

УДК 53.043+004.942

**О.О. КРЯЖИЧ, О.В. КОВАЛЕНКО**

## **ДОСЛІДЖЕННЯ ІЗОТОПНОГО ОБМІНУ У СИСТЕМІ «ОКСИД ТРИТІЮ – ПРИРОДНИЙ МІНЕРАЛ»**

***Анотація.** У статті представлено результати експериментів щодо дослідження ізотопного обміну між тритійованою водою та природними мінералами. Зроблено акцент на глинисті мінерали – глини з каолінітами. За результатами досліджень було проаналізовано зміни питомої активності тритійованої води при додаванні глинистих мінералів за умов зміни температурного режиму. Зроблені висновки щодо подальших напрямів досліджень за темою.*

***Ключові слова:** іонний обмін, питома активність, обмеження, час.*

### **Вступ**

Історія людства знає ряд катастроф, пов'язаних із радіоактивним забрудненням тритієм значних територій. Найбільш відомою є катастрофа на ВО «Маяк» в Челябінській області СРСР у 1957 р. (Киштимська аварія), коли сотні тисяч осіб постраждали, а більшість населення регіону ще тривалий час потерпала від води з вмістом тритію у надвисокій концентрації, а також від радіаційно забруднених хмар, що були винесені вітром далеко за межі аварії.

У теперішній час ряд заводів з регенерації ТВЕЛів у Франції та Великобританії характеризуються фахівцями як потужні джерела надходження тритію в навколишнє середовище, у тому числі – у море. А приблизно 15% тритію викидається цими підприємствами в атмосферу, забруднюючи повітря і ґрунт.

Забруднення океану в результаті проникнення води з великим вмістом тритію при аварії на Фукусимі (Японія) названо однією з основних проблем аварії на японській АЕС, яка є наразі не вирішеною. Тобто, існує відкрите наукове питання зв'язування та вилучення техногенного тритію з відкритих водних джерел.

Метою роботи є аналіз системи «оксид тритію – природний мінерал» для дослідження залежностей ізотопного обміну, що в майбутньому можуть скласти підґрунтя до створення технології зв'язування та вилучення техногенного тритію з води.

Завдання роботи:

- розглянути деякі особливості ізотопного обміну в природних мінералах, зокрема – в глинистих мінералах;
- представити результати експерименту щодо адсорбційних властивостей глин з різних родовищ.

Бар'єрні та геофільтраційні властивості глинистих порід, а також базові аспекти іонно-ізотопного обміну були розглянуті у роботі [1]. Також дослідження ізотопно-іонного обміну між тритієвою водою і глинистими мінералами представлені у публікаціях [2–4].

В основу досліджень, що викладені нижче, були покладені деякі медичні спостереження за здоров'ям мешканців ряду районів Луганської області.

В зазначеному регіоні є уранова жила третього рівня залягання, при цьому води з артезіанських свердловин і колодязів є лікувальними (існують декілька водолікарень, виробництва з розливу лікувально-столової води). Місцеві жителі при бурінні свердловин питної води намагаються добратися до шару білої глини, а після цього вистеляють дно водозабору мінералом – кременем. Дослідження фізичних властивостей зазначених мінералів та деякі математичні залежності представлені у даній роботі.

Досліди і виміри проводилися на базі лабораторії фізико-технічних проблем джерел ядерних випромінювань Інституту ядерних досліджень НАН України.

## **1. Деякі фізико-хімічні особливості глинистих порід**

Глинисті мінерали є водотривкими, пластичними, мають велику сорбційну місткість та високорозвинену поверхню. Глинисті мінерали становлять групу шаруватих і шарувато-стрічкових силікатів, частинки яких мають чітко виражену кристалічну структуру і розміри не більше 0,5–5 мкм [5].

Дисперсність кристалів глинистих мінералів – це той критерій, який визначає їх основні фізико-хімічні властивості: здатність до сорбції, іонного обміну, каталітичної дії, тиксотропного коагуляційного структуроутворення, – тобто властивості, пов'язані з ефективною поверхнею кристалів [3]. Саме тому для зменшення міграції радіоактивних та токсичних елементів з осередків забруднення в навколишнє середовище використовуються інженерні геохімічні бар'єри.

У статті [4] були досліджені сорбційні властивості глиною урану, на основі чого рекомендовано з метою запобігання поширенню радіоактивних і токсичних елементів у навколишнє середовище використовувати геохімічні бар'єри, основним завданням яких є переведення забруднюючих компонентів у малорухомі форми. Глинистий сорбційний бар'єр є одним з найбільш дієвих через широкий розвиток у природному середовищі особливості фізико-механічних властивостей (низькі фільтраційні показники і пластичність), що забезпечує сумісну дію сорбційних і фільтраційних бар'єрів. Також зазначено, що кінцева величина сорбції глиною важких металів та радіонуклідів залежить від таких параметрів, як рН та іонна сила. Проте характер сорбції залишається незмінним.

Останнє твердження виглядало дещо сумнівним щодо іонів тритію. Зокрема, у роботі «Тритій у біосфері» зазначається, що «полегшений доступ дисоційованих молекул НТО до реакційних позицій у структурах монтморилоніту й палигорськіту обумовив значну інтенсивність входження тритію в кристалічну структуру цих мінералів. Із найбільшою швидкістю ізотопний обмін між структурними ОН-групами матриці мінералів та ОТ-групами розчину НТО відбувається у перші 30–50 діб. У подальшому процес уповільнюється» [1].

Враховуючи, що глинисті мінерали мають властивість нести катіони й аніони, які можуть стехіометрично обмінюватись на інші катіони або аніони (неорганічні й органічні), то виникає гіпотеза, що процес іонного обміну може мати поліноміальну залежність, яка вже була прослідкована при дослідженнях талої води снігового покриву та соку берез [6].

Обмін іонів може відбуватися як у водному, так і в безводному середовищі і являє собою оборотний процес, який не змінює структури мінералу і є дуже важливим фактором, що чинить вплив на фізико-хімічні властивості глин. Величина ємкості обміну вимірюється в міліграм-еквівалентах на 1 г або частіше на 100 г глини. Ємкість обміну визначається в нейтральному середовищі, тобто при рН 7.

При проведенні експериментів з глинистими мінералами слід пам'ятати, що глина в воді розмокає, а при розмоканні вода, проникаючи в пори між частинками глини, розклинає їх, що призводить до утворення полідисперсної системи. Частинки глини починають поглинати воду, набухають, збільшуються в об'ємі. З цього можна припустити, що у разі, коли до води, забрудненої тритієм, додати глинистий мінерал у дрібнодисперсному стані, процес іонного обміну може прискоритися.

Цікавими для досліджу є мінерали каолінітової групи (каолінит, галуазит, гібсит), широко представлені в Україні в білих глинах. Ці мінерали мають вузьке молярне відношення  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2(2\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-nH}_2\text{O})$  і є діоктаедричними шаруватими алюмосилікатами з нерухою кристалічною ґраткою. Сильний зв'язок між пакетами утруднює доступ води в міжпакетний простір та малу дисперсність. Каолінит не набухає, але добре пропускає воду. В таких мінералах характерною для спостереження є картина, коли водень зовнішнього гідроксилу може заміщуватися обмінними катіонами. Деякі гідроксильні групи будуть оголюватись навколо обломлених країв усіх глинистих мінералів, і обмінні катіони, обумовлені порушеними зв'язками, частково заміщуватимуться воднем зовнішніх гідроксильних груп.

Приписувані цілющі властивості природних мінералів, як правило, обумовлювалися адсорбційними властивостями мінералів та елементарною очисткою води від домішок.

Саме тому для експериментального дослідження адсорбційних властивостей природних мінералів щодо тритію були взяті білі глини з різних родовищ, а також кремень.

## 2. Результати експерименту

Протягом 9 місяців було проведено ряд дослідів з природними мінералами у прісній воді.

Перший мінерал, що було взято для дослідів – кремень.

Кремень ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) майже цілком складається з кремнезему, що має аморфну або кристалічну форму. Колір кременю може бути різним, але найчастіше зустрічаються зразки чорного або бурого кольорів. Характерне темне забарвлення чорному кременю надають домішки органічних речовин. Для дослідів був взятий чорний кремень зі Старобільського району Луганської області.

Кремень, що поміщений у воду, структурує молекули води, які в результаті набувають властивість витіснити зі створених рідкокристалічних решіток патогенні мікроорганізми, найпростіші, грибки, токсини і чужорідні хімічні елементи. Всі ці сполуки осаджуються у плівці, що вкриває дно ємності з кременем.

Другим мінералом для дослідження була взята біла глина з родовищ Вінницької області. Така глина була обрана через те, що вінницькі родовища утримують мало різноманітних аморфних домішок.

Біла глина (каолін,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) містить у своєму складі масу корисних елементів: мінеральні солі, оксиди кремнію, азот, кальцій, магній та ін.

Білі глини складаються здебільшого з глинистого мінералу каолініту – мінералу класу силікатів, основний силікат алюмінію шаруватої будови.

Склад:  $\text{Al}_4 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{OH})_8$ .

Містить (%):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 39,56;  $\text{SiO}_2$  – 46,5;  $\text{H}_2\text{O}$  – 13,94. Ізоморфні домішки  $\text{Fe}^{3+}$ , Cr, Ti,  $\text{Fe}^{2+}$ , Mg, Ca, Na, K.

Густина (2,58-2,61) г/см<sup>3</sup>.

Каолінові глини є білого з різними відтінками кольору. Сам каолінит – щільний, жирний на дотик. Блиск перламутровий, матовий. У чистому вигляді білий, іноді з голубуватим або бурим відтінком. Каолінит легко розмокає у воді, набуває пластичності і диспергується з утворенням суспензій.

Зустрічається у прихованокристалічних скупчених пухких тонкозернистих агрегатах.

Переважні розміри частинок (0,001–0,003) мм; нездатний приєднувати та утримувати значну кількість води; при сушінні порівняно вільно віддає приєднану воду.

pH каоліну 7,0–8,0, тобто має слаболужне середовище.

Тому для дослідження у якості третьої проби природного мінералу була взята очищена косметична китайська глина з великою часткою каолініту.

Для проведення досліду було підготовлено 3 ємності по 2 л кожна з визначеною питомою активністю води. В ці ємності були додані мінерали та через певні проміжки часу бралися проби води по 10 мл для визначення змін питомої активності.

Початок досліду відбувався при температурі повітря (21–23)<sup>0</sup>С, вологості (41–64)%. В процесі експериментів установлювалися обмеження за часом і температурним режимом.

#### Ємність 1

Початкова концентрація тритію – 7,4 · 10<sup>4</sup> Бк/л.

Об'єм води – 2 л.

Кремій – 100 г.

Середня температура повітря – 20<sup>0</sup>С.

Результати наведені в табл. 1.

Таблиця 1 – Результати зміни питомої активності тритію у воді після додавання кременю

№ проби	Час адсорбції (t), год.	Питома активність тритію (А) у воді, Бк/л (x10 <sup>4</sup> )	Зниження питомої активності тритію у воді, %
Ємність 1	0	7,4	0
1	48	4,1	45,0
20	72	4,08	45,0

Ємність 2

Початкова концентрація тритію –  $14,1 \cdot 10^4$  Бк/л.

Об'єм води – 2 л.

Каолін з вінницького родовища – 100 гр.

Результати зміни питомої активності наведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Результати зміни питомої активності тритію у воді після додавання каоліну з вінницького родовища

№ проби	Час адсорбції (t), год.	Питома активність тритію (A) у воді, Бк/л ( $\times 10^4$ )	Зниження питомої активності тритію у воді, %
Ємність 2	0	14,1	0
2	0,5	3,29	77,40
4	1,2	3,06	78,30
6	1,5	2,87	79,66
8	2,0	2,40	82,95
10	2,5	2,58	81,70
12	3,0	2,30	83,70
14	4,0	3,61	74,41
16	5,0	2,29	83,77
18	8,0	2,14	84,85

Спостерігається поступове зниження питомої активності.

Ємність 3

Початкова концентрація –  $12,9 \cdot 10^4$  Бк/л.

Об'єм води – 2 л.

Каолін китайський (очищений) – 100 гр.

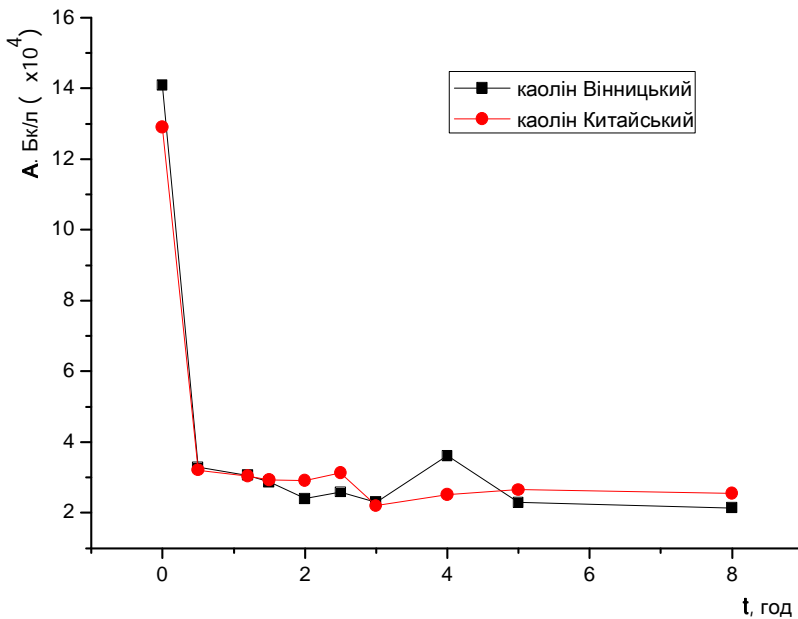
Результати зміни питомої активності наведені в табл. 3.

Таблиця 3 – Результати зміни питомої активності тритію у воді при додаванні каоліну китайського очищеного

№ проби	Час адсорбції (t), год.	Питома активність тритію (A) у воді, Бк/л ( $\times 10^4$ )	Зниження питомої активності тритію у воді, %
Ємність 3	0	12,90	0
3	0,5	3,21	75,13
5	1,2	3,04	76,42
7	1,5	2,93	77,32
9	2,0	2,91	77,43
11	2,5	3,13	75,73
13	3,0	2,20	82,92
15	4,0	2,51	80,55
17	5,0	2,65	79,48
19	8,0	2,55	80,23

Спостерігається зниження питомої активності, потім поступове незначне підвищення.

Динаміка зниження питомої активності у воді ємності 2 і 3 наведена на рис. 1.



Ри

сунок 1 – Динаміка зміни питомої активності тритію у воді протягом часу

На рис. 1 спостерігається практично миттєвий спад питомої активності тритію до значення  $3,0 \cdot 10^4$  Бк/л в перші (20–30) хвилин після розчинення каоліну в воді, що свідчить про швидкий ізотопний обмін в розчинах з каоліном (ємності 2 і 3). Потім швидкість зниження питомої активності дещо сповільнюється. Коливання питомої активності протягом 8 годин можна пояснити коливаннями температури розчину при відборі проб.

Подальший дослід проводився з каоліном з вінницького родовища. Вимірювалась початкова питома активність тритію води з каоліном. Потім до існуючого розчину додавалось 50 г каоліну і після розмішування брались проби. Проби відбирались щопівгодини протягом 4 годин. Потім знову додавалось 50 г каоліну. Результати вимірів проб наведені в табл. 4.

Таблиця 4 – Результати зміни питомої активності тритію у воді при додаванні додаткових порцій каоліну з вінницького родовища

№ проби	Час адсорбції (t), год.	Питома активність тритію (А) у воді, Бк/л ( $\times 10^4$ )
3	0	3,66
4	0 (додано каоліну, 50 г)	3,11
5	0,5	3,07
6	1,0	3,00
7	1,5	3,18

Продовження таблиці 4

№ проби	Час адсорбції (t), год.	Питома активність тритію (А) у воді, Бк/л ( $\times 10^4$ )
8	2,0	3,29
9	2,5	3,40
10	3,0	3,48
11	3,5	3,13
12	4,0	3,50
13	4,0 (додано каоліну, 50 г)	3,20
14	4,5	2,99
15	5,0	3,33
16	5,5	3,20
17	6,0	2,70
18	6,5	3,25
19	7,0	2,81
20	8,0	2,84

Як можна зазначити з табл. 4, спостерігається незначне збільшення питомої активності при додаванні глини, імовірно спричинене температурними коливаннями розчину на час відбору проб.

Останні результати вимірювання питомої активності тритію у воді через 3 місяці після початку дослідження адсорбуючих властивостей природних мінералів наведені в табл. 5.

Таблиця 5 – Результати зміни питомої активності води після перебування в ній досліджуваних природних мінералів

Мінерал	Початкове значення питомої активності тритію у воді, Бк/л ( $\times 10^4$ )	Питома активність тритію у воді через 3 міс., Бк/л ( $\times 10^4$ )	Відсоток від початкового значення, %
Кремій	7,40	7,40	100
Каолін вінницький	14,10	7,40	52,5
Каолін китайський	12,90	6,47	50,1

При подальших дослідженнях води з каоліном ще через 3 місяці, фактично були отримані результати, близькі до представлених в табл. 5 (відмінність  $\pm 1-3\%$ ).

З метою дослідження впливу температури на стан іонного обміну, досліді були повторені при температурі 10 та 20<sup>0</sup>С. Поступово до 2 літрів

третійованої води додавалося по 50 г каоліну (для дослідів був обраний каолін з вінницького родовища).

Було помічено, що при підвищенні температури розчину питома активність тритію у воді дещо зменшувалася.

Після додавання в смісьть додаткової порції каоліну, розчин герметично закривався і відстоювався до прозорого стану протягом двох діб. Загальна кількість використаного каоліну – 200 г.

Результати досліджень представлені в табл. 6. Графік змін питомої активності проведеного дослідів наведено на рис. 2.

Таблиця 6 – Результати вимірювання питомої активності тритію у воді при поступовому додаванні порцій каоліну для температур 10 і 20<sup>0</sup>С

№ проби	Температура розчину (Т), °С	Маса каоліну( m), г	Питома активність розчину (А), Бк/л (x10 <sup>8</sup> )
1	10	0	1,20
2	10	50	0,68
3	10	100	0,65
3	20	100	0,56
4	20	200	0,35

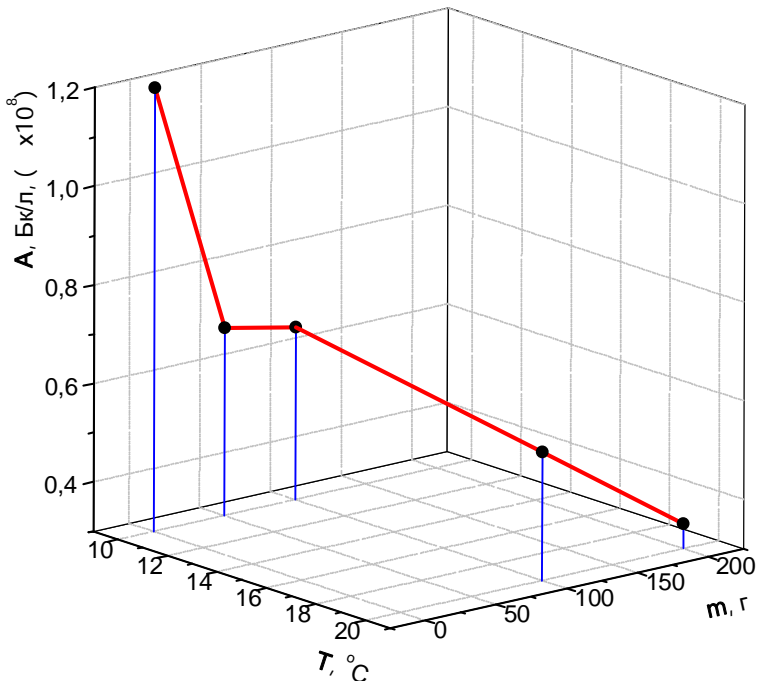


Рисунок 2 – Графік змін питомої активності води в залежності від температури і кількості каоліну

На рис. 2 спостерігається миттєве зниження питомої активності тритію у воді на початку експерименту, потім поступове зниження активності при



додаванні в розчин додаткових порцій каоліну та підвищенні температури розчину.

## Висновки

За результатами досліджень було проаналізовано зміни питомої активності тритійованої води при додаванні каоліну за умов зміни температурного режиму. Було досліджено, що адсорбційні властивості каоліну підвищуються з підвищенням температури води та маси адсорбенту.

Практичне значення наведеного в роботі полягає у можливості створення технології адсорбування тритію з води, що є актуальною задачею зменшення радіоактивних відходів, що утворюються в результаті роботи АЕС.

Подальші дослідження за напрямом вивчення адсорбційних і бар'єрних властивостей природних мінералів щодо радіоізоотопу водню вимагають:

- опису механізму адсорбції каоліном радіоізоотопу водню;
- аналізу каолінового осаду для виявлення питомої активності тритію в цьому осаді;
- хімічного аналізу складу каоліну різних родовищ;
- побудови математичної та інформаційної моделі процесу адсорбції каоліном тритію;
- проведення подальших експериментів та спостережень щодо адсорбції, формування бази даних досліджень адсорбції тритію різними видами природних мінералів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Долін В.В., Пушкарьов О.В., Шпраменко І.Ф. та ін. Тритій у біосфері. – К.: Науково-виробниче підприємство «Видавництво «Наукова думка» НАН України», 2012. – 224 с.
2. Пушкарев А., Руденко И., Скрипкин В. Адсорбция трития из водных растворов термически обработанными глинистыми минералами // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – Київ: ВПЦ "Київський університет", 2015. – вип. 4 (71). – С. 43–48.
3. Сабодина М.Н., Калмыков С.Н., Сапожников Ю.А. Сорбционные свойства бентонитовых глин по отношению к некоторым радионуклидам // Вестник Отделения наук о земле. – 2004. – № 1 (22) – С. 78–81.
4. Дудар Т.В., Бугера С.П., Кадошніков В.М., Злобенко Б.П. Бар'єрні властивості природних глинистих мінералів // Вісник НАУ, 2009. – № 1. – С. 56–60.
5. Куковский Е.Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. – К.: Наук. думка, 1966. – С. 45–50.
6. Коваленко О.В., Кряжич О.О. Дослідження залежностей міграції тритію за ланцюгом «тала вода снігового покриву – рослина» // Технічні науки та технології : науковий журнал – Чернігів : Черніг. нац. технол. ун-т, 2016. – № 3 (5). – С. 231–239.

*Стаття надійшла до редакції 29.01.17.*