_w), Бк	3070
у водному розчині НТО після експерименту (Q_f), Бк	1400
Питомий запас тритію в мінеральній масі:	
Q_m , Бк/г	24
г · г ⁻¹	$6,67 \cdot 10^{-14}$

Таблиця 3. Розподіл T в залишковій НТО та фракціях вологи, видалених із термічно модифікованого палигорськіту після завершення експерименту

Table 3. Distribution of T in the residual НТО and moisture fractions removed from the thermally modified palygorskite after the completion of the experiment

Фракції, видалені з палигорськіту	Частка запасу тритію у фракції, %
1	78
2	16
3	3,1
4	2,9

3,3 Бк · г⁻¹ [11]. Термічна обробка призвела до збільшення здатності палигорськіту адсорбувати тритій із водного розчину (табл. 2), після чого він зріс до 24 Бк · г⁻¹, тобто адсорбційна здатність покращилася в 7,3 рази.

Поверхнево адсорбована вода є слабко зв'язаною, її молекули утримуються на поверхні мінеральних часток за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії. Термічна обробка за $T 110$ °С призводить до звільнення пор у мінеральній масі і видаленню адсорбованої води з поверхні мінеральних частинок. При цьому відбувається активація цієї поверхні, базальні ділянки мінеральної структури втрачають асоційовані з ними полярні молекули води та зберігають некомпенсовані заряди. Одночасно термічна обробка мінералів спричиняє збільшення кількості високоенергетичних адсорбційних центрів [12].

Термообробка мінерального адсорбенту знижує можливість часткового розбавлення тритійованої води, що контактує з ним. Видалення з мінеральної маси молекул H_2O та поверхнева активація мінеральних частинок призводять до інтенсивнішого притягування молекул НТО і затримування їх унаслідок реалізації адсорбційно-десорбційних процесів в обезводненому субстраті. В поверхнево адсорбованій воді (табл. 3, фр. 1) накопичується до 78 % тритію, поглинутого з розчину НТО термомодифікованим палигорськітом.

Залишкова частина тритію вихідного розчину у молекулярній формі НТО обмінюється з молекулами H_2O каналної води (16 %), заміщує поляризовані молекули координаційно зв'язаної OH_2 (3,1 %) та бере участь у $OT \rightarrow OH$ обміні у структурних позиціях октаедричної сітки мінералу (2,9 %).

У разі виникнення найміцніших енергетичних зв'язків обмін відбувається за рахунок протон-тритонного обміну коли тритій переходить із дисоційованих молекул цеолітної та координаційно зв'язаної води в структурні позиції OH -груп мінералу через зовнішні поверхні частинок і поверхні цеолітних каналів. У результаті утворюється найбільш енергетично зв'язана форма знаходження тритію в OT -групах структури палигорськіту, екстракція якої відбувається в інтервалі температур 345—860 °С (рис. 2). Можливість такого процесу пояснюється теорією атомних та молекулярних орбіталей [15] та теорією гібридизації електронних орбіталей [13].

У діоктаедричних структурах, властивих Al-гідроксильним октаедрам палигорськиту, атоми кисню перебувають у стані sp^3 -гібридизації, тобто в ньому змішані одна сферична s -орбіталь з трьома p -орбітальми. За наведеної моделі sp^3 -гібридизації іонів кисню кристалічної ґратки вірогідним є описаний нижче механізм обміну ізотопів водню води з протонами гідроксилу в структурі палигорськиту.

З чотирьох орбіталей іонів кисню кремній-кисневих тетраєдрів ґратки дві беруть участь у зв'язках з двома іонами кремнію, а дві інші спрямовані у бік каналного простору, де входять до слабкого водневого зв'язку з молекулами води. У структурних ОН-групах дві з чотирьох орбіталей утворюють зв'язок із двома іонами Al в октаедричній координації. Наявність вільних орбіталей в іонах кисню і гідроксилах створює можливість обміну ізотопів водню між дисоційованими молекулами НТО, що знаходяться в каналах палигорськиту і протонами структурних ОН-груп.

Розподіл тритію в структурі палигорськиту.

Тритій, що потрапив у середину палигорськиту, розподіляється між різними структурними позиціями мінералу. Цей розподіл тритію супроводжується ізотопно-водневим фракціонуванням (табл. 4). Ступінь цього процесу оцінено з використанням коефіцієнта фракціонування [2], за рівнянням (3):

$$\alpha = T_m \cdot T_w^{-1}, \quad (3)$$

де α — коефіцієнт фракціонування ізотопів водню, T_m — концентрація атомів тритію у мінеральній масі, атом \cdot мл $^{-1}$; T_w — концентрація атомів тритію в НТО, атом \cdot мл $^{-1}$ після досягнення рівноважного стану в системі "мінеральний адсорбент — тритійована вода".

У глинистих суспензіях і у колоїдних системах, адсорбція іонів електролітів супроводжується утворенням подвійного електричного шару (ПЕШ) [1].

Під час взаємодії між водою та поверхнею глинистої частинки основну роль відіграє водневий зв'язок. Велика кількість кисневих атомів, які містяться на поверхні частинок, є структурними елементами їхньої кристалічної ґратки. Вони визначають орієнтацію гідроксильних груп молекул води по відношенню до поверхні із виникненням при цьому водневого зв'язку.

Велика питома поверхня глинистих частинок (229,1 м 2 /г) обумовлює значний запас вільної

енергії, що проявляється в потужній дії молекулярних сил біля їх поверхневих шарів. При цьому на поверхні глинистих часток виникають граничні фази із орієнтованих молекул води, які за структурою і в'язкістю відрізняються від вільної води. Біля такої частки спочатку розміщується міцно зв'язаний шар адсорбційної води, за яким далі розташований дифузійний шар слабо зв'язаної води. Загальна кількість міцно та слабо зв'язаної води визначається величиною заряду, дисперсності, видом і концентрацією адсорбованих іонів та іонів у розчині.

Тонкі шари рідини на поверхні глинистих часток сприяють розклинювальному тиску. При збільшенні товщини плівки до декількох десятків мікрометра розклинююча дія обумовлюється електростатичною взаємодією зовнішніх дифузійних шарів ПЕШ. Порухення електронейтральності адсорбуючих поверхонь призводить до розвитку в ПЕШ електрокінетичних явищ, поляризації та притягнення, наближених до мінеральної частинки молекул води.

Активація під час термічної обробки поверхні мінеральних часток забезпечує часткове фракціонування міксованої водної маси "Н $_2$ O + НТО". У граничному адсорбційному шарі в ході динамічних адсорбційно-десорбційних процесів за затримки молекул у граничному шарі порядку 10 $^{-13}$ с важчі молекули НТО затримуються активніше. Цей ефект забезпечує більшу можливість для обмінних ізотопно-водневих реакцій у міцніших позиціях мінералів — у каналному просторі і в позиціях структурних ОН-груп. При цьому, внаслідок електрокінетичних явищ у ПЕШ відбувається фракціонування ізотопів водню з коефіцієнтом фракціонування $\alpha = 1,12$ (табл. 4, фр. 1).

Продовження процесів обміну в структурі термічно модифікованого палигорськиту супроводжувалося підвищенням ступеня ізотопно-водневого фракціонування в каналній воді

Таблиця 4. Фракціонування тритію в процесі взаємодії НТО з термічно модифікованим палигорськітом

Table 4. Fractionation of tritium in the process of interaction of НТО with a thermally modified palygorskite

Фракції, видалені з палигорськиту	Коефіцієнт фракціонування, α
1	1,12
2	1,13
3	1,20
4	1,03
Загалом	1,12

з коефіцієнтом $\alpha = 1,13$ (фр. 2), у координаційно зв'язаній воді з коефіцієнтом $\alpha = 1,20$ (фр. 3). У структурі октаедричної сітки зафіксовано ефект ізотопного фракціонування з коефіцієнтом $\alpha = 1,12$ (табл. 4, фр. 4).

Таким чином, можна констатувати, що завдяки термічній модифікації, структура палигорськіту набуває нових властивостей. За рахунок активації поверхонь мінеральних частинок, дегідратації порового та каналного простору суттєво підвищується адсорбційна здатність мінералу. Утворення ПЕШ за активації поверхонь мінеральних частинок та нових адсорбційних центрів на їхній поверхні і на стінках структурних каналів мінералу забезпечує можливість фракціонування ізотопів водню унаслідок взаємодії палигорськіту з тритійованою водою.

Висновки. У результаті експериментального дослідження впливу термічної обробки за $T 110^\circ\text{C}$ на структурні властивості палигорськіту щодо адсорбції та можливості ізотопно-водневого фракціонування мінералом встановлено, що термічна обробка покращує здатність палигорськіту адсорбувати тритій із водних розчинів в 7,3 рази. Термічна обробка змінює властивості палигорськіту щодо фракціонування ізотопів водню — коефіцієнт фракціонування зростає на 9 % (1,02 та 1,11, відповідно, до та після термічної модифікації). Термічна обробка сприяє активації поверхні мінеральних часток, що забезпечує більшу можливість для обмінних ізотопно-водневих реакцій у міцніших позиціях мінералів — у каналному просторі і позиціях структурних ОН-груп.

ЛІТЕРАТУРА

1. Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. Учеб. для вузов. — М.: Высш. шк., 1988. — 400 с.
2. Несмеянов А.Н. Радиохимия. — М.: Химия, 1972. — 591 с.
3. Пушкар'ов О.В., Руденко І.М., Долін В.В. (мол.), Приймаченко В.М. Сепіоліт-цеолітові композити, як потенційні водонепроникні бар'єри // Зб. наук. пр. Ін-ту геохімії навколиш. середовища. — 2014. — № 23. — С. 75—84.
4. Пушкар'ов О.В., Руденко І.М., Кошелєв М.В., Скрипкін В.В., Долін В.В. (мол.), Приймаченко В.М. Мінеральний адсорбент тритію на основі сапоніту та цеоліту // Зб. наук. пр. Ін-ту геохімії навколиш. середовища. — 2016. — № 25. — С. 38—48.
5. Пушкар'ов О.В., Приймаченко В.М., Золкін І.О. Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води // Зб. наук. пр. Ін-ту геохімії навколиш. середовища. — 2012. — № 20. — С. 98—108.
6. Пушкар'ев А.В., Руденко І.М., Скрипкін В.В. Адсорбция трития из водных растворов термически обработанными глинистыми минералами // Вісн. КНУ ім. Т. Шевченка. Геологія. — 2015. — Вип. 4 (71). — С. 43—48.
7. Пушкар'ов О.В., Литовченко А.С., Пушкар'ова Р.О., Яковлєв Є.О. Динаміка накопичення тритію в мінеральному середовищі // Мінер. ресурси України. — 2003. — № 3. — С. 42—45.
8. Пушкар'ов О.В., Приймаченко В.М. Взаємодія НТО з глинистими мінералами // Зб. наук. пр. Ін-ту геохімії навколиш. середовища. — 2010. — Вип. 18. — С. 149—158.
9. Романов Г.Н. Поведение в окружающей среде и биологическое действие трития // Итоги науки и техники. Сер. Радиационная биология. Проблемы радиоэкологии. — М.: ВИНТИ, 1983. — Т. 4. — С. 6—31.
10. Руденко І.М. Улучшение аккумуляции трития в водонепроницаемых реакционных барьерах // Вісник БрДУ. — 2015. — № 2. — С. 87—93.
11. Руденко І.М., Пушкар'ов О.В., Долін В.Вік., Зубко О.В., Гречановська О.Є. Тритієвий індикатор ефективності термомодифікації адсорбційних властивостей кліноптилоліту // Мінерал. журн. — 2017. — 39, № 2. — С. 64—74.
12. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. — Киев: Наук. думка, 1988. — 248 с.
13. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. — М.: Мир, 1983. — 462 с.
14. Sepiolite and Palygorskite // U.S. Geological Survey Open-File Report 01-041. A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction. [Електронний ресурс]. — Режим доступу: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clay.htm> (Дата звернення 02.02.2018).
15. Wersin P., Curti E., Apello C.A.J. Modelling bentonite — water interactions at high solid/liquid ratios: swelling and diffuse double layer effects // Applied Clay Sci. — 2004. — 26. — P. 249—257.

Надійшла 19.02.2018

REFERENCES

1. Horshkov, V.S., Savelev, V.H. and Fedorov, N.F. (1988), *Fizicheskaya khimiya silikatov i drugikh tugoplavkikh soedineniy*, Moscow, RU, 400 p.
2. Nesmeyanov, An.N. (1972), *Radiohimiya*, Himiya press, Moscow, RU, 591 p.
3. Pushkar'ov, O.V., Rudenko, I.M., Dolin, V.V. (mol.) and Pryimachenko, V.M. (2014), *Zb. nauk. pr. Inst. Geohimii Navkolyshn'ogo Sere dov yshcha*, Vyp. 23, Kyiv, UA, pp. 75-84.

4. Pushkar'ov, O.V., Rudenko, I.M., Koshelyev, M.V., Skrypkin, V.V., Dolin, V.V. (mol.) and Prymachenko, V.M. (2016), *Zb. nauk. pr. Inst. Geohimii Navkolysn'ogo Seredovyscha*, Vyp. 25, Kyiv, UA, pp. 38-48.
5. Pushkar'ov, O.V., Prymachenko, V.M. and Zolkin, I.O. (2012), *Zb. nauk. pr. Inst. Geohimii Navkolysn'ogo Seredovyscha*, Vyp. 20, Kyiv, UA, pp. 98-108.
6. Pushkar'ov, O.V., Rudenko, I.M. and Skrypkin, V.V. (2015), *Visnyk Taras Shevchenko Nat. Univ. of Kyiv, Geology*, Iss. 4 (71), Kyiv, UA, pp. 43-48.
7. Pushkar'ov, O.V., Lytovchenko, A.S., Pushkar'ova, R.O. and Yakovliev, Ye.O. (2003), *Miner. resursy Ukrainy*, No. 3, Kyiv, UA, pp. 42-45.
8. Pushkar'ov, O.V. and Prymachenko, V.M. (2010), *Zb. nauk. pr. Inst. Geohimii Navkolysn'ogo Seredovyscha*, Vyp. 18, Kyiv, UA, pp. 149-158.
9. Romanov, H.N. (1983), *Povedenye v okruzhaiushchei srede y byolohycheskoe deistvye trytyia*, Vol. 3, Moscow, RU, pp. 6-31.
10. Rudenko, I.M. (2015), *Vesnik Brest Univ. Ser. 5*, No. 2, Brest, Belarus, pp. 87-93.
11. Rudenko, I.M., Pushkar'ov, O.V., Dolin, V.Vik., Zubko, O.V. and Grechanovskaya, E.E. (2017), *Mineral. Journ. (Ukraine)*, Vol. 39, No. 2, Kyiv, UA, pp. 64-74.
12. Tarasevich, Yu.I. (1988), *Stroenie i himiya poverhnosti sloistyh silikatov*, Nauk. dumka, Kyiv, UA, 248 p.
13. Fujinaga, S. (1983), *Molecular Orbital Method*, Russian transl., Mir, Moscow, RU, 462 p.
14. Sepiolite and Palygorskite, U.S. *Geological Survey Open-File Report 01-041*. A Laboratory Manual for X-Ray Powder Diffraction, available at: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clay.htm> (Accessed 02.02.2018).
15. Wersin, P., Curti, E. and Apello, C.A.J. (2004), *Applied Clay Sci.*, Vol. 26, pp. 249-257.

Received 19.02.2018

*I.M. Руденко*¹, *A.B. Пушкарев*¹, *A.H. Розко*², *В.Вик. Долин*¹

¹ ГУ "Институт геохимии окружающей среды НАН Украины"
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34-а
E-mail: Irina_mihalovna@ukr.net

² Институт геохимии, минералогии и рудообразования
им. Н.П. Семеновко НАН Украины
03142, г. Киев, Украина, пр-т Акад. Палладина, 34
E-mail: al.rozko@gmail.com

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПАЛЫГОРСКИТА НА АДСОРБЦИЮ ТРИТИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Выполнено экспериментальное исследование изменения адсорбционных свойств палыгорскита вследствие термической обработки минерала в термостатических условиях при 110 °С. Для эксперимента использованы палыгорскит Черкасского месторождения (Украина) и тритирированная вода. Эксперимент проводился в стационарных условиях в закрытой системе в течение 400 сут. При таких условиях было достигнуто равновесное распределение трития между компонентами системы. Это дало возможность определить эффективность термической модификации палыгорскита по улучшению его способности к адсорбированию трития из водных растворов. С применением термогравиметрического метода и оборудования определены закономерности распределения трития между различными структурными позициями палыгорскита и степень фракционирования изотопов водорода в водно-минеральной системе.

Ключевые слова: палыгорскит, тритий, термическая обработки, адсорбция, фракционирование изотопов водорода.

*I.M. Rudenko*¹, *O.V. Pushkar'ov*¹, *A.M. Rozko*², *V.Vik. Dolin*¹

¹ SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine"
34-a, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: Irina_mihalovna@ukr.net

² M.P. Semenenko Institute of Geochemistry,
Mineralogy and Ore Formation of the NAS of Ukraine
34, Acad. Palladin Ave., Kyiv, Ukraine, 03142
E-mail: al.rozko@gmail.com

INFLUENCE OF THE THERMAL TREATMENT OF PALYGORSKITE ON THE ADSORPTION OF TRITIUM FROM WATER SOLUTIONS

An experimental study was made of the change in the adsorption properties of palygorskite due to thermal treatment of the mineral under thermostatic conditions at 110 °C. For the experiment, the Palygorskite Cherkassy deposit (Ukraine) and tritiated water NTO were used. The experiment was carried out under stationary conditions in a closed system for 400 days. Under such conditions, an equilibrium distribution of tritium between the components of the system was achieved. The

redistribution of tritium between the mineral phase and NTO is determined by measuring the specific activity of tritium in the aqueous residue and in the mineral mass. Using the indicator of the specific stock of tritium normalized to the amount of mineral mass (Bq/g), a 7-fold improvement in the adsorptive capacity of palygorskite was established due to thermal treatment compared to the original (untreated) mineral. To determine the distribution of tritium between different structural positions of palygorskite, moisture fractions were isolated at fixed temperature intervals according to DTA data: 1 fraction (up to 105 °C), 2 (105-240 °C), 3 (240-350 °C), 4 (350-1000 °C). Fractions of moisture were released from the mineral mass after the completion of the experiment using specialized thermogravimetric equipment. It has been established that most of tritium (up to 78 %) accumulates in surface adsorbed form due to more intensive attraction and retention of NTO molecules due to the realization of adsorption-desorption processes on the thermally activated surface of mineral particles. The residual part of the tritium of the initial solution in the molecular form of NTO is exchanged with the H₂O channel water molecules (16 %), replaces the polarized molecules of the coordinated OH₂ (3.1 %), and participates in the OT → OH exchange in the structural positions of the octahedral mineral grid (29 %). It is established that the thermal activation of palygorskite facilitates the fractionation of hydrogen isotopes in the redistribution of tritium between different structural positions of the mineral. This made it possible to determine the effectiveness of the thermal modification of palygorskite in improving its ability to adsorb tritium from aqueous solutions. Using the thermogravimetric method and equipment, regularities in the distribution of tritium between different structural positions of palygorskite and the degree of fractionation of hydrogen isotopes in the water-mineral system were determined.

Keywords: palygorskite, tritium, thermal treatment, adsorption, fractionation of hydrogen isotopes.