

**А. П. Карманов<sup>1</sup>, В. Ю. Долматов<sup>2\*</sup>, Л. С. Кочева<sup>3</sup>,  
Н. Г. Рачкова<sup>1</sup>, Н. І. Богданович<sup>4</sup>, Н. С. Алмазова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Інститут біології Комі наукового центру Уральського відділення Російської академії наук, м. Сиктивкар, Росія

<sup>2</sup>Федеральне державне унітарне підприємство  
“Спеціальне конструкторсько-технологічне бюро “Технолог”,  
м. Санкт-Петербург, Росія

<sup>3</sup>Інститут геології Комі наукового центру Уральського відділення Російської академії наук, м. Сиктивкар, Росія

<sup>4</sup>Північний (Арктичний) федеральний університет  
ім. М.В. Ломоносова, м. Архангельськ, Росія

\**diamondcentre@mail.ru*

## **Детонаційні наноалмази як адсорбенти урану і торію**

*Досліджено сорбційні властивості вуглцевих наноматеріалів із різним вмістом фракції детонаційних наноалмазів щодо радіонуклідів  $^{238}\text{U}$  і  $^{232}\text{Th}$ . Встановлено показники адсорбції-десорбції U і Th у водних середовищах. Визначено кореляційні співвідношення між показниками поверхневої структури зразків і їхньою сорбційною здатністю. Встановлено, що найбільш високими показниками незворотної адсорбції U і Th характеризується сорбційний матеріал з максимально високим вмістом детонаційних наноалмазів.*

**Ключові слова:** детонаційні наноалмази, адсорбція, радіонукліди, уран, торій, поверхнево-пористі властивості, ІЧ-спектри.

### **ВСТУП**

Як відомо, багато гірських порід, що знаходяться в земній корі, містять невеликі, але вимірні кількості природних довгоіснуючих радіонуклідів, зокрема, урану і торію. Деякі види мінеральної сировини мають в своєму складі природні радіонукліди на рівнях, що перевищують норми. Крім того, в процесах технологічної переробки руд може відбуватися додаткове радіоізотопне концентрування. Явище “технологічно підвищеної природної радіоактивності” характерне для виробництва фосфорних добрив і підприємств з видобутку уранової руди та її переробки. Атомна енергетика вважається однією з найбільш перспективних галузей промисловості. Однак негативним наслідком її подальшого розвитку стане неминуче надходження в навколишнє середовище цілого ряду радіоактивних елементів, в тому числі  $^{232}\text{Th}$  і  $^{238}\text{U}$  – довгоіснуючих важких природних радіонуклідів з періодами напіврозпаду більше 14,05 і 4,5 млрд років відповідно. Природні і антропогенні процеси, пов’язані з міграцією Th і U, їх розчиненням-осадженням, сорбцією-десорбцією, призводять до забруднення як підземних, так і поверхневих вод. У більшості природних вод діапазон концентрацій розчиненого U становить  $10^{-1}$ –10 мкг/л, але для вод, пов’язаних з родовищами уранових руд,

концентрації урану можуть перевищувати  $10^4$  мкг/л [1]. Допустима концентрація U за рекомендацією ВООЗ не повинна перевищувати 30 мкг/л [2]. Торій також широко розповсюджений у навколишньому середовищі. У деяких поверхневих водах вміст Th досягає значень порядку  $10^3$  мкг/л, хоча середня фоновіа концентрація не перевищує  $10^{-2}$ – $10^{-1}$  мкг/л. Надалі радіонукліди можуть виявитися в харчових ланцюжках вода–грунт–рослина–тварина–людина. Результати наукових досліджень свідчать, що іонізуюча радіація навіть у малих дозах негативно впливає на організм людини [3]. Вплив урану і торію призводить до пошкодження клітин, лімфатичних вузлів, легень, печінки, підшлункової залози, що провокує онкологічні захворювання. Тому пошук шляхів ефективного очищення водойм від радіонуклідів є, безумовно, актуальним завданням. Однак введення стадії дезактивації в технологічні процеси водопідготовки вимагає серйозних зусиль і великих капітальних вкладень. Зважаючи на це, для гарантування безпеки населення більш обґрунтованим і економічно прийнятним може бути інший підхід, що полягає у використанні сучасних методів еферентної терапії. Як відомо, еферентна терапія – це лікувально-профілактичні заходи, спрямовані на припинення дії екзогенних токсинів і їх елімінацію з організму. Процес дезактивації водних середовищ відбувається безпосередньо в шлунково-кишковому тракті (ШКТ) тварин і людини за рахунок перорального введення ентеросорбентів. В такому випадку одним з головних вимог до ентеросорбенту є здатність до ефективного і міцного зв'язування радіоактивних елементів, причому саме в водних середовищах з відносно низькою концентрацією радіонуклідів. Одним з переваг такого підходу є те, що відпадає необхідність відбору адсорбентів з виключно високими сорбційними характеристиками і відкривається можливість застосування нових багатофункціональних препаратів, які мають значний біомедичний потенціал.

В останні роки зростає інтерес до пошуку нових шляхів використання детонаційних наноалмазів (ДНА) – як у вигляді напівпродукту (алмазної шихти (АШ), так і в очищеному вигляді. Результати раніше проведених досліджень свідчать про те, що ДНА, поряд з високими сорбційними характеристиками [4, 5], мають антиоксидантні і онкопротекторні властивості [6, 7]. Не виключено, що наноалмази можуть знайти застосування і в якості ентеросорбентів (в тому числі для видалення радіонуклідів), засобів адресної доставки ліків [8–10] і т. д. Тому на даний час досить актуальною є задача оцінки сорбційної здатності нановуглецевих матеріалів, що містять ДНА, і встановлення взаємозв'язків між структурою, властивостями та сорбційною здатністю наноалмазних препаратів.

Основна мета цієї роботи – порівняльне вивчення сорбційних властивостей вуглецевих наноматеріалів детонаційного синтезу з оцінкою показників сорбції-десорбції урану і торію з водних середовищ у взаємозв'язку з характеристиками поверхнево-пористої структури.

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Синтез ДНА проводили шляхом підриву зарядів різних вибухових речовин в оболонці з води або водного розчину уротропіну у вибуховій камері Альфа-2М (Росія), ємністю  $2,14 \text{ м}^3$ . Маса заряду становила 0,5 кг. Характеристику отриманих зразків, що містять різну кількість алмазів детонаційних (АД), наведено в табл. 1.

Зразок АД-1 (АШ-3.19), синтезований на основі пресованого тротилу, отримували підривом заряду, що знаходився у водній оболонці. Отриманий

продукт обробляли концентрованою соляною кислотою при температурі кипіння, яка була промита водою до рН 5,5.

Зразок АД-2 (АШ 58-Б) синтезували підривом зарядів сплаву тротилу з гексогеном в співвідношенні 60/40 у водній оболонці. Отриману водну суспензію алмазовмісної шихти звільнювали від води на центрифугі, і отриману пасту АШ, що містила 75–80 % (за масою) води, відправляли на сушку (110 °С).

Зразок АД-3 (ДНА 58-Б) отримували окисною обробкою зразка АД-2 водним розчином, що містить азотну кислоту (10 % (за масою)) і нітрат амонію (10 % (за масою)), при температурі 230 °С. Осаджені в процесі відстоювання детонаційні алмази промивали водою і висушували при 110 °С [11].

Зразок АД-4 (АШ-тетрил 3.2) синтезували підривом тетрилу в оболонці з 5 %-ного водного розчину уротропіну. Водну суспензію АШ звільнювали від розчину уротропіну на центрифугі, промивали водою, знову зневоднювали на центрифугі й висушували при 110 °С.

Сорбційні показники зразків визначали в статичних умовах при кімнатній температурі. Для цього наноалмазовмісний матеріал у кількості 1 г приводили в контакт з розчинами нітрату уранілу  $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$  (рН 6,0) з концентрацією 1,2 мг/л і нітрату торію  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_4]$  (рН 6,0) з концентрацією 1 мг/л. Радіонукліди були представлені в них природною сумішшю ізотопів [12]. Гідромодуль був 1:20, час експозиції – 24 год. Після контакту з розчинами U (VI) і Th (IV) досліджувані сорбенти відокремлювали від рідкої фази фільтруванням на паперовому фільтрі. У фільтраті визначали активність радіонуклідів, за убитком яких розраховували ступінь сорбції  $S$  (%) урану і торію з водних розчинів. Здатність зразків утримувати сорбовані радіонукліди оцінювали методом послідовних витяжок. Для цього визначали ступінь десорбції  $D$  (%) в дистильованій воді ( $D_{\text{H}_2\text{O}}$ ), в 1 М розчині ацетату амонію ( $D_{\text{CH}_3\text{COONH}_4}$ ) і в 1 М розчині соляної кислоти ( $D_{\text{HCl}}$ ). Кількість необоротно сорбованого радіонукліда  $S_F$  (%) визначали на підставі даних за сумарною десорбцією елементів. Уран визначали люмінесцентним методом [13]. З фільтрату U осаджували у вигляді фосфату в присутності співосаджувача – хлорокису цирконію. Отриманий осад прожарювали при температурі 800 °С протягом 1 год, розтирали в халцедоновій ступці з 1 г фтористого натрію до стану пудри, з якої готували перли. Інтенсивність світіння перлів вимірювали на люмінесцентному фотометрі ЛЮФ-57. Чутливість методу –  $20 \cdot 10^{-8}$  г/г. Торій визначали фотоколориметрично з арсеназо III [14]. Для цього отриманий фільтрат пропускали через хроматографічну колонку, заповнену катіонітом КУ-2 для відділення домішок, присутніх в розчині. Для вимивання Th з катіоніту використовували насичений розчин оксалату амонію. Елюат фотометрували при довжині хвилі 665 нм. Чутливість методу –  $10 \cdot 10^{-8}$  г/г. ІЧ-спектри знімали за допомогою приладу IRprestige 21 фірми “Shimadzu” (Японія) в таблетках КВг. Хімічні елементи, що знаходилися в негорючих домішках (див. табл. 1), визначали на аналітичному комплексі Zeiss SUPRA 55VP WDS з системою енергодисперсійного мікроаналізу INCA Energy фірми “Oxford Instruments” (Великобританія).

Рентгенофлуоресцентний аналіз зразка АД-3 до і після сорбції U проводили на спектрометрі XRF-1800 (“Shimadzu”, Японія). Для зйомки використовували зразок у вигляді пресованої таблетки, що складається з досліджуваного зразка і полівінілового спирту (в якості сполучника) на підкладці з борної кислоти. Пресували за допомогою приладу Carber (Model 3912).

**Таблиця 1. Характеристика вуглецевих наноалмазовмісних зразків детонаційного синтезу**

Склад зразка	Вміст, % (за масою)			
	АД-1	АД-2	АД-3	АД-4
ДНА	4,7	70,8	98,3	54,0
Вуглець неалмазний	94,94	27,52	1,37	38,2
Вогнетривкі домішки (загальний вміст)	0,36	1,68	0,33	7,8
Елементний склад вогнетривких домішок				
К	–	0,002	–	–
Mn	0,001	0,008	–	0,051
Al	0,002	0,01	0,001	–
Si	0,008	0,075	0,015	0,041
P	< 0,001	–	< 0,001	
Ca	0,001	0,02	< 0,001	0,063
Ti	< 0,001	0,005	0,13	
Fe	0,16	0,92	0,06	4,942
Cu	0,074	0,22	0,002	0,373
W	0,003	–	0,005	–
O	0,111	0,42	0,12	2,293

### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Як відомо, водні середовища з високим вмістом радіонуклідів можна дезактивувати методом адсорбції за допомогою сорбентів самого різного походження. Однак, якщо мова йде про водні середовища з низькими концентраціями природних радіонуклідів, тоді ефективність адсорбенту і, відповідно, результату сорбційної очистки не настільки очевидні. У цьому випадку на першому етапі слід оцінити принципову можливість використання адсорбенту, в даному випадку ДНА, в якості сорбенту іонів U (VI) і Th (IV). У табл. 2 представлено дані за характеристикою складу неорганічних компонентів методом рентгенофлуоресцентного аналізу до і після проведення сорбції урану з розведеного водного розчину нітрату уранілу (на прикладі АТ-3). За результатами вимірювань в складі зразка після сорбції зафіксовано 49,7 % урану (в перерахунку на вміст  $U_3O_8$  в сумі неорганічних домішок).

**Таблиця 2. Склад неорганічних домішок в зразку АД-3 до і після адсорбції урану за даними рентгенофлуоресцентного аналізу**

Сполука	Кількість домішок, %	
	До сорбції	Після сорбції
SiO <sub>2</sub>	10,7	9,4
TiO <sub>2</sub>	29,8	23,6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46,6	14,4
WO <sub>3</sub>	13,9	4,7
U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	–	49,7

Потім авторами було проведено детальні дослідження сорбції-десорбції урану і торію на зразках АД-1, АТ-2, АД-3 і АД-4, що містять різну кількість

фракції детонаційних алмазів – від 4,7 до 98,3 %. Як випливає з даних табл. 3, найбільш високу адсорбційну здатність  $S$  відносно обох радіонуклідів має зразок АТ-1, синтезований на основі підриву заряду з пресованого тротилу. Для цього зразка значення адсорбційної здатності  $S$  для урану досягає значення 92,1 %, а за торієм – 98 %. Дещо меншу сорбційну здатність має зразок АТ-2, отриманий при підриві зарядів на основі сплаву тротилу з гексогеном. Найнижчий показник  $S$  має зразок АТ-3, який сорбує в умовах експерименту 87,9 % урану і 91 % торію.

Як правило, сорбційні процеси в умовах низьких концентрацій адсорбату не приводять до повного насичення адсорбенту. У зв'язку з цим особливого значення набуває така якість адсорбенту, як здатність міцного утримування радіонуклідів в різних умовах. Це особливо важливо для ентросорбентів, що працюють в мінливих умовах ентрального середовища в шлунково-кишковому тракті. Як видно з табл. 3, дистильована вода навіть при тривалому (24 год) контакті не призводить до суттєвої десорбції радіонуклідів. Максимальне значення показника десорбції  $D_{H_2O}$  встановлено для зразка АД-1 щодо торію, яке виявилось рівним 5,85 %. Присутність домішок різної природи у водних середовищах може помітно впливати на міцність утримування радіонуклідів і тому вивчення впливу цього фактора сприяє розумінню механізмів сорбційних процесів. Так, десорбція адсорбата в присутності ацетату амонію вказує на схильність радіонуклідів до іонного обміну [15].

**Таблиця 3. Показники сорбції-десорбції урану і торію з водних середовищ, що містять нітрат уранілу  $UO_2(NO_3)_2$  і нітрат торію  $Th(NO_3)_4$ , %**

Зразок сорбенту	$S$ , %	$D_{H_2O}$ , %	$D_{CH_3COONH_4}$	$D_{HCl}$ , %	$S_{SB}^*$ , %	$S_F$ , %
Уран						
АД-1	92,1	0,61	1,65	61,8	97,7	36,0
АД-2	91,5	0,65	0,78	68,0	98,6	30,6
АД-3	87,9	2,44	0,72	44,4	96,8	52,4
АД-4	88,5	0,65	0,98	47,5	98,4	50,8
Торій						
АД-1	98,0	5,85	< 0,001	44,7	94,15	49,5
АД-2	95,3	3,74	< 0,001	38,9	96,3	57,4
АД-3	91,00	3,75	< 0,001	8,1	96,2	88,1
АД-4	91,3	0,57	1,0	48,6	98,4	49,8

\*Кількість міцно сорбованого радіонукліда, обчислена з урахуванням десорбційних показників  $D_{H_2O}$  і  $D_{CH_3COONH_4}$ .

Як показали вимірювання, АД-1 втрачає близько півтора відсотка урану при контакті з 1 М розчином ацетату амонію. Десорбція торію в цьому розчині відбувається значно слабкіше – 0,001 %, і лише зі зразка АД-4 вимивається близько 1 % цього радіонукліда. Таким чином, згідно з отриманими даними (див. табл. 3), до 99 % радіонуклідів ( $S_{SB} = 94,15-98,6$  %) зв'язуються з наноалмазовмісними зразками досить міцно і утримуються при тривалому контакті з дистильованою водою і водним розчином ацетату амонію.

Присутність соляної кислоти у водних розчинах може досить сильно вплинути на рівноважний стан сорбція-десорбція. Обробка 1 М розчином

соляної кислоти зразка АД-1 приводить до десорбції 61,8 % урану і 44,7 % торію. У значно меншій мірі це явище відбувається при обробці АД-3. Зокрема, коефіцієнт десорбції  $D_{HCl}$  торію в цьому випадку дорівнює всього 8,1 %. Порівняльне дослідження процесів сорбції-десорбції радіонуклідів різними вуглецевими наноматеріалами детонаційного синтезу свідчить про більш високу міцність утримування і урану, і торію зразком АД-3. Як впливає з результатів (див. табл. 3), показник незворотної адсорбції  $S_F$  для цього зразка в 1,5–1,8 разів вище, ніж для інших зразків. Перше, на що слід звернути увагу, – це кількість ДНА в зразках. Як видно з табл. 1, саме в зразку АД-3 вміст наноалмазної фракції максимальний – 98,3 %. Слід зазначити, що тільки цей зразок з чотирьох досліджених відноситься до категорії класичних детонаційних наноалмазів. Решта три зразки є по суті наноалмазними композитами, що містять як наноалмази, так і не алмазну вуглецеву речовину. На рис. 1 представлено залежність між вмістом наноалмазного вуглецю – ДНА і показником  $S_F$  для урану.

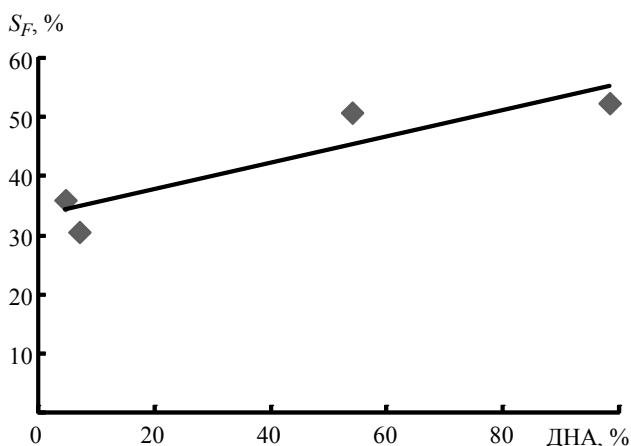


Рис. 1. Залежність між вмістом ДНА в досліджуваних зразках і показником незворотної адсорбції  $S_F$ .

Згідно з отриманими даними, взаємозв'язок між кількістю ДНА в досліджуваних зразках і їхньою сорбційною здатністю виражається рівнянням

$$y = 0,222x + 33,3,$$

де  $y$  –  $S_F$  для U,  $x$  – вміст ДНА, а коефіцієнт лінійної кореляції  $R$  між цими змінними показниками становить 0,91. Оскільки  $R > 0,8$ , то є всі підстави припускати, що збільшення вмісту ДНА в зразках повинно приводити до збільшення сорбційної здатності зразків щодо урану. Аналогічний результат отримано і для адсорбції торію ( $R = 0,81$ ).

Як показує практика використання різних сорбентів, показники адсорбції можуть бути обумовлені як поверхневими властивостями матеріалів, так і їх структурно-хімічними факторами, що впливають на хемосорбцію. У зв'язку з цим необхідно відзначити, що на поверхні частинок ДНА, на відміну від інших вуглецевих форм [16], локалізовано значну кількість функціональних груп різних типів. Цей факт підтверджується аналізом ІЧ-Фур'є спектрів зразків (рис. 2). Як і слід було очікувати, найбільш широкий набір функціональних груп спостерігали для зразка АД-3.

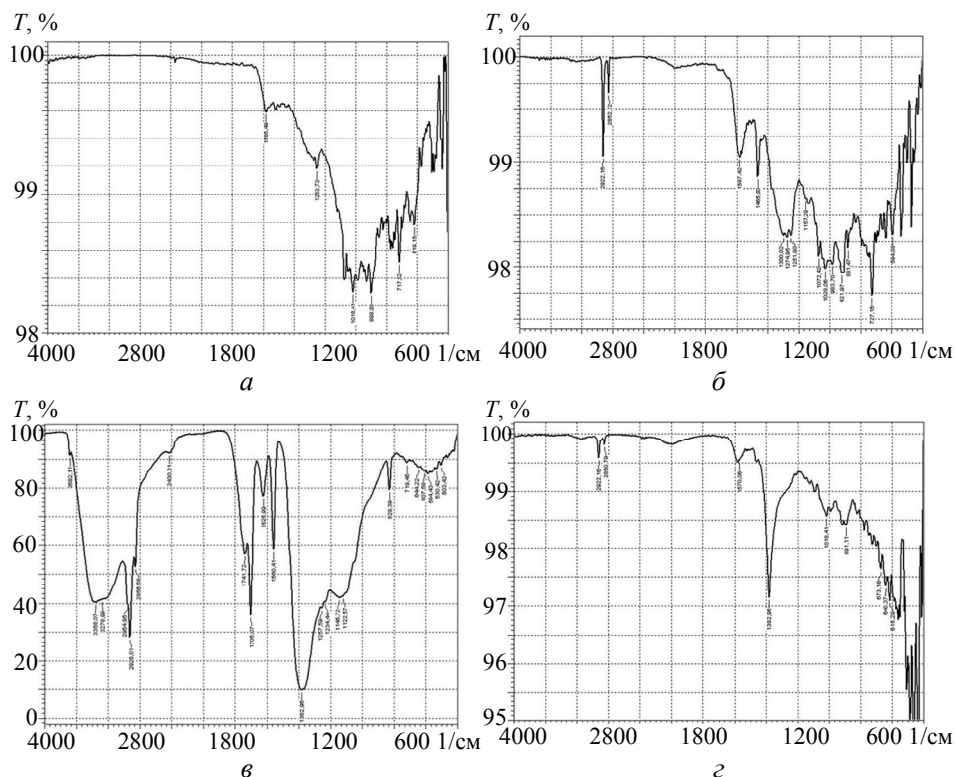


Рис. 2. ІЧ-Фур'є-спектри зразків АД-1 (а), АД-2 (б), АД-3 (в), АД-4 (г).

В області  $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$  спостерігали широку асиметричну смугу з максимумом при  $3358\text{ cm}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням ОН-груп, включених в водневі зв'язки. Слід гадати, що на поверхні вуглецевих наночастинок формується сітка асоційованих ОН, а також  $\text{NO}_3$ - і  $\text{NO}_2$ -груп. Смуги  $2856$  та  $2926\text{ cm}^{-1}$  обумовлені коливаннями зв'язки С-Н при  $sp^3$ -гібризованому атомі вуглецю на кубічній і октаедричній гранях алмазу відповідно [17]. Смуги поглинання при  $1742$  і  $1705\text{ cm}^{-1}$  вказують на наявність карбонільних груп, які входять в складноефірні, карбоксильні і альдегідні функціональні групи. Смуга при  $1625\text{ cm}^{-1}$  зумовлена коливаннями ОН-груп і, можливо, пов'язана з присутністю адсорбованих молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . Гострий пік поглинання при  $1560\text{ cm}^{-1}$  можна пов'язати з присутністю домішкових азотних центрів [18]. Найбільш інтенсивна смуга поглинання з максимумом  $1383\text{ cm}^{-1}$  виникає при наявності нітрат- і нітроіонів, хоча в цій області можуть поглинати також і ряд інших функціональних груп органічного походження. Чіткий сигнал при  $829\text{ cm}^{-1}$  в ІЧ-діапазоні АД-3 вказує на наявність  $\text{NO}_2$ -групи. Інтерпретація спектрів АД-1, АД-2 і АД-4 є більш складним завданням. Слід зазначити, що на цих ІЧ-спектрах немає смуг, що вказують на присутність гідроксильних груп (область  $3600\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$ ,  $1625\text{ cm}^{-1}$ ) і карбонільних груп ( $1700\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$ ), однак можна виявити наявність азотовмісних функціональних груп. У зразку АД-4 виявляються коливання С-Н-груп (область  $615\text{--}670\text{ cm}^{-1}$ ). Асиметрична смуга з максимумом  $1382\text{ cm}^{-1}$  вказує на наявність нітрат- і нітрогруп. Не вдаючись в деталі обговорення цих спектрів, можна констатувати, що число активних центрів, здатних взаємодіяти з адсорбатом за механізмом хемосорбції, в АШ-композитах помітно менше, ніж в ДНА. Тому виникає необхідність вивчення особливостей поверхнево-

пористої структури цих зразків, від яких може залежати їх сорбційна здатність. Для характеристики поверхні адсорбентів широко використовуються такі показники, як питома площа поверхні (ППП), розміри і об'єм пор. Як видно з даних табл. 4, максимальне значення PPP має зразок АТ-1.

**Таблиця 4. Характеристика поверхневих властивостей зразків адсорбентів**

Показник	Зразок адсорбента			
	АД-1	АД-2	АД-3	АД-4
ППП за методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ), м <sup>2</sup> /г	577	206	283	216
Середня ширина мезопор за БЕТ, нм	12,3	19,3	17,9	22
Середня ширина мікропор за Horvath-Kawazoe, нм	1,2	1,7	1,2	1,6
V <sub>Σ</sub> -БЕТ, см <sup>3</sup> /г	1,8	1,0	1,3	1,2
V <sub>мікропор</sub> за Horvath-Kawazoe, см <sup>3</sup> /г	0,21	0,07	0,11	0,08
V <sub>мікропор</sub> за Dubinin-Radushk, см <sup>3</sup> /г	0,19	0,05	0,08	0,06
V <sub>мезопор</sub> за БЕТ, см <sup>3</sup> /г	1,58	0,94	1,17	1,15

Значення питомої площі його поверхні, розраховане за методом Брунауера-Еммета-Теллера (ППП-БЕТ), склало 577 м<sup>2</sup>/г. Загальна питома поверхня формується, очевидно, і за рахунок мезо- і макропор, тому логічно, що зразок АТ-1 перевершує інші зразки і за обсягом мікропор, і сумарним обсягом пор V<sub>Σ</sub>-БЕТ. Співвідношення цих показників з показниками сорбції  $S$  і  $S_F$  не призводить до очевидних висновків, тому варто розглянути особливості капілярно-пористої структури зразків на основі аналізу ізотерм адсорбції азоту при температурі 77 К і розподілу пор за розмірами.

На підставі аналізу форми цих ізотерм можна стверджувати, що їх слід віднести до типу IV(a) згідно з уточненою класифікації ІЮПАК [19]. Необхідно відзначити наявність для всіх зразків чітко вираженою петлі гістерезису типу НЗ. Капілярна конденсація адсорбата відбувається в області, що починається при середніх відносних тисках  $p/p_0 \approx 0,3-0,4$ , що вказує на розвинену мезопористу структуру досліджуваних зразків. Деякі особливості форми і ширини петлі гістерезису для різних зразків можуть бути пов'язані з характером розподілу мезопор (рис. 3).

Наприклад, максимум досить вузького піку на рис. 4, що відображає розподіл мезопор за розмірами, для зразка АД-1 знаходиться на позначці 10 нм, тоді як для АТ-2 і АД-3 характерний більш широкий розподіл мезопор за розмірами – в інтервалі від 5 до 35 нм. У структурній організації мікропор, як показує аналіз експериментальних даних, також є певні відмінності. Якщо порівнювати “генетично” пов'язані між собою зразки АД-2 і АД-3, то виявляються такі особливості їх мікропористої структури: для зразка АД-3 характерний вузький розподіл мікропор за розмірами і переважання ультрамікропор з діаметром  $\sim 1$  нм; зразок АД-2 відрізняється присутністю супермікропор розміром  $\sim 2$  нм. За даними оцінки обсягу мікропор двома методами (Horvath-Kawazoe і Dubinin-Radushk) встановлено, що обсяг мікропор у зраз-



ку АД-3 в півтора рази більше, ніж у зразку АД-2. Виявлені особливості мікро- і мезопористих структури зразків не можуть не впливати на сорбційні процеси за участю різних, в тому числі й за розмірами, і за формою важких природних радіонуклідів, схильних до гідратації і комплексоутворення. З огляду на це, необхідно кількісно оцінити взаємозв'язок між поверхневими характеристиками і показниками сорбції-десорбції радіонуклідів (табл. 5).

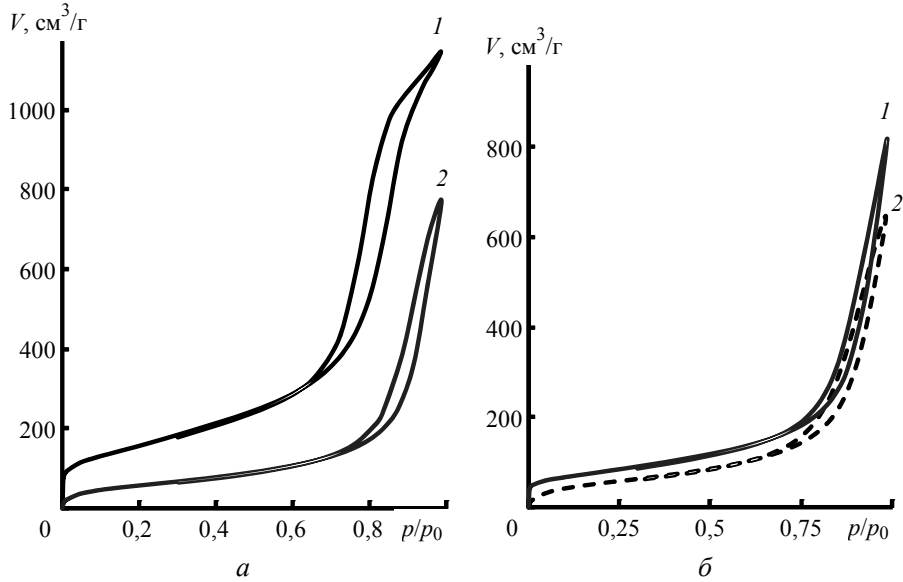


Рис. 3. Ізотерми адсорбції азоту: а – зразків АД-1 (1) і АД-2 (2); б – зразків АД-3 (1) і АД-4 (2).

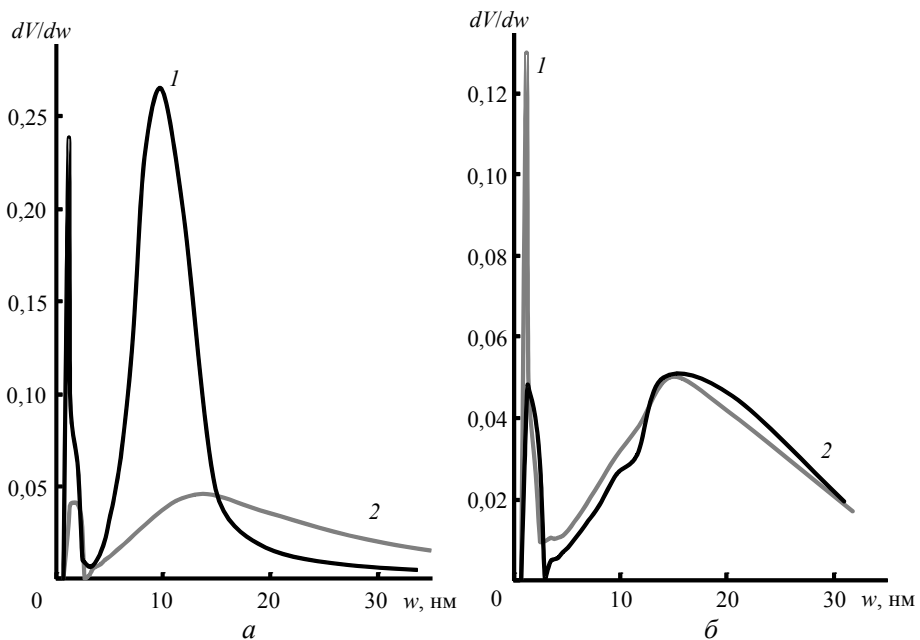


Рис. 4. Криві розподілу пор за розмірами, побудовані за методом Horvath-Kawazoe: а – для зразків АД-1 (1) і АД-2 (2); б – для зразків АД-3 (1) і АД-4 (2).

**Таблиця 5. Коефіцієнти лінійної кореляції і середньоквадратична похибка  $\sigma$  для співвідношень  $y = a + bx$ , що зв'язують адсорбційну здатність  $y$  і поверхнево-пористі характеристики зразків  $x$**

Співвідношення	$a$	$\Delta a$	$b$	$\Delta b$	$R$	$\sigma$
Уран						
ППП-БЕТ- $S$	87,9	2,5	0,0066	0,0072	0,55	2,16
$V_{\text{мікропор}}$ за Dubinin-Radushk- $S$	88,4	2,1	17,3	19,6	0,53	2,20
ППП-БЕТ- $D_{\text{H}_2\text{O}}$	1,36	1,2	0,0008	0,0004	-0,16	1,09
ППП-БЕТ- $S_F$	47,9	14,9	-0,017	0,04	-0,27	12,7
Торій						
ППП-БЕТ- $S$	89,4	3,3	0,014	0,01	0,72	2,85
$V_{\text{мікропор}}$ за Dubinin-Radushk- $S$	90,4	2,8	36,9	26,0	0,71	2,9
ППП-БЕТ- $D_{\text{H}_2\text{O}}$	0,414	2,0	0,0096	0,005	0,77	1,72
ППП-БЕТ- $S_F$	69,6	25,5	0,026	0,07	-0,25	21,7

Як показує аналіз даних табл. 5, взаємозв'язок між сорбційною здатністю  $S$  щодо Th і питомою площею поверхні виражається рівнянням  $S = 89,4 + 0,014$  (ППП-БЕТ) з лінійним (парним) коефіцієнтом кореляції  $R = + 0,72$ . При цьому слід звернути увагу на явища десорбції Th у водному середовищі. Як впливає з отриманих даних, показник десорбції  $D_{\text{H}_2\text{O}}$  також тим вище, чим більше загальна площа поверхні адсорбента ППП-БЕТ ( $R = 0,77$ ). Ці результати показують, що невелика частина Th пов'язана з поверхнею вельми слабкими фізичними зв'язками, які здатні розриватися при контакті з водою. Однак значна частина Th (49,5–88,1 %) утримується нановуглецеві матеріали дуже міцно, що вказує на те, що в даному випадку реалізується механізм хемосорбції. Поведінка цього радіонукліда у водних системах залежить, як відомо [20], від кислотності середовища. У кислих середовищах аж до рН 3 гідроліз нітрату торію незначний, і він знаходиться у вигляді катіонів  $\text{Th}^{+4}$ . В умовах, близьких до нейтральних, як в нашому випадку, він знаходиться у вигляді комплексних гідролізованих іонів і іонів  $\text{Th}(\text{NO}_3)^{3+}$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_2^{2+}$ , які мають схильність до утворення міцних зв'язків з кисневмісними функціональними групами сорбентів. Вакантні орбіталі Th можуть взаємодіяти з неподіленими електронними парами атомів кисню та азоту з утворенням міцних комплексів на активних центрах сорбенту. Наявність кисне- і азотовмісних функціональних груп в досліджуваних зразках було показано вище (див. рис. 2). Загалом, дані по сорбції-десорбції Th (див. табл. 3), вказують на поліваріантність механізмів адсорбції. Це підтверджується, зокрема, тим фактом, що коефіцієнт лінійної кореляції для пари ППП-БЕТ- $S_F$  становить  $R = -0,25$ .

Аналіз даних, наведених в табл. 3 і 4, показує, що механізм та закономірності адсорбції урану і торію, в цілому, досить близькі [20]. У сполуці  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  уран знаходиться в найбільш стійкій у водних системах шестивалентній формі, коли домінують іони уранилу  $\text{UO}_2^{2+}$  [21]. В обраних умови (рН = 6) уран може знаходитися також у вигляді моно- і поліядерних гідролізованих форм:  $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ ,  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ ,  $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ ,  $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$ . Крім того, можливе утворення колоїдних частинок  $\text{UO}_2(\text{UO}_3)_n(\text{OH})_2$ . Механізм адсорбції урану нанокompозитними матеріалами вивчений поки недостатньо

добре. Однак із загальних міркувань можна припустити, що при наявності на сорбентах функціональних груп слабокислотного характеру можливе утворення комплексних з'єднань за участю іонів радіонуклідів. Роль механізму фізичної адсорбції урану дещо слабша, ніж у випадку з торієм, оскільки і показник  $D_{H_2O}$  має більш низькі значення, і коефіцієнт парної кореляції для ППП-БЕТ- $S$  для U помітно менший. Деяка частина U десорбується у водному розчині ацетату амонію. Це означає, що сорбція може протікати також і за механізмом іонного обміну з кислотними групами. Не виключена також адсорбція за механізмом донорно-акцепторних зв'язків за рахунок електронної пари атомів кисню протогенних груп і вільних орбіталей атома урану. Поліваріантність механізмів адсорбції радіонуклідів, маючи на увазі потенційну можливість використання цих матеріалів як ентеросорбентів, слід розцінювати як важливе позитивне явище, яке може забезпечити ефективну дезактивацію водних середовищ в ШКТ.

При оцінці сорбційних властивостей різних матеріалів, як правило, визначають такі важливі показники як статична ємність і коефіцієнт розподілу  $K_{розп}$ . Як видно з табл. 6, сорбційна ємність по урану зразка АД-1 становить 34,5 мг/г, що, звичайно, не можна назвати рекордним показником.

**Таблиця 6. Статична ємність поглинання і значення коефіцієнтів розподілу U для різних адсорбентів**

Зразок сорбенту	Статична ємність, мг/г	$K_{розп}$
АД-1	34,5	182,6
АД-3	14,9	31,1
Цеоліти [22]	18,8	43,5
Лігнін [23]	2,7	25,4

Разом з тим, багато адсорбентів, які використовують сьогодні в медицині і ветеринарії, мають аналогічні або навіть нижчі значення. Зокрема, технічний лігнін, на основі якого створені такі відомі ентеросорбенти, як поліфепан і ентегнін, характеризується в кілька разів нижчими значеннями ємності поглинання і меншими значеннями  $K_{розп}$  урану.

### ЗАКЛЮЧЕННЯ

Вивчено сорбційні властивості вуглецевих наноматеріалів з різним вмістом детонаційних наноалмазів (ДНА) щодо важких природних радіонуклідів  $^{238}\text{U}$  і  $^{232}\text{Th}$ . Показана можливість очищення водних середовищ з низьким вмістом урану (1,2 мг/л) і торію (1,0 мг/л).

Встановлено, що ступінь адсорбції  $S$  варіює в інтервалі 87,9–92,1 % для U (VI) та в інтервалі 91,0–98,0 % для Th (IV). Вперше встановлено показники десорбції U і Th при контакті з дистильованою водою і водними розчинами ацетату амонію і соляної кислоти. Показано, що найбільш високими показниками незворотної адсорбції U і Th характеризується зразок з максимально високим вмістом ДНА.

Досліджено поверхнево-пориста структура зразків і встановлено, що ППП-БЕТ знаходиться в інтервалі величин від 206 до 577 м<sup>2</sup>/г. Обчислено коефіцієнти лінійної кореляції  $R$  між показниками сорбції-десорбції радіонуклідів і параметрами поверхневої структури зразків.

Аналіз отриманих даних дозволяє зробити припущення про поліваріантність механізмів адсорбції радіонуклідів досліджуваними матеріалами.

## ФІНАНСУВАННЯ

Дослідження виконано в рамках теми Держзавдання “Механізми біогенної міграції радіонуклідів і закономірності виникнення віддалених наслідків, індукованих у рослин і тварин в умовах хронічного радіаційного та хімічного впливу” № 0414-2018-0002.

A. P. Karmanov<sup>1</sup>, V. Yu. Dolmatov<sup>2</sup>, L. S. Kocheva<sup>3</sup>,  
N. G. Rachkova<sup>1</sup>, N. I. Bogdanovich<sup>4</sup>, N. S. Almazova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Biology, Komi Science Center,

Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia

<sup>2</sup>Federal State Unitary Enterprise “Special Design and Technology Bureau “Technolog“, St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup>Institute of Geology, Komi Science Center,

Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Syktyvkar, Russia

<sup>4</sup>North (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, Arkhangelsk, Russia

Detonation nanodiamonds as adsorbents of uranium  
and thorium

*A study was made of the sorption properties of carbon nanomaterials with different contents of the fraction of detonation nanodiamonds (DND), in relation to radionuclides <sup>238</sup>U and <sup>232</sup>Th. The rates of adsorption-desorption of U and Th in aqueous media are established. The correlation relationships are determined between the surface structure of the samples and their sorption ability. It was found that the highest rates of irreversible adsorption of U and Th are characterized by sorption material with the highest DND content.*

**Keywords:** detonation nanodiamonds, adsorption, radionuclides, uranium, thorium, surface-porous properties, IR spectra.

1. Hem J.D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water. *Department of the Interior, US Geological Survey*. 1985. Vol. 2254.
2. Guidelines for drinking-water quality. Fourth Edition. Recommendation. World Health Organization. WHO, 2011. 564 p.
3. Wang X.L., Li Y., Huang J., Zhou Y.Z., Li B. L., Liu D.B. Efficiency and mechanism of adsorption of low concentration uranium in water by extracellular polymeric substances. *J. Environmental Radioactivity*. 2019. Vol. 197. P. 81–89.
4. Vereschagin A.L., Kudryashova O.B., Stepkina M.Y., Balakhnina A.V., Petrov E.A. Use of nanodiamond for absorption of aerosol particles. *Fullerenes, Nanotubes Carbon Nanostruct.* 2020. Vol. 28, no. 1. P. 14–19.
5. Lanin S.N., Platonova S.A., Vinogradov A.E., Lanina K.S., Nesterenko E.P., Nesterenko P.N. Comparative study of different polar adsorbents for adsorption of water-soluble vitamins. *Adsorption*. 2020. Vol. 26. P. 339–348.
6. Дубяго И.П., Шугалей И.В., Шагова Д.А., Львов С.Н., Долматов В.Ю., Красногорский И.И., Балашов Л.Д., Веретенникова М.В., Целинский И.В., Илюшина Т.М. Ультрадисперсные углеродные материалы как антиоксидантные и противораковые препараты. *Успехи современного естествознания*. 2005. № 8. С. 78–79.
7. Lai H., Stenzel M. H., Xiao P. Surface engineering and applications of nanodiamonds in cancer treatment and imaging. *Int. Mater. Rev.* 2020. Vol. 65, no. 4. P. 189–225.
8. Schrand A.M., Hens S.A.C., Shenderova O.A. Nanodiamond Particles: Properties and Perspectives for Bioapplications. *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* 2009. Vol. 34, nos. 1–2. P. 18–74.
9. Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Yakovlev R.Y., Vinokurov S.E., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F. An experimental study of sorption/desorption of selected radionuclides on carbon nanomaterials: a quest for possible applications in future nuclear medicine. *Diamond Relat. Mater.* 2020. Vol. 104, art. 107752.

10. Lanin S.N., Platonova S.A., Vinogradov A.E., Lanina K.S., Nesterenko E.P., Nesterenko P.N. Comparative study of different polar adsorbents for adsorption of water soluble vitamins. *Adsorption*. 2020. Vol. 26, no. 3. P. 339–348.
11. Пат. 2109683 РФ, МПК C01B 31/06. Способ выделения синтетических ультрадисперсных алмазов / В.Ю. Долматов, В.Г. Суцев, В.А. Марчуков. Заявл. 05.03.1996; Опубл. 27.04.1998 г., Бюл. № 12.
12. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. Москва: Изд-во МГУ, 1992. 272 с.
13. Добролюбовская Т.С. Люминесцентный метод. *Аналитическая химия урана*. Москва: Наука, 1962. С. 143–165.
14. Kuznecov V.I., Savvin V.B. Chuvstvitel'noe fotometricheskoe opredelenie toriya s reagentom arsenazo III. *Radiohimiya*. 1961. Vol. 3, no. 1. P. 79–86.
15. Rachkova N.G., Shuktomova I.I. Sorption of U(VI) and Ra from aqueous solutions with analcime-containing rock. *Radiochemistry*. 2010. Vol. 52. P. 76–80.
16. Dolmatov V.Y. Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications. *Russian Chem. Rev.* 2007. Vol. 76, no. 4. P. 339.
17. Dolmatov V.Y., Kulakova I.I., Myllymäki V., Vehanen A., Panova A.N., Voznyakovskii A.A. IR spectra of detonation nanodiamonds modified during the synthesis. *J. Superhard Mater.* 2014. Vol. 36, no. 5. P. 344–357.
18. Vatanpour V., Salehi E., Sahebjamie N., Ashrafi M. Novel chitosan/polyvinyl alcohol thin membrane adsorbents modified with detonation nanodiamonds: Preparation, characterization, and adsorption performance. *Arabian J. Chem.* 2020. Vol. 13, no. 1. P. 1731–1740.
19. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* 2015. Vol. 87, no. 9–10. P. 1051–1069.
20. Li F., Yang Z., Weng H., Chen G., Lin M., Zhao C. High efficient separation of U (VI) and Th (IV) from rare earth elements in strong acidic solution by selective sorption on phenanthroline diamide functionalized graphene oxide. *Chem. Eng. J.* 2018. Vol. 332. P. 340–350.
21. Tripathi A., Melo J.S. Self-assembled biogenic melanin modulated surface chemistry of biopolymers-colloidal silica composite porous matrix for the recovery of uranium. *J. Appl. Polymer Sci.* 2019. Vol. 136, no. 5, art. 46937.
22. Shushkov D.A., Shuktomova I.I., Rachkova N.G., Harja M. Porosity and sorption properties of zeolites synthesized from coal fly ash. *Vestnik of the Institute of Geology of KomiSC of UB of RAS*. 2018. No. 2. P. 32–37.
23. Rachkova N.G., Shuktomova I.I. Sorption of uranium, radium, and thorium by analcime-containing rock and sorbents based on plant tissue. *Russian J. Appl. Chem.*, 2010. Vol. 83 (4). P. 620–624.

Надійшла до редакції 06.07.20

Після доопрацювання 04.08.20

Прийнята до опублікування 05.08.20