

Вплив структури палигорськиту на адсорбцію тритію з водних розчинів

О. В. Пушкарьов

І. М. Севрук

В. В. Долін (мол.)

Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України (Київ, Україна)

Influence of palygorskite structure on the adsorption of tritium from aqueous solutions. — O. V. Pushkar'ov, I. M. Sevrjuk, V. V. Dolin. — The aim of the work is to determine the possibility of using the palygorskite adsorbent in removing tritium from protium-tritium water (HTO). The article is based on results of experiments using palygorskite from the Cherkassy deposit (Ukraine) and tritiated water ("HTO"). The performed studies evaluated the adsorption of tritium from an aqueous solution and the effect of hydrogen isotope fractionation in a stationary closed system "HTO-palygorskite". The mechanisms of delaying the super heavy hydrogen isotope in the structure of a natural clay mineral are explained. The ribbon-channel structure of palygorskite provides the possibility of accumulating tritium in the raw mineral up to $3.3 \text{ Bq} \times \text{g}^{-1}$ (or $9.19 \times 10^{-15} \text{ g / g}$). It is established that the accumulation of tritium is a multistage process. It is determined that the adsorption capacity of palygorskite is due to uncompensated charges on the surface of mineral particles, the presence of zeolite and coordinately bound water in the channels, where molecular $\text{HTO} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ exchange occurs between the mineral and tritiated water, and also by ionic $\text{OT} \rightarrow \text{OH}$ substitution in the octahedral layers of the mineral. During surface adsorption processes, due to their dynamic nature, the magnitude of adsorption, that is, the delay of molecules by the surface is a kinetic factor that determines the ratio of adsorbed and desorbed molecules. This creates conditions for the possible fractionation of molecules with different molecular masses (H_2O and HTO), with the predominant retention on the adsorption surface of mineral particles of more inertial HTO molecules. As a result, up to 59 % of tritium absorbed by the mineral accumulates in the surface adsorbed form in the original palygorskite. The distribution of tritium is determined in four structural positions: in a surface-adsorbed, coordinately bound, zeolite, and strongly bound forms. The predominance of a strongly bound form (22 % of the total tritium content in the mineral) over channel water was revealed. The rationality of using palygorskite for the accumulation of tritium from aqueous solutions was determined.

Key words: tritium, hydrogen, heavy isotopes of hydrogen, palygorskite, adsorption, fractionation.

Вступ

У світовій практиці широко використовуються адсорбенти, утворені на основі глинистих мінералів. Монтморилоніт, який є головною складовою бентонітів, сапоніт, сепіоліт, палигорськит та інші види цієї широко розповсюдженої групи шаруватих силікатів застосовуються для очищення води від різних забруднювачів (іонів важких металів, різних солей, нафтопродуктів тощо). Відомі дослідження щодо використання палигорськитових глин в якості адсорбентів в хімічній промисловості для очищення скидів від паливно-мастильних матеріалів (Куваева et al., 1987), розробки щодо використання палигорськиту в газопереробній області (Патент RU 2080917), для очищення рідких діелектриків (Патент RU 2120821). Є спосіб адсорбційного очищення води від домішок, де як сорбент використовується композиція палигорськиту і морденіту (Патент UA 27589).

Разом з тим, відсутні дослідження і розробки щодо можливості застосування палигорськиту в якості адсорбента тритію. В наш час і дедалі більше збільшується напрацювання тритію підприємствами паливного ядерно-енергетичного комплексу, використання тритію в різних технічних приладах, в наукових медико-біологічних дослідженнях. Все це призводить до виникнення радіаційно небезпечних відходів, в яких переважна частина тритію знаходиться у

Correspondence to: I. M. Sevrjuk; Institute of Geochemistry of Environment, NAS of Ukraine; Academician Palladin Prospect 34 a, Kyiv, 03680 Ukraine; e-mail: irina_mihalovna@ukr.net; orcid: 0000-0002-4382-8620

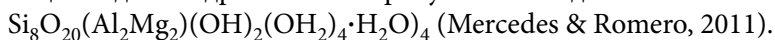
вигляді тритійованої води (НТО). Тому важливим завданням щодо захисту навколишнього середовища від тритієвого забруднення є пошук ефективних і доступних адсорбентів, які забезпечують вирішення проблеми вилучення тритію з водних розчинів.

Метою роботи — є визначення можливості використання палигорськітового адсорбенту щодо вилучення тритію з протій-третієвої води (НТО).

Матеріал і методи

Для визначення впливу структурних характеристик палигорськіту на його здатність адсорбувати тритій із водних розчинів виконані експериментальні дослідження, модельні системи для яких створені на базі палигорськіту Черкаського родовища (Україна). В якості джерела тритію використана тритійована вода («НТО»).

Матеріали. Палигорськіт, використаний в експериментальній системі, відноситься до групи водних алюмосилікатів магнію зі стрічково-канальною структурою. Структурна формула цього діоктаедричного мінералу має вигляд:



В основі структури палигорськіту лежать спарені кремній-кисневі ланцюжки піроксенового типу. Кремній-кисневі тетраедри поєднуються в стрічки катіонами Mg^{2+} і Al^{3+} , які доповнюються до октаедричної координації зв'язаними з ними гідроксильними групами (рис. 1).

Основні кристалографічні властивості мінералу наведені в табл. 1.

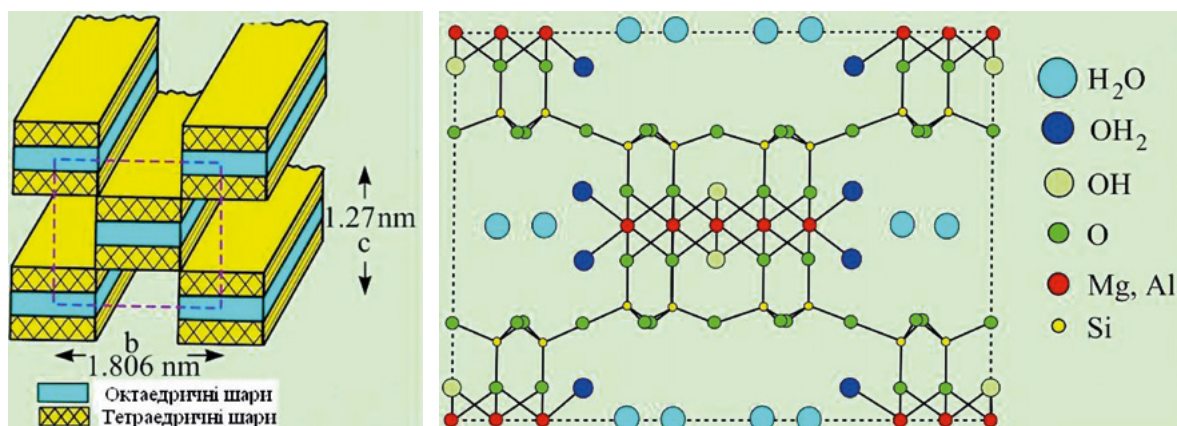


Рис. 1. Структурна схема палигорськіту, де b , c — осі (а) та просторова модель зчленування пакетів (б), де вказано розміщення атомів в структурі мінералу.

Fig. 1. The structural scheme of palygorskite, where b , c — axes (a), and the spatial model of the articulation of packets (b), where the placement of atoms in the structure of the mineral is indicated.

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 «с» стрічки з'єднуються між собою спільними атомами кисню таким чином, що утворюють так звану квінаксну («шахову») впорядковану змішано-рядну структуру стрічково-шаруватого типу.

Таблиця 1. Основні кристалографічні характеристики палигорськіту

Table 1. The main crystallographic characteristics of palygorskite

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

Триповерхові стрічки в палигорськіт чергуються з цеолітними каналами. У каналах знаходяться молекули води двох типів: зв'язані з координаційно ненасиченими іонами на бокових стінках каналів (координаційно зв'язана вода) та молекули води, що заповнюють цеолітні порожнини і не зв'язані з конкретними кристалографічними місцями (цеолітна вода).

Методи. Палигорськіт, використаний для виготовлення експериментальної системи масою 250 г, було подрібнено до розміру часток 0,25 мм. Отримана мінеральна маса була розміщена у скляну ємність об'ємом 1000 см³ і залита 800 см³ тритійованої води.

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

Для дослідження розподілу тритію між різними структурними позиціями палигорськіт з мінеральної фази виділені водні фракції у фіксованих температурних інтервалах, відповідно, до результатів диференційного термічного аналізу (ДТА) та згідно методики, наведеної у (Руденко, Пушкарьов, Долін, Зубко & Гречановська, 2017). Проби із залишкової тритійованої води та виділених водних фракцій після очищення від органічних домішок (окиснення додаванням до розчину K₂Cr₂O₇) та дистиляції змішували із сцинтилятором Hi Sife 3 Wallac у співвідношенні 8 : 12. Вміст тритію в підготовлених таким чином емульсіях визначався на рідинному сцинтиляційному β-спектрометрі Quantulus 1220 (LKW Wallac) з похибкою виміру не більше ± 5 %.

Результати і обговорення

Результати експериментів. Взаємодія мінеральної субстанції з тритійованою водою супроводжувалася протій-третієвим обміном між розчином і мінеральним адсорбентом, при якому зменшувався вміст тритію у «НТО». Для кількісної оцінки ефективності накопичення тритію в адсорбенті використано такий параметр, як питомий запас тритію на одиницю маси мінералу. Такий показник дозволяє виконувати розрахунки адсорбційної ємності для різних мас мінерального адсорбенту і в умовах закритих експериментальних систем обчислюється, як різниця запасу тритію в тритійованій воді до і після її взаємодії з мінералом, віднесена до маси адсорбенту (1):

$$Q_m = (Q_w - Q_f) / m \quad (1)$$

де: Q_m — питомий запас тритію в одиниці маси мінералу, Бк×г⁻¹; Q_w та Q_f — запас тритію в «НТО» до та після експерименту, Бк, m — маса адсорбенту, г.

Запас тритію у вихідній НТО становив 2048 Бк (Q_w), після закінчення експерименту його запас зменшився до 1220 Бк (Q_f). В результаті встановлено, що 40 % тритію, який знаходився в системі вилучається палигорськітом з водного розчину. При цьому, кожний грам мінералу по завершенню експерименту при досягненні рівноважного стану в системі накопичив 3,3 Бк ($9,19 \times 10^{-15}$ г) тритію.

Накопичення тритію в палигорськіті при його довготривалому контакті з третієвою водою є багатостадійним процесом. Спочатку мінеральна субстанція насичується водою коли формується так звана механічно зв'язана вода, яка заповнює пори і капіляри в мінеральній масі. Ця енергетично слабо зв'язана вода значною мірою подібна зовнішній воді, що взаємодіє з твердою фазою.

На наступній стадії внаслідок адсорбції молекул НТО на поверхнях кристалітів глинистого мінералу формується зовнішній адсорбційний шар. Процеси обміну протонів (дейтронів, тритонів) між водою та філосилікатами значною мірою визначаються властивостями поверхонь мінеральних частинок у водному середовищі (Kaufman, Libby, 1954). Зазвичай базальні

площини філосилікатів є нейтральними, але внаслідок ізоморфних заміщень на них можуть виникати негативні структурні заряди. Ці структурні заряди не заселяють базальні поверхні, але створюють електричні поля, які в усіх напрямках впливають на поверхневий обмінний потенціал (Bleam, 1990) і відповідають за зростання катіонної адсорбційної здатності базальних поверхонь. Окрім того цей потенціал разом з електричним потенціалом, що генерується протонним обміном, істотно впливає на реактивність крайових поверхонь мінеральних частинок.

Особливістю поверхневих адсорбційних процесів є їх динамічний характер. Кожна адсорбована молекула води має різну міцність зв'язків з поверхнею, яка визначається часом її затримки на адсорбційній поверхні тобто часом адсорбції τ (De Bur, 1953). Для фізичної адсорбції, зумовленої слабкими компонентами поверхневої енергії, цей час дуже малий і складає до 10^{-13} с. Тому, величина адсорбції, тобто затримки молекули поверхнею, є кінетичним фактором, який визначає співвідношення адсорбованих і десорбованих молекул. Динамічний характер адсорбційно-десорбційних процесів створює умови для можливості фракціонування молекул з різною молекулярною масою (H_2O і НТО) і переважного затримання на адсорбційній поверхні мінеральних часток більш інерційних молекул НТО. Як наслідок, у вихідному (необробленому) палигорськіті у поверхнево адсорбованій формі накопичується до 59 % тритію поглинутого мінералом (табл. 2, фракція 1).

Активність адсорбційних поверхонь зумовлюється «розірваними» зв'язками на ребрах і торцях кристалів та існуванням обмінних іонів на поверхні мінералу. Під час диспергування кристалів зв'язки порушуються вздовж плоскої сітки, що проходить через кисневі містки, які з'єднують основи тетраєдрів суміжних стрічок. Ненасичений заряд розірваного поверхневого зв'язку компенсується протоном, переводячи O^{2-} в OH^- .

Молекули води приєднуються до поверхні палигорськіту переважно за допомогою водневих зв'язків. Процес переходу води з вільного стану у зв'язаний кількісно відповідає об'єму мономолекулярного шару на поверхні кристалітів, а енергія цього процесу тобто теплота змочування залежить від величини і активності вільної поверхні мінералу (Мельник, Манк, 2003).

Таблиця 2. Розподіл Т в залишковій «НТО» та фракціях вологи, видалених із палигорськіту після завершення експерименту

Table 2. Distribution of T in the residual “НТО” and moisture fractions removed from the palygorskite after the completion of the experiment

Параметр	Залишок «НТО»	Фракції видалені з палигорськіту			
		1	2	3	4
Частка запасу тритію у фракції (%)		59	14	5	22
Кількість атомів тритію у залишковій «НТО» і фракціях палигорськіту атом \times мл ⁻¹	$9,42 \times 10^8$	$9,27 \times 10^8$	$9,16 \times 10^8$	$8,81 \times 10^8$	$9,73 \times 10^8$

Після встановлення адсорбційно-десорбційної рівноваги молекули НТО в процесі дифузії заповнюють канали мінеральної структури, де відбувається їх обмін з молекулами цеолітної та координаційно зв'язаної H_2O . В результаті формуються більш енергетично зв'язані з мінералом фізико-хімічні форми знаходження тритію. У цеолітній та в координаційно зв'язаній воді накопичується відповідно 14 і 5 % від загальної кількості поглинутого адсорбентом тритію (табл. 2, фракції 2 і 3).

Далі включаються хімічні механізми ізотопного обміну між іонами дисоційованих молекул НТО та гідроксильними групами мінеральної матриці, коли виникають найбільш міцні енергетичні зв'язки. Обмін відбувається за рахунок протон-тритонного обміну коли тритій переходить з дисоційованих молекул цеолітної та координаційно зв'язаної води в структурні позиції ОН-груп мінералу через зовнішні поверхні частинок і поверхні цеолітних каналів. В результаті утворюється найбільш енергетично зв'язана форма знаходження тритію в ОТ-групах структури палигорськіту, екстракція якої відбувається в інтервалі температур 345–860 °С. В

цих структурних позиціях накопичується до 22 % тритію, поглинутого мінералом (табл. 2, фракція 4).

Згідно існуючих уявлень, важкі ізотопи водню утворюють міцніший ковалентний зв'язок з киснем в порівнянні з протієм (Белл, 1977). При заміні протію на дейтерій в сполуках з ОН-групами відбувається збільшення енергії розриву водневих зв'язків приблизно на 100 кал/моль (Рабинович, 1968). У випадку з тритієм завдяки ізотопному ефекту слід очікувати ще більш міцного ковалентного полярного зв'язку О–Т в структурі палигорськіту.

Розподіл тритію в структурі палигорськіту. Процес молекулярної адсорбції на міжфазовій границі «вода — мінеральна частинка» супроводжується формуванням граничного адсорбційного шару (Поспелов, 1973). В його межах зазвичай розвивається подвійний електричний шар (ПЕШ), що має характер електричного конденсатора. Порушення електронейтральності адсорбуючих поверхонь призводить до розвитку в ПЕШ електрокінетичних явищ, поляризації і притягнення, наближених до мінеральної частинки молекул води та їх часткове фракціонування.

Оцінку можливого ефекту фракціонування ізотопів водню при взаємодії палигорськіту з тритійованою водою виконано відповідно (Несмеянов, 1972) за рівнянням (2).

$$\alpha = T_m * T_w^{-1} \quad (2)$$

де: α — коефіцієнт фракціонування ізотопів водню, T_m — концентрація атомів тритію у мінеральній масі, атом \times мл⁻¹; T_w — концентрація атомів тритію в «НТО», атом \times мл⁻¹ після досягнення рівноважного стану в системі «мінеральний адсорбент — тритійована вода».

Тритій, що потрапив в середину палигорськіту розподіляється між різними структурними позиціями мінералу. Відповідно до рівняння 2 визначено коефіцієнт фракціонування (α) для кожної з фракцій: поверхнево-адсорбована вода — 0,98; координаційно зв'язана — 0,97; цеолітна — 0,94; міцно — зв'язана форма — 0,93.

У палигорськіті в процесі його взаємодії з тритійованою водою відбувається простий концентраційний молекулярний НТО \rightarrow Н₂О обмін у поверхнево адсорбованій воді. У каналній воді частково заміщуються координаційно зв'язані зі стінками каналів поляризовані молекули ОН₂ на ОТ₂ та структурні ОН-групи на ОТ-групи в октаедричній сітці мінералу. Протій-тритієве фракціонування при цьому практично не спостерігається ($\alpha = 0,97$).

Висновки

Експериментальними дослідженнями впливу структури палигорськіту на адсорбцію тритію з водних розчинів з встановлено.

1. Палигорськіт має необхідні властивості щодо накопичення в своїй структурі надважкого ізотопу водню — тритію. Стрічково-канальна структура палигорськіту забезпечує можливість накопичення тритію у необробленому мінералі до 3,3 Бк \times г⁻¹ (або 9,19 \times 10⁻¹⁵ г/г). Адсорбційна здатність палигорськіту обумовлена некомпенсованими зарядами на поверхні мінеральних частинок, наявністю цеолітної і координаційно зв'язаної води в каналах, де відбувається молекулярний НТО \rightarrow Н₂О обмін між мінералом і тритійованою водою, а також ізотопним ОТ⁻ \rightarrow ОН⁻ заміщенням в октаедричних сітках мінералу.

2. При поверхневих адсорбційних процесах внаслідок їх динамічного характеру величина адсорбції, тобто затримки молекули поверхнею, є кінетичним фактором, який визначає співвідношення адсорбованих і десорбованих молекул. Це створює умови для можливості фракціонування молекул з різною молекулярною масою (Н₂О і НТО) з переважним затриманням на адсорбційній поверхні мінеральних часток більш інерційних молекул НТО. Як наслідок, у поверхнево адсорбованій формі у вихідному палигорськіті накопичується до 59 % тритію поглинутого мінералом.

3. Після встановлення адсорбційно-десорбційної рівноваги молекули НТО в процесі дифузії заповнюють канали мінеральної структури, де відбувається їх обмін з молекулами цеолітної

та координаційно зв'язаної H_2O . В результаті формуються більш енергетично зв'язані з мінералом фізико-хімічні форми знаходження тритію. У цеолітній та в координаційно зв'язаній воді накопичується відповідно 14 і 5 % від загальної кількості поглинутого адсорбентом тритію.

4. Хімічні механізми ізотопного обміну між іонами дисоційованих молекул НТО та гідроксильними групами мінеральної матриці відбуваються за рахунок протон-тритонного обміну. Тритій переходить з дисоційованих молекул цеолітної та координаційно зв'язаної води в структурні позиції ОН-груп мінералу через зовнішні поверхні частинок і поверхні цеолітних каналів. В результаті утворюється найбільш енергетично зв'язана форма знаходження тритію в ОТ-групах структури палігорськіту, де накопичується до 22 % тритію, поглинутого мінералом.

Література

- Белл, Р. 1977. *Протон в химии*. Мир, Москва, 1–384. [Bell, R. 1977. *Proton in Chemistry*. Mir, Moscow, 1–384. (In Russian)]
- Куваева, М. М., Т. В. Гончарова, М. Ш. Совозу, и др. 1987. Получение адсорбентов из палыгорскитовых глин. *Химия и технология топлив и масел*, 5: 13–15. [Kuvaeva, M. M., T. V. Goncharova, M. Sh. Sovozu, et al. 1987. Obtaining adsorbents from palygorskite clays. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 5: 13–15. (In Russian)]
- Мельник, Л. М., В. В. Манк. 2003. Адсорбційна здатність палігорськіту щодо шкідливих домішок у спиртових розчинах. *Наукові праці НУХТ*, 14: 111–113. [Melnik, L. M., V. V. Mank. 2003. Adsorption capacity of palygorskite for harmful impurities in alcohol solutions. *Scientific works of NUFT*, 14: 111–113. (In Ukrainian)]
- Несмеянов, А. Н. 1972. *Радиохимия*. Химия, Москва, 1–591. [Nesmeyanov, A. N. 1972. *Radiochemistry*. Khimiya, Moscow, 1–591. (In Russian)]
- Поспелов, Г. Л. 1973. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. Наука, Новосибирск, 1–355. [Pospelov, G. L. 1972. *Paradoxes, the Geological and Physical Essence and Mechanisms of Metasomatism*. Nauka, Novosibirsk, 1–355. (In Russian)]
- Рабинович, И. Б. 1968. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей. Наука, Москва, 1–308. [Rabinovich, I. B. 1968. *The Influence of Isotopy on the Physicochemical Properties of Liquids*. Nauka, Moscow, 1–308. (In Russian)]
- Руденко, І. М., О. В. Пушкарьов, В. В. Долін та ін. 2017. Тритієвий індикатор ефективності термомодифікації адсорбційних властивостей кліноптилоліту. *Мінералогічний журнал*, 39 (2): 64–74. [Rudenko, I. M., O. V. Pushkar'ov, V. V. Dolin et al. 2017. Tritium indicator of effectiveness of thermomodification of adsorption properties of clinoptilolite. *Mineralogical Journal (Ukraine)*, 39 (2): 64–74. (In Ukrainian)]
- Bleam, W. F. 1990. The nature of cation substitution sites in phyllosilicates. *Applied Clay Minerals*, 38: 527–536.
- De Bur, J. H. 1953. *The Dynamical Character of Adsorption*. Clarendon Press, Oxford, 1–291.
- Kaufman S., W.F. Libby. 1954. The Natural Distribution of Tritium. *Physical Review*, 93: 1337–1344.
- Mercedes, S., E. G. Romero. 2011. Advances in the crystal chemistry of sepiolite and palygorskite. *Developments in Clay Science*, 4: 33–65.