

<https://doi.org/10.15407/geotech2019.30.099>

УДК 621.039.741

Ярошенко К.К., Шабалін Б.Г., Колябіна І.Л., Бондаренко Г.М.

Ярошенко К.К. м.н.с., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», igns_yaroshenko@gmail.com

Шабалін Б.Г. д.г.н., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», b_shabalin@ukr.net

Колябіна І.Л. к.г.н., Інститут геологічних наук НАН України, kolira_igns@i.ua

Бондаренко Г.М. д.г.-м.н., ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», bogernik34@gmail.com

СОРБЦІЯ ^{90}Sr І ^{137}Cs З МОДЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ ПРИРОДНИМ ТА МОДИФІКОВАНИМ ЦЕОЛІТАМИ СОКИРНИЦЬКОГО РОДОВИЩА

Проблема переробки рідких радіоактивних відходів (РРВ) атомних електростанцій України є актуальною, оскільки діюча на українських атомних електростанціях схема переробки забруднених радіонуклідами розчинів шляхом глибокого упарювання і послідовної кристалізації радіонуклідів у вигляді розчинних солей має цілий ряд суттєвих недоліків, а кінцеві продукти переробки (кубовий залишок, відпрацьовані сорбенти і шлами, сольовий плав) не відповідають критеріям їх приймання на довгострокове зберігання і захоронення. Однією з перспективних схем переробки РРВ вважають схему, в якій використовують методи селективної сорбції з використанням природних та модифікованих сорбентів. У статті наведено результати дослідження кінетики сорбції ^{90}Sr та ^{137}Cs природним, кислотно- і лужно-модифікованими цеолітами Сокирницького родовища. Встановлено, що максимальний ступінь сорбції ^{90}Sr природним цеолітом протягом експерименту (14 діб) складає 55%, ^{137}Cs – 90%. Максимальний ступінь сорбції ^{90}Sr лужно-модифікованим цеолітом складає 62,2%, а ^{137}Cs – 98,78%. Для кислотно-модифікованого цеоліту максимальний ступінь сорбції ^{90}Sr складає 18%, а ^{137}Cs – 85%. Таким чином можна зробити висновок, що з досліджуваних цеолітів найбільш ефективним сорбентом щодо ^{90}Sr та ^{137}Cs є лужно-модифікований цеоліт (Na-форма). Отже модифікація природного цеоліту гідроксидом натрію підвищує ступінь сорбції як ^{90}Sr , так і ^{137}Cs на 10-15%. Результати визначення форм знаходження сорбованих радіонуклідів показали, що при сорбції ^{90}Sr природним та лужно-модифікованим цеолітами характерне переважання іонообмінної форми сорбції в межах до 20%, а при сорбції кислотно-модифікованим цеолітом – рівність обмінної та необмінної форм. При сорбції ^{137}Cs природним та лужно-модифікованим цеолітами характерне переважання іонообмінної форми в межах до 10%, причому при сорбції лужно-модифікованим цеолітом до 2-ї доби експерименту спостерігали переважання вмісту необмінної сорбованого цезію на 10%. При сорбції ^{137}Cs лужно-модифікованим цеолітом протягом всього експерименту (14 діб) спостерігали переважання обмінної форми сорбції над необмінною в два рази.

Ключові слова: рідкі радіоактивні відходи, сорбція, цеоліт, стронцій-90, цезій-137.

Вступ

Проблема переробки рідких радіоактивних відходів (РРВ) атомних електростанцій в Україні є дуже актуальною. Безпечно зберігання, транспортування і захоронення РРВ передбачає їх обов'язкове переведення в затверділу форму, яка спроможна впродовж тривалого часу міцно утримувати найбільш небезпечні радіонукліди [1]. Діюча на українських атомних електростанціях схема переробки забруднених радіонуклідами розчинів шляхом глибокого упарювання і подальшої кристалізації радіонуклідів у вигляді розчинних солей має цілий ряд суттєвих недоліків, а кінцеві продукти переробки (кубовий залишок, відпрацьовані сорбенти і шлами, сольовий плав) не відповідають критеріям їх приймання на довгострокове зберігання і захоронення. Однією з перспективних схем переробки РРВ вважають схему, в якій викорис-

тують методи селективної сорбції. Для селективного вилучення радіонуклідів із розчинів використовують як природні, так і синтетичні сорбенти. Природні сорбенти значно дешевші, ніж синтетичні та мають досить високу сорбційну здатність. Особливу увагу серед природних матеріалів викликають алюмосилікати, зокрема бентоніти та цеоліти. Для підвищення швидкості та ступеню сорбції використовують різні методи модифікації природних сорбентів [2].

Мета роботи: експериментальне дослідження сорбційних властивостей природного, кислотно- та лужно-модифікованого цеоліту Сокирницького родовища відносно радіонуклідів ^{90}Sr і ^{137}Cs .

Об'єкт і методика експериментальних досліджень

Цеоліти - мінерали з групи каркасних водних алюмосилікатів лужних і лужноземельних елементів з

тетраедричним структурним каркасом, що включає сорбційні центри, зайняті катіонами і молекулами води [3]. Цеоліти – алюмосилкати, містять іонообмінні катіони і зворотно сорбують та десорбують воду. Емпірична формула цеоліту записується як $M_{x/n} \cdot (AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y \cdot zH_2O$ [4], де M – катіони з валентністю n (зазвичай це Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} та ін.), z – число молекул води, а відношення u/x може змінюватися від 1 до 5 для різних видів цеолітів.

Сокирницьке родовище цеолітів складається з висококристалічних кліноптилолітових туфів з низьким вмістом кремнію. Головними мінеральними фазами цеолітованих туфів продуктивного горизонту родовища є кліноптилоліт та кварц. Хімічний склад цеолітованих туфів в межах родовища залишається майже незмінним і вони на 65-90% складаються з кліноптилоліту. Пористість – 44%; щільність – 2,37 кг/м³, питома поверхня – 50-65 м²/г, ефективний радіус пор (розмір вхідних вікон) – 0,4 нм, ємність катіонного обміну – 1,23 мг-екв/г, у тому числі K^+ – 0,03, Na^+ – 0,12; Ca^{2+} – 1,08, стійкість до дії лугів рН 7-13, сумарна питома активність природних радіонуклідів 144,5 Бк/кг. Для кліноптилоліту характерна висока спорідненість до великих за розмірами катіонів Cs^+ , Rb^+ , Ba^{2+} , Pb^{2+} та доведена їх спроможність поглинати Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} [5]. Хімічний склад цеоліту наведено у табл. 1.

Табл.1 Хімічний склад досліджуваного природного цеоліту [6]

Table.1 Chemical composition of the studied natural zeolite [6]

Компонент	Вміст, мас. %
SiO ₂	67,81
TiO ₂	0,18
Al ₂ O ₃	12,11
Fe ₂ O ₃	0,62
FeO	0,85
MnO ₂	0,01
MgO	1,38
CaO	1,74
Na ₂ O	1,80
K ₂ O	3,52
BaO	-
P ₂ O ₅	0,01
H ₂ O	2,17
SO ₃ ²⁻	0,01
в.п.п.	7,48
Сума	99,67

Основний показник якості цеолітів Сокирницького родовища – вміст кліноптилоліту, який завдяки особливостям каркасної будови ґратки, високій дисперсності і обмінній ємності, а тому і надзвичайно розви-

неної поверхні, обумовлює досить високу здатність до селективного та неселективного поглинання з радіонуклідів з багатокомпонентних розчинів.

Методика досліджень

Під час проведення експерименту проводили модифікацію цеоліту Сокирницького родовища в лабораторних умовах наступними способами:

1. Кислотна модифікація: реагент – 20% соляна кислота, час обробки – 2 години в режимі кипіння зі зворотнім холодильником, співвідношення фаз твердої до рідкої, як 1 до 2.

2. Лужна модифікація: концентрація NaOH – 5,5%, час активації – 2,75 години в режимі кипіння зі зворотнім холодильником при співвідношенні фаз твердої до рідкої, як 1 до 2.

Вивчення фізико-хімічних форм ⁹⁰Sr та ¹³⁷Cs при сорбції природними та модифікованими сорбентами проводили за методикою, описаною в роботі [7]. Відповідно до цієї методики, вміст фізико-хімічних форм визначали методом послідовного вилуговування дистильованою водою (водорозчинна форма фіксації), ацетатно-амонійним буферним розчином з рН = 5 (іонообмінна форма) та азотною кислотою (кислоторозчинна форма). Різниця між активністю сорбованих радіонуклідів та активністю радіонуклідів, що були вилуговані вищевказаними розчинами, визначена як залишкова або фіксована форма.

Методика тривалих модельних експериментів зі встановлення кінетичних параметрів іонообмінного та необмінного поглинання ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr була розроблена і випробувана авторами при дослідженні сорбції ¹³⁷Cs ґрунтом та його окремими гранулометричними фракціями [8], а в подальшому була використана для дослідження кінетики сорбції ¹³⁷Cs та ⁹⁰Sr глинами різного мінерального складу [9] та дослідження сорбції ⁶⁰Co, ⁵⁴Mn, ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs природними і модифікованими сорбентами [10].

Для створення наближених до реальних умов, сорбцію ⁹⁰Sr та ¹³⁷Cs проводили з модельного розчину не упарених РРВ. До модельного розчину окрім стабільних ізотопів Sr та Cs додавали мітку радіоактивних ізотопів ⁹⁰Sr та ¹³⁷Cs визначеної активності. Визначення активності ⁹⁰Sr та ¹³⁷Cs в розчинах проводилися методом β-спектрометрії.

При дослідженні сорбції ⁹⁰Sr та ¹³⁷Cs природними та модифікованими сорбентами використовували наступну методику:

1. Підготовлено модельний розчин не упарених РРВ наступного складу: Na^+ – 4,6 г/дм³; VO_3^{3-} – 1,5 г/дм³; K^+ – 1 г/дм³; Cl^- – 3,5 г/дм³; NO_3^- – 1,6 г/дм³; SO_4^{2-} – 4 г/дм³; Co^{2+} – 36,5 мг/дм³; Mn^{2+} – 7 мг/дм³; Cs^+ – 45 мг/дм³; Sr^{2+} – 36 мг/дм³; Ca^{2+} – 0,8 мг/дм³; Fe^{3+} – 0,7 мг/дм³. Активність радіонуклідів: ⁴⁰K – 550 Бк/дм³; ⁹⁰Sr – $3,2 \cdot 10^4$ Бк/дм³; ¹³⁷Cs – $3,45 \cdot 10^4$

Бк/дм³. рН розчину доводили до 11,5 за допомогою NaOH.

2. Підготовлено наважки по 0,25 г досліджуваних сорбентів. Кожну наважку заливали 25 мл модельного розчину РРВ. Проби залишали на різні інтервали часу від 1 години до 14 діб з періодичним перемішуванням при температурі $20 \pm 1^\circ\text{C}$.

3. По закінченні відповідного інтервалу часу розчини декантували, відбирали аликвоту 10 мл, випарували до сухого залишку в скляній чашці Петрі та проводили вимірювання залишкової активності ^{90}Sr та ^{137}Cs методом β -спектрометрії.

4. Після сорбції сорбент заливали 25 мл дистильованої води, для визначення частки водорозчинної форми ^{90}Sr та ^{137}Cs , та витримували в контакті впродовж однієї доби при періодичному перемішуванні. Далі розчин декантували, а сорбент заливали 25 мл ацетатно-амонійного буферного розчину (рН=5) та витримували в контакті впродовж однієї доби, для визначення частки обмінно-поглинутих ^{90}Sr та ^{137}Cs . Розчин знову декантували, а сорбент заливали 25 мл 0,1М розчину HNO_3 та витримували в контакті впродовж доби для визначення частки кислоторозчинної форми сорбції ^{90}Sr та ^{137}Cs . Аналогічно до п.3 в кожному фільтраті визначали ступінь десорбції ^{90}Sr та ^{137}Cs , вимірюючи їх активність у відповідних пробах.

Результати та їх обговорення

Для визначення мінералогічного складу досліджуваних природного та модифікованих цеолітів Сокирницького родовища проведено рентгено-фазовий аналіз зразків, результати якого наведено на Рис. 1.

Як видно з Рис. 1, поряд з типовими дифракційними піками клиноптилоліту (Картка #01-079-1460) [11] спостерігаються лінії найбільш інтенсивних дифракційних відображень еталонних зразків слюди (#01-083-1808) і кварцу (#01-089-8937). Таким чином, рентгенофазовий аналіз вказує на те, що основним мінералом у складі досліджуваних зразків цеолітових порід є клиноптилоліт (~ 70 мас. %) із домішками кварцу і слюди у кількостях ~ 12 мас.% та ≤ 3 мас.%, відповідно.

Дослідження сорбції ^{90}Sr (Рис. 3) та ^{137}Cs (Рис. 2) природним, лужно- та кислотно-модифікованими цеолітами Сокирницького родовища показали, що найвищі значення ступеню сорбції як до ^{90}Sr , так і ^{137}Cs встановлені при сорбції лужно-модифікованим цеолітом (максимальний ступінь сорбції ^{90}Sr – 62,2%; ^{137}Cs – 98,8%). Нижчі значення ступеню сорбції ^{90}Sr та ^{137}Cs спостерігалися в експериментах з природним цеолітом (максимальний ступінь сорбції ^{90}Sr – 55,4%; ^{137}Cs – 90,2%). Найнижчий ступінь сорбції ^{90}Sr та ^{137}Cs встановлений при сорбції кислотномодифікованим цеолітом (максимальний ступінь сорбції ^{90}Sr – 18,3%; ^{137}Cs – 85,1%).

Специфічність та ємність цеолітів до цезію та стронцію визначається співвідношенням Al/Si та вмістом в них іонів Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , що локалізовані в пустотах кристалічної ґратки в гідратному оточенні [12], особливостями пустот і каналів, співвідношенням з їх розмірами обмінних іонів [13], селективністю обмінних центрів.

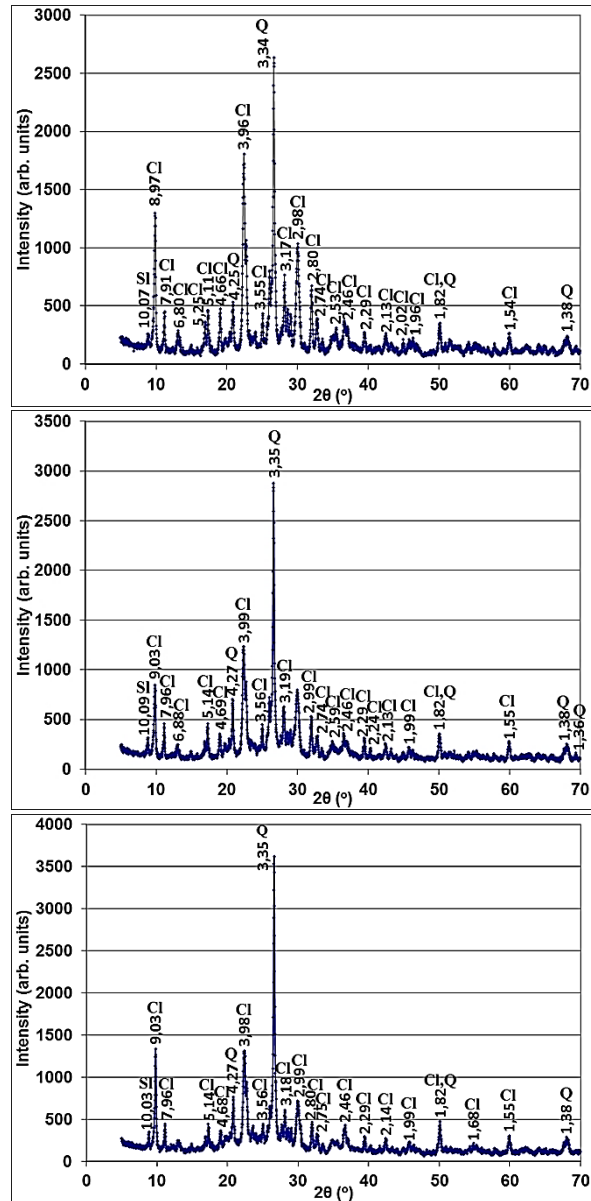


Рис. 1 Дифрактограми цеолітів Сокирницького родовища: А – природного; Б – модифікованого NaOH; В – модифікованого HCl. Q – кварц, Sl – слюда; Cl – клиноптилоліт.

Fig. 1 Diffractograms of zeolites from Sokirnyts'ke deposit: A – natural; Б – modified by NaOH; В – modified by HCl. Q – quartz; Sl – mica; Cl – clinoptilolite.

Проведені авторами СЕМ/ЕДС дослідження зразків показали, що відбувається перерозподіл обмінних катіонів і вміст катіонів у ґратці мінералу. Природний цеоліт належить до калій-кальцієвих клиноптилолітів. Цеоліт, модифікований NaOH, – до натрій-калієвих, при цьому збільшується вміст Na, зменшується – K і

зменшується Al у ґратці. Цеоліт, модифікований HCl, належить до калій-натрієвих: зменшуються кількість обмінних катіонів Na, Mg, Ca і особливо K, а також зменшується вміст Fe, Al у ґратці і збільшується вміст Si у ґратці. В роботі [14] показано, що обмінні катіони при сорбції цезію клиноптилолітом в більшій мірі є Ca^{2+} , Mg^{2+} та Na^+ , ніж K^+ . Співвідношення Si/Al збільшується у ряду: цеоліт природний (4,27) → цеоліт, модифікований NaOH (4,32), → цеоліт, модифікований HCl (6,34). Тобто, цеоліт природний і цеоліт, модифікований NaOH, відносяться до низькокремністих, які відрізняються в порівнянні з висококремністими (цеоліт, модифікований HCl) підвищеною адсорбційною ємністю [15].

Час встановлення рівноваги при сорбції ^{90}Sr досліджуваними цеолітами складає від 2-х до 14-ти діб. Рівновага при сорбції ^{137}Cs встановлюється за 2 - 4 доби від початку експерименту для всіх досліджених зразків цеолітів. При збільшенні часу контакту сорбенту з розчином ступінь сорбції практично не змінюється.

Таким чином, за ефективністю сорбції ^{90}Sr та ^{137}Cs (збільшення ступеню сорбції та зменшення часу встановлення рівноваги) розглянуті сорбенти можна розташувати в послідовності: лужно-модифікований цеоліт (Na-форма) > природний цеоліт (Ca-форма) > кислотномодифікований цеоліт (H-форма).

Тобто, серед досліджуваних зразків сорбентів найбільш ефективним щодо ^{90}Sr та ^{137}Cs є лужномодифікований в лабораторних умовах цеоліт. Отже, модифікація природних сорбентів натрієм підвищує ступінь сорбції ^{90}Sr та ^{137}Cs (на 10-15%).

Під час сорбції ^{90}Sr (Рис. 3) та ^{137}Cs (Рис. 2) цеолітами Сокирницького родовища спостерігається переважання (до 20%) вмісту обмінної форми сорбції ^{137}Cs та ^{90}Sr над необмінною формою.

Сорбція ^{137}Cs (Рис. 2) умовно ділиться на два етапи: на першому (до 2-ої доби експерименту) спостерігається швидке збільшення частки як обмінної так і необмінної форм сорбції; на другому (після 2-ої доби експерименту) дуже повільне збільшення частки обох форм сорбції.

Сорбція ^{90}Sr (Рис. 3) проходить аналогічним чином в два етапи: на першому спостерігається швидке збільшення обох форм сорбції, а на другому – повільне. На кінець експерименту (14 доба) вміст обох форм сорбованих ^{137}Cs та ^{90}Sr практично однаковий, за винятком експерименту з сорбції ^{137}Cs на кислотномодифікованому цеоліті (вміст обмінної форми вдвічі переважає над вмістом необмінної форми).

Результати визначення форм знаходження сорбованих радіонуклідів показали, що при сорбції ^{90}Sr природним та лужномодифікованим цеолітами характерне переважання іонообмінної форми сорбції в межах до 20%, а при сорбції кислотномодифікованим цеолітом – рівність обмінної та необмінної форм.

модифікованим цеолітом – рівність обмінної та необмінної форм.

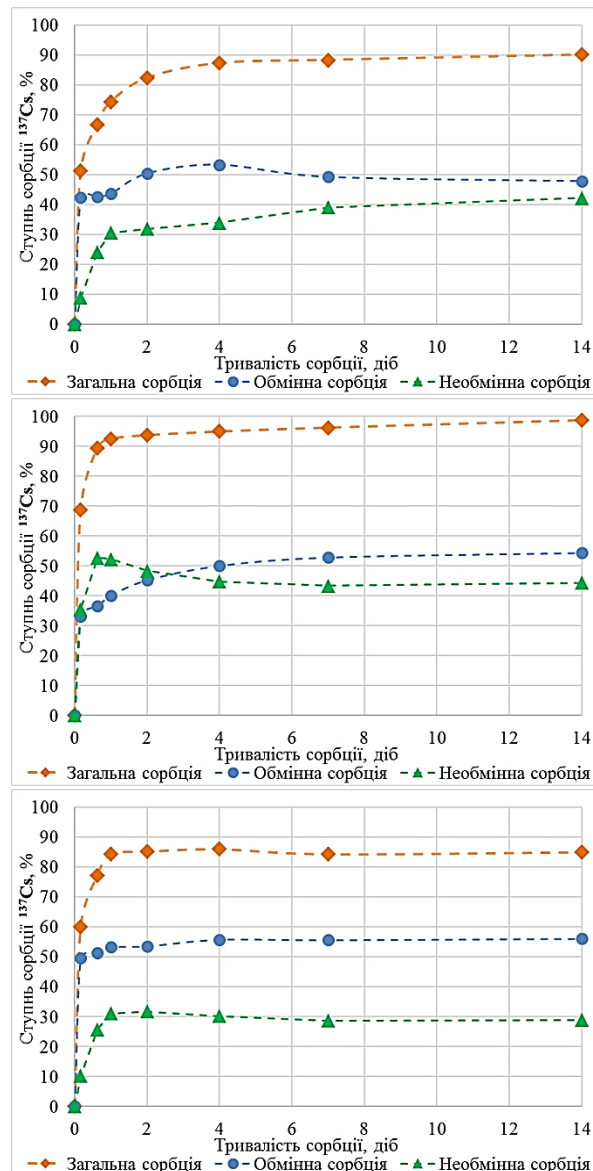


Рис. 2 Сорбція ^{137}Cs цеолітами Сокирницького родовища: А – природного; Б – лужномодифікованого; В – кислотномодифікованого.

Fig. 2 Sorption of ^{137}Cs by zeolites from Sokirnits'ke deposit: А – natural; Б – modified by NaOH; В – modified by HCl.

При сорбції ^{137}Cs природним та лужномодифікованим цеолітами характерне переважання іонообмінної форми в межах до 10%, при чому при сорбції лужномодифікованим цеолітом до 2-ої доби експерименту спостерігали переважання вмісту необмінно сорбованого цезію на 10%. При сорбції ^{137}Cs лужномодифікованим цеолітом протягом всього експерименту (14 діб) спостерігали переважання обмінної форми сорбції над необмінною в два рази.

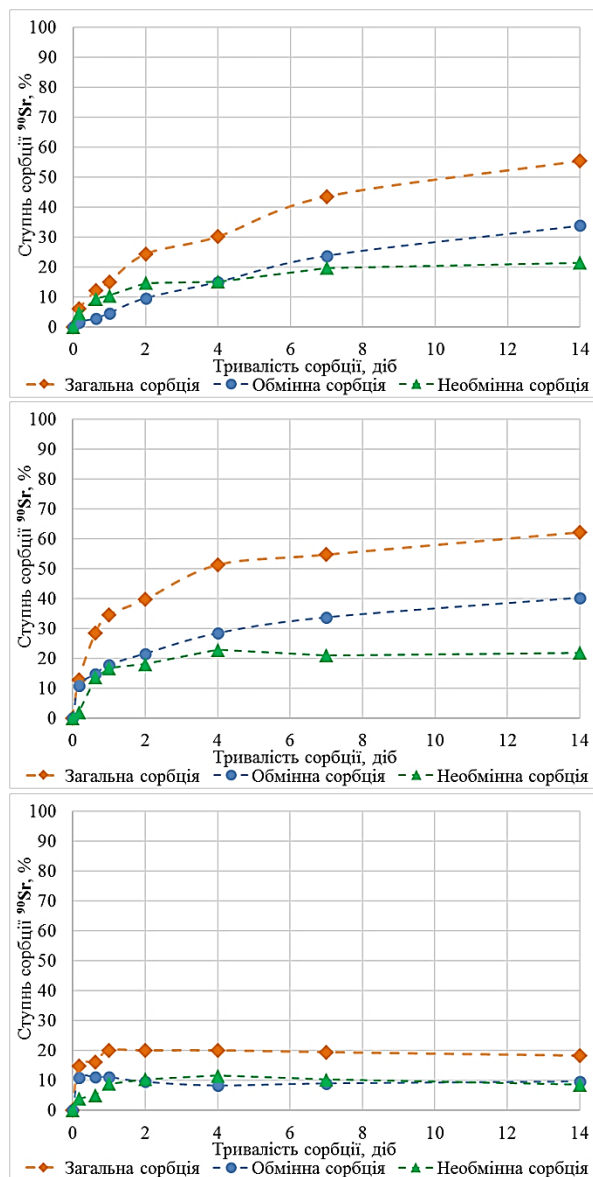


Рис. 3 Сорбція ^{90}Sr цеолітами Сокирницького родовища: А – природного; Б – лужно-модифікованого; В – кислотно модифікованого.

Fig. 3 Sorption of ^{90}Sr by zeolites from Sokirnyts'ke deposit: A – natural; B – modified by NaOH; V – modified by HCl.

Висновки

1. Однією з головних особливостей цеолітів є висока сорбційна здатність до різних радіонуклідів. В даній роботі було проведено дослідження сорбції ^{90}Sr і ^{137}Cs природним (Са-форма), кислотно- (Н-форма) та лужно-модифікованими (Na-форма) цеолітами Сокирницького родовища.

2. Дослідження кінетики сорбції показало, що ступінь сорбції ^{90}Sr на лужно-модифікованому цеоліті за рівноважних умов перевищує 62 %. Для природного та кислотно-модифікованого зразків цеолітів цей показник нижчий і складає 55 і 18 % відповідно.

3. Сорбційна здатність лужно-модифікованому цеоліту Сокирницького родовища відносно ^{137}Cs пере-

вищує 98% від початкової активності радіонукліду. Для природного та кислотно-модифікованого зразків цеолітів сорбційна здатність нижча і складає 90 і 85% відповідно.

4. Частка необмінно поглинутих ^{137}Cs та ^{90}Sr на 0 – 20% нижча від частки обмінно поглинутих практично для всіх зразків сорбентів у всіх точках експерименту, окрім двох виключень: 1) при сорбції ^{137}Cs лужно-модифікованим цеолітом до 2-ої доби експерименту – необмінна форма переважає на 10% обмінну; 2) при сорбції ^{137}Cs кислотно-модифікованим цеолітом - обмінна форма вдвічі переважає необмінну протягом всього експерименту.

5. Лабораторна модифікація природного цеоліту гідроксидом натрію підвищує ступінь сорбції як ^{90}Sr , так і ^{137}Cs на 10-15%

Література

1. Разработка национальной стратегии и концепции по обращению с радиоактивными отходами в Украине, включая стратегию обращения с радиоактивными отходами НАЭК «Энергоатом»: проект TACIS U4.03/04, (2008), под общей ред. В.М. Шестопалова, Вид-во «Промінь», Київ, Україна, Т.1, 500 с., Т.2, 320 с.
2. Никифоров, А.С., Куличенко, В.В., Жихарев, М.И. (1985), *Обезвреживание жидких радиоактивных отходов*, Энергоатомиздат, Москва, РФ, 184 с.
3. *The Clay Minerals Society Glossary for Clay Science Project*, (2003), 88 p.
4. Smith, J.V. (1984), *Definition of a zeolite*, *Zeolites*, Vol. 4, Issue 4, pp. 309-310.
5. Брек, Д. (1976), *Цеолитовые молекулярные сита*, Мир, Москва, РФ, 781 с.
6. Колябіна, І. Л., Субботін, А. Г., Деревська, К.І., Шумлянський, В.О. (2011), *Мінеральні сорбенти для захисного шару приповерхневих сховищ радіоактивних відходів*, Логос, Київ, Україна, 208 с.
7. *Методы определения микроэлементов в природных объектах*, (1968), МГУ, Москва, РФ, 400 с.
8. Кононенко, Л.В., Колябіна, І.Л., Коромысличенко, Т.І. (2007), *Кінетика обмінного і необмінного поглинання цезія-137 дерново-подзолистий ґрунту*, Збірник наукових праць ІГНС, Вип. 14, Київ, Україна, С. 48-55.
9. Кононенко, Л.В., Колябіна, І.Л., Маничев, В.І., Коромысличенко, Т.І. (2010), *Кінетика сорбції цезія-137 і стронція-90 глинами*, *Мінералогічний журнал*, Вип. 32, № 3, Київ, Україна, С. 89-95.
10. Ярошенко, К.К., Бондаренко, Г.М. *Особливості кінетики сорбції стронцію-90 модифікованими цеолітами сокирницького родовища*, Збірник наукових праць Техногенно-екологічна безпека та цивільний захист, ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», Виконавчий комітет Кременчуцької міської ради, Вип. 6, Київ, Кременчук, Україна, С. 60-66.
11. *Powder diffraction file 2003*, (2003), PDF-2, Database, Sef. 1-89.
12. Кузнецов, Ю.В., Щетковський, В.Н., Трусов, А.Г. (1974), *Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений*, Атомиздат, Москва, РФ, 360 с.
13. Тарасевич, Ю.І. (1981), *Природные сорбенты в процессах очистки воды*, Наукова Думка, Київ, Україна, 206 с.
14. Цицишвили, Г.В., Андроникашвили, Т.Г., Киров, Г.Н. (1985), *Природные цеолиты*, Москва, РФ, 224 с.
15. Rajec, P., Dominova, K. (2008), *Cesium exchange reaction on natural and modified clinoptilolite zeolites*, *J. Radioanal. Nucl. Chem*, Vol. 275, № 3, pp. 503-508.

References

1. *Razrobotka nacional'noj strategii i koncepcii po obrashheniju s radioaktivnymi othodami v Ukraine, vključaja strategiju obrashhenija s radioaktivnymi othodami*, (2008), NAEK «EnergoAtom»: project TACIS U4.03/04, pod obshhej redakciej Shestopalova, V.M., Vydavnytvovo «Promin», Vol. 1, Kyiv, UA, 500 p., Vol. 2, Kyiv, UA, 320 p.
2. Nikiforov, A.S., Kulichenko, V.V., Zhiharev, M.I. (1985), *Obezvrezhivanie zhidkih radioaktivnyh othodov*, Energoatomizdat, Moscow, RU, 184 p.
3. *The Clay Minerals Society Glossary for Clay Science Project*, (2003), 88 p.
4. Smith, J.V. (1984), *Definition of a zeolite*, Zeolites, Vol. 4, Issue 4, pp. 309-310.
5. Brek, D. (1976), *Ceolitovye molekulyarnye sita*, Mir, Moscow, RU, 781 p.
6. Koliabina, I.L., Subbotin, A.G., Derevs'ka, K.I., Shumlyans'kyi, V.O. (2011), *Mineral'ni sorbenty dlya zahysnogo sharu prypperhnevnyh shovysch radioaktivnyh vidhodiv*, Logos, Kyiv, UA, 208 p.
7. *Metody opredelenija mikrojelementov v prirodnyh ob'ektah*, (1986), MGU, Moscow, RU, 400 p.
8. Kononenko, L.V., Koliabina, I.L., Koromyslichenko, T.I. (2007), *Kinetika obmennogo i neobmennogo pogloscheniya cezija-137 dervno-podzolistoy pochvoy. Zbirnyk naukovykh prats*, Instytut heokhimii navkolyshnoho sere dovyscha, ed.14, Kyiv, UA, pp. 48-55.
9. Kononenko, L.V., Koliabina, I.L., Manichev, V.I., Koromyslichenko, T.I. (2010), *Kinetika sorbcii cezija-137 i stroncija-90 glinami*, Mineralohichnyi zhurnal, Vol. 32, № 3, Kyiv, UA, pp. 89-95.
10. Yaroshenko, K.K., Bondarenko, G.M. (2013), *Osoblyvosti kinetyky sorbcii strontsiu-90 modyfikovanymy tseolitamy Sokyrnyts'ko-ho rodovyscha*, Naukovyi zhurnal Tekhnohenko-ekolohichna bezpeka ta tsyvilnyi zakhyst, DU «Instytut heokhimii navkolyshnoho sere dovyscha NAN Ukrainy», Vykonavchyi komitet Kremenchutskoi miskoi rady, ed.6, Kyiv, Kremenchuk, UA, pp. 60-66.
11. *Powder diffraction file 2003*, (2003), PDF-2, Database, Sef. 1-89.
12. Kuznetsov, Yu.V., Schebetkovskiy, V.N., Trusov, A.G. (1974), *Osnovy ochistki vody ot radioaktivnyh zagriazneniy*, Atomizdat, Moscow, RU, 360 p.
13. Tarasevich, Yu.I. (1981), *Prirodnye sorbenty v processah ochistki vody*, Naukova Dumka, Kyiv, UA, 206 p.
14. Cicishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N. (1985), *Prirodnye ceolity*, Moscow, RU, 224 p.
15. Rajec, P., Dominova, K. (2008), *Cesium exchange reaction on natural and modified clinoptilolite zeolites*, J. Radioanal. Nucl. Chem., Vol. 275, № 3, pp. 503-508.

СОРБЦИЯ ^{90}Sr И ^{137}Cs ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ НА ПРИРОДНОМ И МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАХ СОКИРНИЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ярошенко К.К. м.н.с. ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», igns_yaroshenko@gmail.com

Шабалин Б.Г. д.г.н., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», b_shabalin@ukr.net

Колябина И.Л. к.г.н., Институт геологических наук НАН Украины, koliga_igns@i.ua

Бондаренко Г.Н. д.г.-м.н., ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», bogernik34@gmail.com

Проблема переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) атомных электростанций Украины является актуальной, поскольку действующая на украинских атомных электростанциях схема переработки загрязненных радионуклидами растворов путем глубокого упаривания и последующей кристаллизации радионуклидов в виде растворимых солей имеет целый ряд существенных недостатков, а конечные продукты переработки (кубовый остаток, отработанные сорбенты и шламы, солевой плав) не отвечают критериям их приемки на долгосрочное хранение и захоронение. Одной из перспективных схем переработки ЖРО считают схему, в которой используют методы селективной сорбции с использованием естественных и модифицированных сорбентов. В статье приведены результаты исследования кинетики сорбции ^{90}Sr и ^{137}Cs естественным, кислотно- и щелочно-модифицированным цеолитами Сокирницкого месторождения. Установлено, что максимальная степень сорбции ^{90}Sr естественным цеолитом на протяжении эксперимента (14 суток) составляет 55%, ^{137}Cs - 90%. Максимальная степень сорбции ^{90}Sr щелочно-модифицированным цеолитом составляет 62,2%, а ^{137}Cs - 98,78%. Для кислотно-модифицированного цеолита максимальная степень сорбции ^{90}Sr составляет 18%, а ^{137}Cs - 85%. Таким образом можно сделать вывод, который из исследуемых цеолитов наиболее эффективным сорбентом относительно ^{90}Sr и ^{137}Cs есть щелочно-модифицированный цеолит (Na форма). Таким образом, модификация естественного цеолита гидроксидом натрия повышает степень сорбции как ^{90}Sr , так и ^{137}Cs на 10 - 15%. Результаты определения форм нахождения сорбированных радионуклидов показали, что при сорбции ^{90}Sr естественным и щелочно-модифицированным цеолитами характерно преобладание ионообменной формы сорбции в пределах до 20%, а при сорбции кислотно-модифицированным цеолитом - равенство обменной и необменной форм. При сорбции ^{137}Cs естественным и щелочно-модифицированным цеолитами характерно преобладание ионообменной формы в пределах до 10%, причем при сорбции щелочно-модифицированным цеолитом на 2-е сутки эксперимента наблюдали преобладание содержимого необменно сорбированного цезия на 10%. При сорбции ^{137}Cs щелочно-модифицированным цеолитом на протяжении всего эксперимента (14 суток) наблюдали преобладание обменной формы сорбции над необменной в два раза.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, сорбция, цеолит, стронций-90, цезий-137.

SORPTION OF ⁹⁰Sr AND ¹³⁷Cs FROM THE MODEL SOLUTIONS OF LIQUID RADIOACTIVE WASTES ON NATURE AND MODIFIED ZEOLITES OF SOKIRNITSKE DEPOSIT

Yaroshenko K.K. Research Assistant, SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», igs_yaroshenko@gmail.com

Shabalin B.G. D.Sc. (Geol.), SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», b_shabalin@ukr.net

Koliabina I.L. Ph.D. (Geol.), Institute of Geological Sciences of NAS of Ukraine, kolira_igs@i.ua

Bondarenko G.M. D.Sc. (Geol.), SI «Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine», bogernik34@gmail.com

The liquid radioactive waste (LRW) management at the Ukrainian nuclear power plants is an urgent problem since the scheme of treatment of radionuclide-bearing solutions by deep evaporation with subsequent crystallization of radionuclides in the form of soluble salts has a number of serious drawbacks and the final products of the treatment (vat residue, spent sorbents and sludges, salts) do not meet the acceptance criteria for long-term storage and disposal. One of the promising LRW treatment schemes is the one using methods of selective sorption by natural and modified sorbents. The article presents the results of the study of the kinetics of ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs sorption by natural, acid- and alkaline-modified zeolites from Sokirnyt'ske deposit. The maximum degree of sorption on natural zeolite during the experiment (14 days) was 55% for ⁹⁰Sr and 90% for ¹³⁷Cs. The maximum degree of ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs sorption on alkaline-modified zeolite was 62.2% and 98.78%, respectively. For acid-modified zeolite, the maximum sorption degree of ⁹⁰Sr was 18% and of ¹³⁷Cs – 85%. Thus, it can be inferred that among the studied zeolites, the most effective sorbent of ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs is alkaline-modified zeolite (Na-form). Sodium hydroxide modification of the natural zeolite increases the sorption degree of both ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs by 10 - 15%. The results of determining the forms of being of the adsorbed radionuclides indicated that the sorption of ⁹⁰Sr on natural and alkaline-modified zeolites is characterized by up to 20% predominance of ion-exchangeable forms, and sorption on acid-modified zeolite – by the equality of exchangeable and non-exchangeable forms. The sorption of ¹³⁷Cs on natural and alkaline-modified zeolites is characterized by up to 10% predominance of ion-exchangeable form. In the case of the alkaline-modified zeolite, 10% predominance of non-exchangeable adsorbed cesium form was observed during the first 2 days of the experiment. During the sorption of ¹³⁷Cs on alkaline-modified zeolite, double predominance of the exchangeable form over the non-exchangeable was observed during the whole experiment (14 days).

Keywords: liquid radioactive wastes, sorption, zeolite, strontium-90, cesium-137.