

Національна академія наук України
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка

На правах рукопису

РУДЕНКО ІРИНА МИХАЙЛІВНА

**ФРАКЦІОНУВАННЯ ВАЖКИХ ІЗОТОПІВ ВОДНЮ
В СИСТЕМІ «ВОДА – МІНЕРАЛ»**

Спеціальність 04.00.02 – геохімія

Дисертація на здобуття наукового ступеня
кандидата геологічних наук

Науковий керівник :
Долін Віктор Володимирович
доктор геологічних наук, професор

Київ – 2017

ЗМІСТ

Вступ	5
Розділ 1. Джерела та форми знаходження тритію в природному середовищі	12
1.1 Фізико-хімічні властивості тритію.....	12
1.2 Радіобіологічні властивості тритію	18
1.3 Джерела тритію в навколишньому середовищі	20
1.3.1 Природні джерела тритію.....	24
1.3.2 Тритій у пунктах зберігання радіоактивних відходів України...	26
1.3.3 Природно-техногенний баланс тритію у біосфері.....	30
Розділ 2. Природні мінерали, накопичувачі тритію	33
2.1 Шаруваті силікати структурного типу 1:1.....	34
2.2 Шаруваті силікати структурного типу 2:1.....	39
2.3 Силікати зі стрічково-канальною структурою.....	45
2.4 Каркасний алюмосилікат – цеоліт.....	52
Розділ 3. Оцінка ступеня фракціонування ізотопів водню в стаціонарних системах «мінерал – тритійована вода»	55
3.1. Методика вивчення поведінки тритію в стаціонарних системах.....	55
3.2. Міжфазовий перерозподіл тритію в стаціонарних водно-мінеральних системах.....	58
3.2.1. Системи з вихідними мінералами.....	61
3.2.2. Системи з термічно обробленими мінералами.....	64
3.3. Оцінка фракціонування ізотопів водню в системах «мінерал – тритійована вода».....	68
3.3.1. Системи з вихідними мінералами.....	72
3.3.1.1 Система з шаруватим силікатом структурного типу 1:1...	72
3.3.1.2 Системи з шаруватими силікатами структурного типу 2:1.....	74

3.3.1.3 Системи з шаруватими силікатами стрічково-канальної структури.....	79
3.3.2 Система з каркасним силікатом.....	81
3.3.3 Термічно оброблені мінерали.....	86
3.3.3.1 Глинисті мінерали.....	87
3.3.3.2 Кліноптилоліт.....	90
Висновки до 3 розділу.....	93
Розділ 4. Динамічні водно-мінеральні системи	96
4.1 Взаємодія компонентів мінеральних композитів з «НТО».....	97
4.1.1 Монтморилоніт-цеолітові композити.....	98
4.1.2 Системи з різними глинистими мінералами.....	103
4.1.3 Сепіоліт-цеолітові мембрани.....	110
4.2. Оцінка здатності глинисто-цеолітових композитів утримувати тритій, вилучений із водних розчинів.....	115
4.3 Визначення можливості вилучення тритію з розчину DTO з використанням глинистих мембран.....	121
4.2 Практичне застосування мінеральних адсорбентів у проникних реакційних бар'єрах	128
Висновки до 4 розділу.....	136
ВИСНОВКИ.....	139
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	142

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АЕС – атомна електростанція

ВВР-М – водно-водяний модернізований реактор

ГрВГ – ґрунтовий водоносний горизонт

ДНК – дезоксирибонуклеїнова кислота

МСК – міжобластний спецкомбінат

ПЕШ – подвійний електричний шар

ПРБ – проникний реакційний бар'єр

ПЗРВ – пункт збереження радіоактивних відходів

РАВ – радіоактивні відходи

«НТО» – протієва вода збагачена тритієм

НТО – молекула тритійованої води

ВСТУП

Актуальність теми. Серед ізотопів водню тритій посідає особливе місце. М'який бета-випромінювач (середня енергія 5,7 кеВ) з періодом напіврозпаду 12,33 роки, найбільш поширений в природі серед легких радіоактивних ізотопів, він входить до всіх процесів колообігу і метаболізму води. Поряд зі стабільним аналогом він може досить легко мігрувати у складі вологи повітряних та водних потоків, накопичуватися як складовий компонент мінеральних та органічних сполук. Його потенційна небезпека обумовлюється тим, що він, разом із стабільним ізотопом водню, входить до складу води та виступає будівельним матеріалом клітинної тканини живих організмів.

Основними шляхами надходження тритію в організм людини є споживання питної води та їжі, що містить органічно зв'язаний тритій, інгаляція, сорбція через шкіряні покриви. Tritій, уведений всередину клітини, приводить до більшого ушкодження, ніж зовнішнє опромінювання.

Тритій та продукти його розпаду стають постійними джерелами внутрішнього опромінення та факторами пошкоджень органічних комплексів і ДНК унаслідок заміни ^3H на ^3He . Увійшовши до складу ДНК, тритій затримується довгий час, оскільки речовина ДНК лишається незмінною у процесі поділу клітин. Завдяки цьому тритій здійснює більш сильний вплив на спадковість, ніж гамма-випромінювання, оскільки за життя організму відбувається порушення синтезу органічних структур. Окрім ураження генетичного апарату, негативні біологічні ефекти при надходженні в організм тритію виявляються у вигляді порушення кровотворення та злоякісних утворень.

Новітні дослідження і результати спеціальних програм щодо впливу внутрішнього опромінення на живі організми вказують на те, що навіть у малих концентраціях тритій здатний негативно впливати на живі організми і на їх генетичний апарат.

Незважаючи на світову глобальну тенденцію зниження концентрації внаслідок радіоактивного розпаду, у низці регіонів, прилеглих до об'єктів ядерного паливного комплексу, рівні тритію у навколишньому середовищі

зростають.

Наявність в Україні 5 АЕС і 6 регіональних сховищ радіоактивних відходів, які є потенційними джерелами тритієвого забруднення біосфери, приземної атмосфери та підземних вод зони активного водообміну, визначають високу актуальність проблеми біогенної міграції тритію у трофічні ланцюги та надійної ізоляції тритієвих відходів. На Київському та Харківському МСК зафіксовано радіаційні аварії, що призвело до забруднення горизонту підземних вод до рівня 1×10^7 Бк \times дм⁻³. Тритій, як ізотоп водню, характеризується високою міграційною здатністю у водному середовищі у вигляді молекул НТО і Т₂О.

Проблема тритієвого забруднення навколишнього природного середовища зумовлює необхідність розроблення простих, доступних методів іммобілізації тритію. Дана робота розглядає можливість використання мінеральних адсорбентів тритію, в інженерних спорудах типу проникних реакційних бар'єрів для припинення процесів міграції та перерозподілу ізотопу в літосфері.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

В основу роботи покладено результати досліджень автора під час виконання тематичних планів ДУ «ІГНС НАН України»: «Біогеохімія техногенних ізоотопів водню» (2006–2010 рр., № ДР 0106U000428) «Фракціонування ізоотопів водню у природно-техногенних біогеосистемах» (2011–2015 рр., № ДР 0111U000001), «Техногенні ізоотопи водню в біосфері та їхня екологічна небезпека» (2016–2020 рр., № ДР 0116U003016).

Застосовувані методики та методи.

У роботі застосовано системний, математико-статистичний підходи до вивчення об'єктів. Використані – лабораторний, рентгенно-структурний, термогравіметричний методи. Для вимірювання тритію було використано метод рідинної сцинтиляційної радіометрії за допомогою ультранизькофонового α - β -спектрометра Quantulus 1220-003, для вимірювання дейтерію – мас-спектрометр МИ 1201 СГ. Для математико-статистичної обробки були обрані

пакети програм Microsoft Excel, Statistica.

Мета та задачі роботи.

Мета дисертаційної роботи: визначення механізму ізотопно-водневого обміну та закономірностей фракціонування ізотопів водню в системі «мінерал – НТО».

Для досягнення мети роботи поставлені наступні задачі:

1. Експериментальне дослідження процесів міжфазового перерозподілу тритію у системі «вода – мінерал» та встановлення кількісних характеристик накопичення тритію в структурі глинистих мінералів та цеоліту.
2. Дослідження ефекту фракціонування, механізму адсорбції та розподілу надважкого ізотопу водню в різних структурних позиціях глинистих мінералів та кліноптилоліті.
3. Дослідження впливу термічної обробки на фракціонування ізотопів водню глинистими мінералами різних структурних типів та кліноптилоліту в закритих стаціонарних системах «мінерал – НТО».
4. Розроблення глинисто-цеолітових композитів для використання в проникних реакційних бар'єрах (ПРБ). Визначення параметрів іммобілізації тритію із водних розчинів в динамічному режимі (коефіцієнтів утримання та бар'єрності).

Об'єктом досліджень є процеси ізотопно-водневого обміну в шаруватих силікатах структурних типів: 1:1, 2:1 і стрічково-канального при взаємодії з водними розчинами.

Предметом досліджень є шаруваті силікати (каолінит Глухівського родовища, бентоніт Черкаського родовища, сапоніт Варварівського родовища, палигорськіт Черкаського родовища (Україна), сепіоліт родовища Вікалваро (Іспанія), а також цеоліт (кліноптилоліт) Сокирницького родовища (Україна)), міжфазовий розподіл тритію унаслідок їх взаємодії з тритійованою водою.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше встановлено кількісні параметри міжфазового перероз-

поділу тритію в системі «вода-мінерал», де мінеральна компонента представлена глинистими мінералами структурного типу 1:1, 2:1 і стрічково-канального типу. Ступінь вилучення тритію з водного розчину збільшується в ряду: каолінит \approx сапоніт < палигорськіт < сепіоліт < монтморилоніт, що визначається процесами поверхневої адсорбції (75 ± 15 %), молекулярним обміном в міжшаровому та каналному просторі ($12,5 \pm 10$ %) та ізотопно-водневим обміном в структурних ОН-групах (15 ± 10 %).

2. Вперше встановлено ефект ізотопно-водневого фракціонування у глинистих мінералах та в кліноптилоліті, що визначається їх структурними особливостями: у монтморилоніті ($\alpha = 1,20$) наявність молекул води та обмінних катіонів в міжшаровому просторі, а також надлишкових від'ємних зарядів у ґратці; у сепіоліті ($\alpha = 1,18$) – за наявності координаційної та цеолітної води в каналному просторі, більших розмірів каналів і елементарних пакетів, ніж в палигорськіті, в якому фракціонування практично не спостерігається ($\alpha = 1,02$). В кліноптилоліті деяке ізотопне поважчання водню фіксується в каналних структурах, де коефіцієнт протій-тритієвого фракціонування $\alpha = 1,05$. Неістотне ізотопно-воднєве фракціонування в каолініті зумовлене відсутністю міжшарового простору, а в сапоніті – великою енергією зв'язку в структурних ОН-групах.

3. Вперше встановлено вплив термічного оброблення на адсорбційні властивості мінералів та їх здатність до фракціонування ізотопів водню в стаціонарних системах. Унаслідок термічного впливу ($105\text{--}110$ °С) з глинистих мінералів видаляється порова та поверхнево адсорбована вода, базальні ділянки структур втрачають асоційовані з ними полярні молекули води і зберігають незкомпенсовані поверхневі заряди, що веде до збільшення кількості високоенергетичних адсорбційних центрів. При цьому ємність мінералів щодо тритію збільшується на 16 (монтморилоніт) – 70 % (кліноптилоліт). Унаслідок термічного оброблення палигорськіту, сапоніту та каолініту спостерігається істотне фракціонування ізотопів водню.

4. Вперше встановлено ефект розділення тритію і дейтерію з вико-

ристанням глинисто-цеолітових мембран, що має практичну цінність для потреб ядерної енергетики. Найбільш ефективно процес ізотопного фракціонування спостерігається при фільтрації дейтерій-трیتیєвої води (DTO) крізь композити, складені мінералами зі стрічково-канальною структурою та цеолітом. При цьому тритій/дейтерієве відношення при фільтрації крізь палигорськіт-цеолітову мембрану збільшується у 2,18 рази. У сепіоліт-цеолітовому композиті найбільша ефективність розділення важких ізотопів водню спостерігається у двостадійному процесі: тритій необмінно зв'язується у мінеральному композиті, а дейтерій вилуговується протієвою водою і тритій/дейтерієве відношення зростає до 2.

Практичне значення отриманих результатів

1) Отримані дані щодо ефективності вилучення тритію трьома структурними типами глинистих мінералів та кліноптилолітом, дозволяють використовувати мінеральні композити на основі представлених мінералів у водопроникних реакційних бар'єрах, для повного або часткового очищення води від надважкого ізотопу водню. Різна ефективність кожного з представлених адсорбентів дозволяє використовувати їх відповідного до поставлених технологічних задач.

2) Експериментально встановлений ефект фракціонування тритію і дейтерію при взаємодії DTO зі структурами глинистих мінералів може бути використано для очищення уповільнювача важководних реакторів від тритію.

3) За матеріалами дисертаційної роботи отримано 3 патенти України.

Особистий вклад дисертанта

Особистий вклад дисертанта: участь у постановці задач; постановка і проведення експериментів, як в стаціонарних так і в динамічних умовах, що полягають: у підготовці зразків глинистих мінералів та кліноптилоліту, як вихідних так і термічно оброблених; експериментальному дослідженні динаміки накопичення тритію в структурі глинистих мінералів та кліноптилоліту,

та перерозподіл по структурним формам; в теоретичному аналізі отриманих експериментальних даних; в поясненні механізмів накопичення; в підготовці публікацій.

Ступінь достовірності.

Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій дисертаційної роботи підтверджується: коректністю постановки і вирішення задач; застосуванням сучасних методів аналізу – ДТА, ДТГ, високоточного вимірювального обладнання Quantulus 1220, методів математичної статистики та моделювання; проведенням експериментальних досліджень з використанням атестованих засобів; узгодженістю результатів теоретичних і експериментальних досліджень. Для узагальнення використано близько 500 власних аналітичних результатів.

Апробація результатів дисертації.

Основні наукові результати роботи доповідалися, обговорювалися та опубліковано в матеріалах наукових конференцій та семінарів: «Актуальні проблеми дослідження навколишнього середовища» (Суми, 2013); «Проблеми гідрології, гідрохімії, гідроекології» (Дніпро, 2014); семінар для молодих вчених в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України (травень 2014 року); Третя міжнародна конференція «Хімічна і радіаційна безпека: проблеми і рішення» (Київ, 2015); XI міжнародна науково-практична конференція «Актуальні наукові дослідження», Прага (Чехія, 2015); XI міжнародна науково-практична конференція «Перспективи світової науки», Шеффілд (Великобританія, 2015); XV Міжнародна наукова конференція «Геоінформатика: теоретичні та прикладні аспекти» (Київ, 2016); «Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства» (Тернопіль, 2016); Четверта міжнародна конференція «Хімічна і радіаційна безпека: проблеми і рішення» (Київ, 2016); Всеукраїнська науково-практична конференція «Екологічна безпека: сучасні проблеми та пропозиції» (Харків, 2017).

Публікації. За матеріалами досліджень опубліковано 19 наукових праць, у тому числі: 6 статей у фахових виданнях, 8 – у матеріалах конференцій, 3 патенти та участь у підготовці двох монографій.

Структура та об'єм роботи. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел з 125 найменувань на 12 сторінках. Містить 137 сторінок машинописного тексту, у тому числі 46 рисунків і 40 таблиці. Загальний обсяг роботи складає 153 сторінки.

Подяки. Автор вдячний науковому керівникові професору Віктору Володимировичу Доліну за допомогу та поради з узагальнення та обробки отриманих даних, провідному науковому співробітнику к. геол.-мін. наук О.В. Пушкарьову та к. геол.-мін. наук І.Ф. Шраменку за цінні зауваження в процесі підготовки та оформлення роботи, В.В. Доліну (мол.) за допомогу в лабораторних роботах. Велика подяка к.г.-м. н Деміхову Ю.М. за допомогу у визначенні вмісту дейтерію у досліджуваному водному розчині, к. геол. н. Гречанівській О.Є. за надану інформацію стосовно мінералу кліноптилоліту та Зубко О.В. за допомогу в обробці інформації.

Роботу виконано у відділі біогеохімії ДУ «ІГНС НАН України», де здобувачем отримано основні результати лабораторних та експериментальних досліджень та математико-статистичної обробки даних.

Розділ 1

Джерела та форми знаходження тритію в природному середовищі

1.1. Фізико-хімічні властивості тритію

У наш час відомо сім ізотопів водню, три з яких мають широке поширення в природі: ^1H – протій; ^2H – дейтерій (D) або «важкий водень»; ^3H – тритій (T) – «надважкий». Ці ізотопи мають масове число 1, 2 та 3 відповідно. Ядро протію складається з одного протона, дейтерію – одного протона й одного нейтрона, тритію – одного протона і двох нейтронів. Протій та дейтерій стабільні, а тритій радіоактивний. Серед цих ізотопів найбільш поширеним в природі є протій – 99,985 ат. %. На частку дейтерію припадає 0,015, а тритію 10^{-15} ат. % [111].

Дейтерій було відкрито у 1932 р. [83], після чого було зроблено теоретичне припущення про існування ізотопу ^3H , який і було відкрито у 1934 р. в лабораторії Резерфорда [64].

Також є дані щодо існування ізотопів ^4H , ^5H , ^6H та ^7H , які є дуже нестабільними [43, 44, 78].

Ізотоп ^4H було відкрито вченими з лабораторії Фраскаті (Італія) – Арган, Бендічолі, Піаззолі та ін. в 1962 р. [124]. Він дуже нестабільний і перетворюється на тритій з виділенням нейтрону за реакцією



Нестабільність ^4H була передбачена Брейтом та Мак-Інтошем ще у 1951 році [14].

Нефкенс (університет Пудрю, США) повідомив про відкриття ізотопу ^5H [60]. Подібно до тритію цей ізотоп бета-випромінювач, але із дуже коротким періодом напіврозпаду (10^{-1} сек.). Його максимальна енергія бета-випромінювання 15 MeV – набагато вища ніж енергія бета-частинок тритію.

Через малі періоди напіврозпаду важчі за тритій ізотопи водню навряд чи здобудуть широке застосування.

Різниця в масах ядер ізотопів водню викликає суттєві для хімії вторинні зміни структурних і молекулярно-кінетичних характеристик атомів і молекул. Оскільки молекули водню складаються з двох атомів, то в результаті різного сполучення ізотопів водню існують шість типів молекул: H_2 , D_2 , T_2 , HD , HT , DT .

Тритій – це радіоактивний газ з двоатомною молекулою, без кольору, смаку та запаху. Період напіврозпаду за даними різних авторів знаходиться в інтервалі від $12,262 \pm 0,004$ до $12,58 \pm 0,18$ років, що пов'язано з різними методами, за якими він визначався [100]. Е. Еванс та Л.О. Ленський наводять найбільш вірогідне значення періоду напіврозпаду 12,26 років [100, 124], а в інших джерелах вказується цифра 12,43 років [107]. Сучасні джерела вказують на найбільш вірогідне значення періоду напіврозпаду тритію 12,33 роки [121].

Тритій розпадається до моноатомного газу ${}^3\text{He}$, випромінюючи електрон та антинейтрино з свого ядра, за реакцією:



Дочірній ${}^3\text{He}$ стабільний, проте легший за звичайний ${}^4\text{He}$. Енергія розпаду є константою – 18,6 кеВ, але вона розподіляється між бета-частинкою та антинейтрино. У результаті не всі бета-частинки мають однакову енергію. Середня енергія бета-частинки, що утворилася при розпаді тритію, становить 5,7 кеВ.

Молекулярний тритій подібно молекулам водню та дейтерію може знаходитись в орто- та пара-станах (відповідно о- T_2 та п- T_2). За звичайних умов газоподібний T_2 є сумішшю 75 % орто- і 25 % пара-модифікацій. Особливістю переходу молекул тритію із орто- у парамодифікації в адсорбованому та твердому станах є те, що період 50 % переходу молекул тритію набагато менший (приблизно 24 години), ніж молекули водню [124].

Встановлення основних фізико-хімічних властивостей тритію було проведено в період 1934–1950 рр. Найбільш детально фізико-хімічні властивості тритію розглянуто у низці монографічних праць [88, 100, 107, 124] та

деякі з них уточнено в останніх публікаціях [19, 55, 65]. Основні фізико-хімічні властивості тритію за цими джерелами наведено у таблиці 1.1.

Тритій має високий коефіцієнт дифузії. Швидко дифундує крізь пористі матеріали – наприклад, гуму; також може дифундувати крізь метали, утворюючи тритиди металів.

Таблиця 1.1

Фізико-хімічні властивості тритію

Показник	Значення
Атомна маса	3,01605
Молекулярна маса	6,03210
Приблизний діаметр атому тритію, <i>ангстрем</i>	1,1
Спін	$\frac{1}{2}$
Магнітний момент	2,975
Енергія зв'язку ядра, <i>MeV</i>	8,1–8,4
Максимальна енергія β -частинок <i>E</i> , <i>keV</i>	18,61
Енергія дисоціації T_2 до $2T$, <i>eV</i>	4,59
Іонізаційна енергія T до $T+e$, <i>eV</i>	13,55
Період напіврозпаду, <i>роки</i>	12,33
Питома активність, $ГБк \times e^{-1}$	$3,59 \times 10^5$
Густина потужності, $B \times e^{-1}$	0,328
Густина активності (T_2 газ, 1 атм, 0 °C), $Бк \times см^{-3}$	$9,5 \times 10^{10}$
Густина активності (T_2 газ, 1 атм, 25 °C), $Бк \times см^{-3}$	$8,7 \times 10^{10}$

Зважаючи на різну енергію, бета-частинки проникають у матеріали на різну глибину. У таблиці 1.2 подано глибину проникнення бета-частинок у різних матеріалах для середньої та максимальної енергії бета-частинок (зауважимо, що лише приблизно 5 % бета-частинок володіють максимальною енергією).

Проникнення й адсорбція бета-частинок у матеріали є важливими факторами для визначення тритію та розуміння механізмів, за якими тритій може

руйнувати матеріали [16, 51]. Бета-частинка реагує з матерією зіштовхуючись із електронами оточуючого матеріалу. Під час кожного зіткнення бета-частинка втрачає кілька електрон-вольт (eV) енергії, а електрон відривається від свого атому (іонізація), переходячи у збуджений стан.

Шар речовини, наприклад води, товщиною приблизно 6 мкм (6×10^{-4} см) повністю захищає від випромінювання бета-частинок тритію [55, 124]. Оскільки глибина проникнення частинки обернено пропорційна густині середовища, пробіг бета-частинки тритію у фотографічній емульсії (густина близько $3,5 \text{ г} \times \text{см}^{-3}$) знижується до 1 мкм. У зв'язку із цим тритій – ідеальний ізотоп для методу авторадіографії із високою роздільною здатністю.

Таблиця 1.2

Глибина проникнення бета-частинки у матеріали в залежності від її енергії [21, 55]

Матеріали	Е (β), кеВ	Глибина проникнення
T ₂ , газ, стандартні умови (0 °С, 101 325 Па)	5,7	0,24 см
T ₂ , газ, стандартні умови	18,6	3,2 см
Повітря, стандартні умови	5,7	0,036 см
Повітря, стандартні умови	18,6	0,45 см
Вода, м'які тканини, масла	5,7	0,42 мкм
Вода, м'які тканини, масла	18,6	5,2 мкм
Нержавіюча сталь	5,7	0,06 мкм

Під час радіоактивного розпаду сполуки, до складу яких входить тритій, зазнають впливу різних ефектів, зумовлених радіацією. Наприклад, вода, що містить тритій, зазнає радіолізу з утворенням H₂ та H₂O₂. При концентрації тритію у воді $3,7 \times 10^{12} \text{ Бк} \times \text{дм}^{-3}$ її саморозклад практично не спостерігається [88, 100].

Коли тритій зазнає радіоактивного розпаду у сталому об'ємі при сталій температурі парціальний тиск тритію зменшується, а парціальний тиск ³He

зростає. Тиск у контейнері зростає вдвічі порівняно із вихідним, на що слід звертати увагу при тривалому зберіганні тритію у газоподібній формі (рис. 1.1).

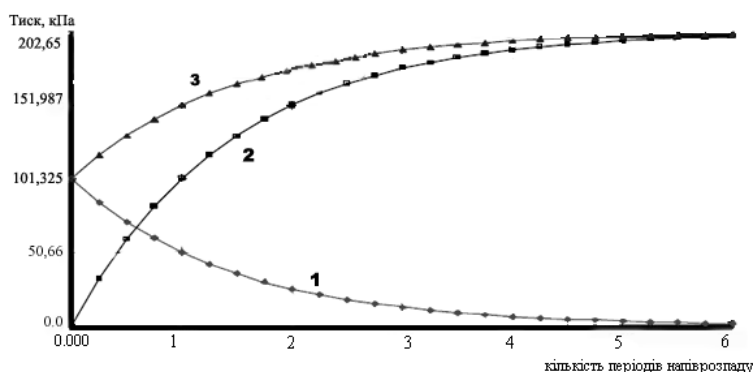


Рис. 1.1 – Зміна парціального тиску у часі в резервуарі з тритієм [178]: 1 – парціальний тиск T_2 ; 2 – парціальний тиск ${}^3\text{He}$; 3 – парціальний тиск $T_2 +$ парціальний тиск ${}^3\text{He}$.

Електронна конфігурація тритію аналогічна до конфігурації дейтерію та протію. Хімічні властивості ізоотопу тритію, відповідно, такі самі, як і у протію. Хоча існують певні відмінності, що викликані різницею у вазі. Також енергія радіоактивного розпаду тритію надає йому енергію активації, що дозволяє протікати низці реакцій, на які нездатні за таких умов дейтерій та протій. Найважливіша реакція з погляду впливу тритію на живі організми – це реакція обміну атому тритію із воднем органічної молекули. Проте, коли НТ (газ) потрапляє до води, реакції обміну протікають дуже повільно через міцність зв'язків у молекулі води та відсутність каталізатору реакції [55, 88, 124].

Водень присутній майже в усіх матеріалах. Якщо тритій потрапляє у матеріал, що містить водень, його атоми обмінюватимуться із атомами протію (дейтерію), утворюючи тритійовану молекулу.

Окрім молекулярного тритію T_2 з іншими ізотопами водню тритій утворює молекули прототритію НТ з молекулярною масою 4,02395 та дейтеротритію ДТ з молярною масою 5,03015.

Тритій може також існувати у таких формах як DTO, НТО, T_2O , TMe, OЗТ (органічно зв'язаний тритій). Найбільш біологічно активними є водні форми DTO, НТО та T_2O . Оксиди тритію T_2O (молекулярна маса 22,03150),

прототритію НТО (20,02335) і дейтеротритію DTO (21,02955) мають питому активність відповідно 98,05, 53,65 і 51,43 ТБк \times г $^{-1}$.

Завдяки відмінностям у масі для різних ізотопів водню у їх сполук з киснем виявлено відмінні фізичні характеристики (табл. 1.3). Ці відмінності можуть слугувати основою методу розділення цих ізотопів.

Таблиця 1.3

Термодинамічні властивості оксидів ізотопів водню [38, 88, 100, 124]

Властивості	H ₂ O	D ₂ O	T ₂ O
Точка кипіння, °С	100,00	101,42	101,55
Температура потрійної точки, °С	0,010	3,82	4,49
Тиск потрійної точки, Па	610,616	669,277	649,28
Теплота пароутворення в точці кипіння, кДж \times моль $^{-1}$	40,696	41,45	42,287
Ентропія при 298,16 К	16,75	18,9	19,0
Максимальна густина, г \times см $^{-3}$	1,00000	1,10602 \pm 0,00003	1,21502 \pm 0,00003
Максимальний молярний об'єм, см 3 \times моль $^{-1}$	18,0209	18,1134	18,1333
t _{max} , °С (при максимальній густині)	3,98	11,24 \pm 0,04	13,4 \pm 0,10

Із металами тритій утворює тритиди. Вони за своїми властивостями схожі на гідриди металів (незначні відмінності проявляються у таких властивостях як густина та параметри кристалічної ґратки). Добувають тритиди металів тими ж методами, що й гідриди. Найбільш важливу роль відіграють Li₂DT, TiT₂, ZrT₂, UT₃ [173, 214]. Метали також можуть поглинати певну кількість водню й утримувати певний час: 1 грам Li здатний зв'язати 1,6 \times 10³ см³ тритію, Ti – 4,7 \times 10² см³, Zr – 2,5 \times 10² см³, U – 1,4 \times 10². Заміщення одного

атому протію на атом тритію приводить до утворення сполуки з питомою активністю $1,08 \times 10^{15}$ Бк \times моль $^{-1}$ [10, 68].

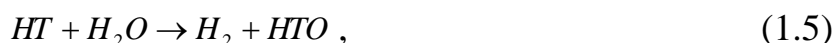
У лабораторіях тритій зберігають у трьох формах – газоподібній, рідкій та твердій (третида металів).

Газоподібній тритій зберігається у складі різних газів, що вміщують тритій, – наприклад (CH₃T, NH₂T). Проте частіше тритій знаходиться у формі НТО, на яку НТ перетворюється за реакціями окиснення при взаємодії з киснем (реакції 1.3, 1.4) чи за реакціями обміну при взаємодії з водяною парою (реакції 1.5, 1.6).

Реакції окиснення:



Реакції обміну:



У твердому вигляді тритій зберігається адсорбованим спеціальними утримувачами – цирконієм, титаном та ін. металами. Деякі з утримувачів стабільні на повітрі, а інші – ні. У зв'язку з цим останні вимагають зберігання у специфічній атмосфері. Із утримувачів тритій звільняється шляхом підігріву до необхідної температури.

1.2 Радіобіологічні властивості тритію

Екологічний інтерес до тритію зумовлено трьома основними чинниками: 1) досить високим вмістом тритію у біосфері, як результат поєданого впливу природних та антропогенних чинників; 2) надзвичайно високою швидкістю включення ³H у біогеохімічні процеси; 3) потенційною радіаційною небезпекою для живих організмів, передусім з позицій генетичних наслідків впливу [32, 75, 81, 87, 115].

Тритій не являє значної небезпеки при зовнішньому опроміненні людини, оскільки максимальна енергія бета-частинок, що утворюються при йо-

го розпаді, недостатня для проникнення крізь шкіру. Розрахована та виміряна максимальна довжина пробігу у воді бета-частинок, утворених при розпаді тритію, не перевищує 6 мкм. Водночас зовнішній ороговілий шар шкіри має товщину від 10 до 100 мкм, товщина епідермісу становить 100–200 мкм, а наступний за ним шар 1000–3000 мкм [55]. Тому основними шляхами надходження ^3H в організм людини є споживання питної води, їжі, що містить водну форму, та органічно зв'язаний тритій (ОЗТ), інгаляція та сорбція через шкіряний покрив [20, 35, 37]. Внески інгаляції і сорбції НТО через шкіру вважають однаковими. Аналогічні шляхи надходження справедливі і для більшості інших ссавців. На основі швидкого досягнення сталих концентрацій ^3H у всіх ланках системи «навколишнє середовище – людина (ссавці)» надходження ^3H в теплокровні організми залежатиме від вмісту НТО в атмосферному повітрі і воді. У сталих умовах внески в потужність дози внутрішнього опромінювання людини від ^3H складають 13–29 % від рослинної компоненти харчового раціону, 18–31 % – від тваринної компоненти, 6–9 % – від інгаляції та сорбції через шкіру (внесок питної води не враховується). Небезпека внутрішнього опромінення людини тритієвим газом (T_2) приблизно в 1000 разів менша ніж від НТО. При диханні в організмі затримується лише 0,04–0,10 % газоподібного тритію, тоді як частка НТО складає 86–100 % [107]. Швидкість надходження НТО через шкіру становить близько 70 % від швидкості надходження через легені [107].

Надходження ^3H в організм людини і тварин викликає різні ефекти на всіх рівнях біологічної організації. Ці ефекти (при поглинених дозах близько 1 Гр) полягають у морфологічних змінах і порушеннях функції ендокринних і кровотворних органів, судинної системи, печінки, селезінки та інших органів. При надходженні тритію і НТО до організму відбувається ізотопний обмін між радіонуклідом і воднем, що входить до органічних структур. Частка тритію, що бере участь в такому обміні, складає 0,5–4,0 %, збільшуючись до 10 % при хронічному надходженні тритію [107]. Включення тритію до орга-

нічних молекул приводить до збільшення дози опромінення в 1,4–1,5 рази порівняно з дозою, яка обумовлена тритієм у рідкій фазі організму [26].

При надходженні в організм людини ^3H з ефективністю 0,71–0,85 включається в ДНК, заміщуючи 34–68 атомів ^1H в кожному ядрі клітини. Потрапляючи в організм і включаючись в структуру ДНК, ^3H викликає радіаційно індуковані генетичні ефекти, що обумовлені як опромінюванням хромосом при β -розпаді ^3H , так і ефектом перетворення ($^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He}$), при якому відбувається розрив вуглецевого зв'язку у хромосомі внаслідок утворення гелію [79] (рис. 1.2). Ефективність перетворення залежить від місця проникнення ^3H в молекулу ДНК. Внесок перетворення у специфічні мутації і розриви ДНК не перевищує 10 %. До більшості індукованої аберації хромосом відносять аберацію хроматидного типу – делеції і пропуски. Із числа розривів нитки ДНК, які спостерігалися, 3 % не репаруються. Мутагенна ефективність ^3H зростає в міру збільшення енергії трансмутації й залежить також від об'єму клітини, плодючності, форми зв'язку трансмутації з генетичним матеріалом, кількості ^3H , що потрапив в організм, часу між надходженням ^3H і заплідненням [3, 6, 12, 17, 31, 36, 37, 42, 48, 76, 80, 82].

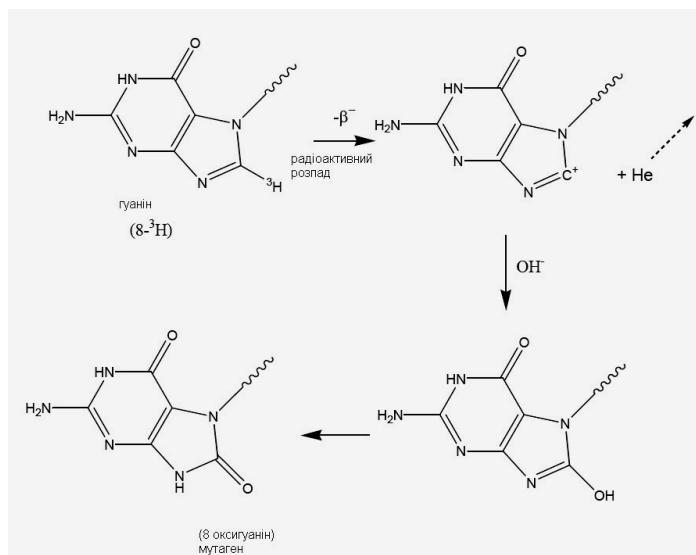


Рис. 1.2 – Вплив тритію на трансформацію пуринової основи нуклеотиду (компонента ДНК)

1.3 Джерела тритію у навколишньому середовищі

Накопичення тритію в природі обумовлено як природними, так і техногенними процесами. До початку ядерних випробовувань і робіт з радіонуклідами єдиним джерелом його утворення були природні реакції в атмосфері.

Проте з розвитком ядерних технологій, широким застосуванням люмінофорів тощо, надходження тритію у навколишнє середовище від техногенних джерел дедалі більше зростає.

Тритій утворюється під час багатьох ядерних реакцій. Історично склалося так, що перший синтез тритію відбувся за реакцією $D(d,n)^3H$, паралельно якій протікає реакція $D(d,n)^3He$. Бомбардування атомів деяких інших елементів (наприклад, бору, міді чи фтору) дейтерієм також призводить до утворення тритію. У циклотроні тритій легко можна отримати, бомбардуючи берилієву мішень дейтронами за реакцією [85, 88, 100, 124].



У 1935 році за допомогою камери Вільсона було показано, що зіткнення нейтронів із літієм призводить до ядерної реакції



Довжина пробігу новоутворених гелію та тритію у повітрі при атмосферному тиску дорівнює відповідно 20 та 65 мм. Ці ранні експерименти лягли в основу сучасного методу отримання тритію у промислових умовах використовуючи ядерні реактори [122]. У цих умовах тритій отримують опромінюючи частіше всього літій, збагачений ізотопом 6Li . Літій застосовується для корегування водно-хімічного режиму в теплоносії реакторів ВВЕР, що зумовлює вагомий внесок у частку тритію, утвореного в теплоносії [118]. Для промислового отримання тритію зазвичай застосовують сплав літію із магнієм чи алюмінієм [88, 124].

Описано процес виробництва тритію опроміненням фториду літію нейтронами у вакуумі при 450 °C [88, 124]. Тритій виділяється із газоподібних продуктів при пропусканні суміші крізь палладієву перегородку.

Тритій може бути отримано ізотопно чистим. Його легко зберігати сорбованим на пірофорному урані, з якого він виділяється при нагріванні до температури вище 400 °C.

Опромінені в реакторі зразки природного фториду літію виявилися хорошим джерелом для видобування невеликих кількостей тритію, що застосовуються у якості радіоізотопного індикатора. Для виділення тритію опромінений фторид літію нагрівають 15 хвилин при температурі 870 °С (температура плавлення LiF).

Однак, для більшості інших практичних цілей газоподібний тритій зазвичай постачають у скляних запаяних ампулах, котрі не потрібно розігрівати.

Тритій можна отримати виділенням та концентруванням при ізотопному очищенні важкої води, яка використовується в якості уповільнювача у важководних ядерних реакторах. Цим шляхом на установці в Греноблі (Франція) отримують $8,9 \times 10^{15}$ Бк на рік тритію чистотою 98 %. Канадська установка для видалення тритію, яка розрахована на переробку $350 \text{ кг} \times \text{рік}^{-1}$ D₂O важководних реакторів, дозволяє отримувати близько 10^{18} Бк тритію на рік чистотою не менше, ніж 99 % [88, 124].

Тритій утворюється в значній кількості при ядерних і особливо при термоядерних вибухах (як наземних, так і підземних) внаслідок реакцій ділення й синтезу. При вибухах, які базуються на ядерному поділі, утворюється $2,6 \times 10^{15}$ Бк $\times \text{Мт}^{-1}$ тритію, а на термоядерному синтезі – до $7,6 \times 10^{17}$ Бк $\times \text{Мт}^{-1}$ ^3H [108].

Ядерні випробування в середині минулого століття стали головним джерелом техногенного тритію: протягом 1954–1962 рр. в біосферу було інжектровано $(1-3) \times 10^{20}$ Бк тритію. Більша частина його до теперішнього часу розпалася, решта – $(2-5) \times 10^{19}$ Бк – головним чином, розчинена в океані.

Широке використання люмінофорів на основі сполук тритію до 1990 р. призвело до інжекції в біосферу близько $7,4 \times 10^{18}$ Бк [63]. Проте наукові досягнення в галузі виробництва альтернативних джерел люмінесценції в наступні два десятиліття зумовили поступове зникнення цього техногенного джерела тритію.

З припиненням (обмеженням) ядерних випробувань найвагомішим джерелом надходження тритію в навколишнє середовище стала атомна промисловість і ядерна енергетика, зокрема, ядерні реактори і заводи з регенерації ядерного палива. Унаслідок штатної експлуатації ядерно-промислових об'єктів у 1990 р. в навколишнє середовище надійшло близько 2×10^{16} Бк тритію і додатково близько 1×10^{15} Бк – внаслідок нештатних викидів. У 1993 р. загальну кількість тритію, інжектowanego в біосферу підприємствами ядерної промисловості, з урахуванням розпаду, оцінено в 4×10^{17} Бк [63, 94]. З реакторів і установок з перероблення відпрацьованого палива тритій виділяється або у вигляді тритійвмісного водню (НТ), або тритієвої води (НТО), що потрапляють в атмосферу, поверхневі і підземні води [96].

Таким чином, оцінений станом на 1990 р. вміст техногенного тритію в біосфері становив $5,3 \times 10^{19}$ Бк (близько 150 кг), що майже в 50 разів більше, ніж утвореного з природних джерел.

На території України знаходиться п'ять атомних станцій з 15 діючими блоками (3 блоки виведено з експлуатації, 2 блоки на Хмельницькій та Рівненській АЕС знаходяться у стадії введення в експлуатацію, два дослідницьких реакторів: ВВР-М (Інститут ядерних досліджень НАН України); ДР-100, одна критична збірка (Севастопольський інститут ядерної енергетики і промисловості), об'єкт «Укриття», шість міжобластних спецкомбінатів (МСК) із захоронення радіоактивних відходів, розміщених на ділянках з недостатньою гідрогеофільтраційною захищеністю підземних вод, п'ять гірничовидобувних комбінатів і два гідрометалургійних заводів з переробки урану, біля семи тисяч підприємств, які використовують радіоактивні речовини, радіоізотопні прилади та джерела іонізуючого випромінювання загальною кількістю біля 100 тис. одиниць. Розташування на території України найбільш небезпечних радіаційних об'єктів наведено на рис. 1.3.

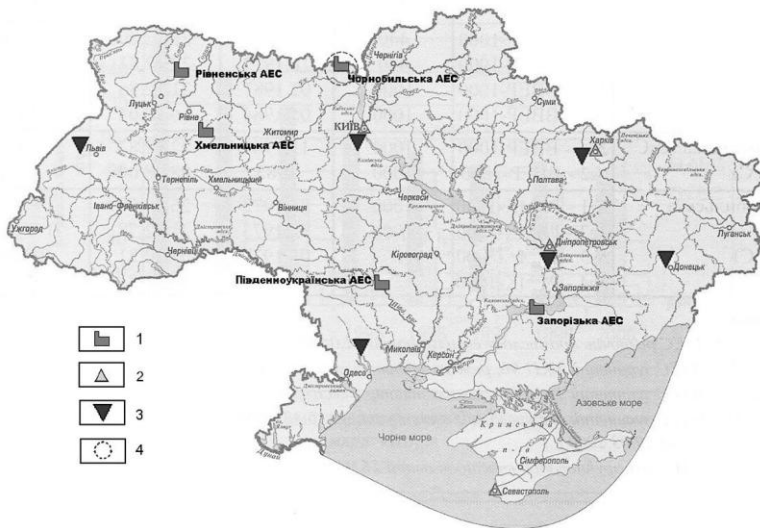


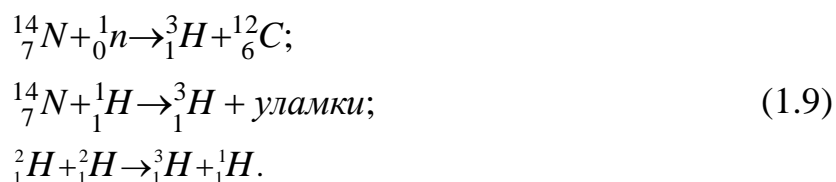
Рис. 1.3 – Розміщення радіаційно небезпечних об'єктів на території України: 1 – атомні електростанції; 2 – науково-технічні центри; 3 – міжобласні спецкомбінати із зберігання радіоактивних відходів; 4 – Чорнобильська зона відчуження

У випадку техногенних аварій на об'єктах ядерної енергетики об'єми викидів тритію в навколишнє середовище різко зростають. В 20-му столітті у світі повідомлялося про численні аварії, що супроводжувалися викидом тритію в навколишнє середовище. В Україні відбулася аварія глобального рівня на Чорнобильській АЕС (1986 р.) та дві техногенні аварії на міжобласних спеціалізованих комбінатах із зберігання радіоактивних відходів УкрДО «Радон» – Київському (1990 р.) та Харківському (1997 р.).

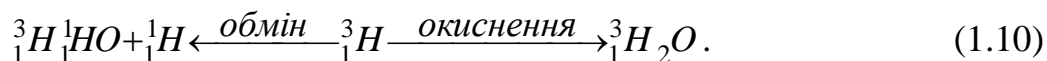
1.3.1. Природні джерела тритію

У природі тритій міститься в атмосфері та природній воді. У 1946 році У.Ф. Ліббі висловив припущення, що тритій безперервно утворюється внаслідок ядерних реакцій у атмосфері Землі. Вперше природний тритій було виявлено в атмосферному водні В. Фолтінгом та П. Хартеком [27]. Пізніше У.Ф. Ліббі з співробітниками показали, що він присутній і в дощовій воді. Це було всього за три роки до першого вибуху термоядерного пристрою на атолі Еніветок.

В атмосфері тритій знаходиться у вигляді НТО, молекулярного водню НТ і метану CH_3T . У верхніх шарах атмосфери тритій утворюється в результаті ядерних реакцій, які обумовлено зіштовхуванням з молекулами повітря швидких протонів, нейтронів і дейтронів, що входять до складу космічного випромінювання [101]:



Енергетичні атоми тритію (тритони), що утворюються при проходженні подібних реакцій, переходять до молекул води НТО в результаті реакцій радіаційного окиснення й ізотопного обміну



Затим тритій у вигляді дощової води (НТО, DTO, T₂O) випадає на поверхню Землі.

Для розрахунку середньої швидкості утворення тритію в атмосфері внаслідок космічного випромінювання застосовувалися спектри випаровування нейтронів та спектри швидких нейтронів [55, 88, 124]. Було встановлено, що вона складає 0,12 атомів тритію×см⁻²×сек.⁻¹. Швидкість утворення тритію внаслідок термоядерних реакцій, що відбуваються в зірках, становить 0,24 атомів тритію×см⁻²×сек.⁻¹. Швидкість утворення тритію в атмосфері Землі залежить від висоти: вона надзвичайно мала біля її поверхні, потім експоненційно зростає до максимуму на висоті біля 20 км і знову знижується в розрідженій атмосфері на значній висоті. В цілому близько 2/3 тритію утворюється в стратосфері, а 1/3 – в тропосфері.

У пробах води, відібраних до березня 1954 року, міститься тритій, який утворився, головним чином, під час реакцій у атмосфері під впливом космічного випромінювання. Із початком випробовувань термоядерної зброї у атмосферу було внесено значну кількість тритію. Його вміст у дощовій воді різко виріс: від 0,5–5 [22, 23] до 500 ТО*. Фактична радіоактивність 1 ТО складає 0,118 Бк×дм⁻³.

Природний тритій утворюється також у літосфері та гідросфері. У літосфері тритій утворюється при взаємодії нейтронів з ядрами легкого ізотопу літію, який входить до складу мінералів, за реакцією

* Тритієва одиниця (ТО) дорівнює відношенню одного атому тритію до 10¹⁸ атомів водню.



Вірогідно, що тритій утворюється і в багатьох металах, що містять аномально великі кількості ${}^3\text{He}$. Нейтрон, який бере участь у реакції, виникає при спонтанному поділі урану і в реакціях (α, n) у присутності природних α -випромінювачів [89].

У гідросфері тритій також утворюється за реакцією 1.11, але значно в меншій кількості, тому що в морській воді відбувається захват нейтронів ядрами легкого ізотопу водню. Загалом кількість тритію, що синтезується за реакцією 1.11 складає незначну частку від тритію, що утворюється в природі.

До інших джерел надходження природного тритію можна віднести сонячний вітер та метеорити.

За даними [41] до 1954 р. на Землі було приблизно 2 кг природного тритію, із яких ~ 10 г залишаються в атмосфері, 13 г знаходяться у підземних водах, а решта переходить до океану. За сучасними оцінками кількість космогенного тритію в гідросфері й атмосфері становить 3,0–3,5 кг, або $(1,11\text{--}1,30) \times 10^{18}$ Бк [121]. При цьому близько 90 % природного тритію знаходиться в гідросфері (головним чином у вигляді НТО), 10 % у стратосфері (НТО) і 0,1 % у тропосфері (з них 50 % у вигляді НТ і декілька процентів – у вигляді CH_3T).

1.3.2. Тритій у пунктах зберігання радіоактивних відходів України

В Україні знаходяться шість діючих міжобласних спецкомбінатів (МСК): Дніпропетровський, Львівський, Одеський, Харківський, Київський і Донецький [104]. Останній законтсервовано в 1965 році.

Київський ПЗРВ

Сховища радіоактивних відходів КДМСК розташовані в 2 км у північно-східному напрямку від центру с. Пирогів Харківського району м. Києва. КДМСК обслуговував густозаселений регіон, що включає в себе місто Київ, Вінницьку, Хмельницьку, Черкаську, Чернігівську та Житомирську області. Близько 55 % усіх РАВ, що надходили до сховищ КДМСК, йшли від установ

та організацій міста Києва. Основна кількість тритію надійшла з Інституту ядерних досліджень НАН України у вигляді відходів, утворених під час роботи дослідного реактору, а також у вигляді побічних продуктів при виробництві тритієвих мішеней.

У відповідності з номенклатурою виробництва радіоактивних ізотопів у період 1960–80 років тритій надходив на захоронення у вигляді:

- тритієвої води з питомою активністю $1,85 \times 10^9 - 1,85 \times 10^{10}$ Бк \times см $^{-3}$;
- твердого літій-алюмінієвого гідриду с питомою активністю $9,62 \times 10^{10} - 4,81 \times 10^{11}$ Бк \times г $^{-1}$;
- газоподібного тритію з вмістом основної речовини до 99 %.

Станом на 01.01.2006 у сховищах твердих радіоактивних відходів Київського ДМСК було накопичено $4,57 \times 10^{15}$ Бк тритію, що становило 85 % від загальної активності РАВ (табл. 1.4).

ТРВ захоронувались у сховищах заглибленого типу, побудованих за проектом ТП-4891, який розроблено Державним Союзним Проектним інститутом ДКАЕ СРСР. Сховища – це прямокутні ємності зі стінками та днищем з монолітного залізобетону. Розміри ємностей 10 \times 15 \times 3 м. Товщина стінок – 250 мм, днища – 200 мм, перекриття – 300 мм. Кожна ємність розділена на дві секції поздовжньою залізобетонною перегородкою. Корисний об'єм кожного сховища становить 400 м 3 , всього захоронено близько 1 000 м 3 відходів.

Унаслідок розгерметизації, а також конденсації з атмосферного повітря у сховищах № 5, 6, 7 ТРВ міститься вода, збагачена тритієм. Питома активність тритію в пробах води становить $(4-6) \times 10^8$ Бк \times дм $^{-3}$. У 1997 році над сховищами споруджено металеве захисне накриття для припинення прямого проникнення опадів до тіла захоронення, а також пробурено низку додаткових спостережних свердловин.

На Київському спецкомбінаті знаходяться шість сховищ твердих радіоактивних відходів, п'ять сховищ рідких радіоактивних відходів, шість сховищ відпрацьованих джерел іонізуючого випромінювання.

Радіонуклідний склад твердих радіоактивних відходів у сховищах згідно журнального обліку ПЗРВ КДМСК станом на 01.01.2006, ТБк [97]

Радіонуклід	Період напіврозпаду, років	Сховище № 5	Сховище № 6	Сховище № 7	Разом
^3H	12,33	591,6	607,6	3369	4568,2
^{60}Co	5,272	0,374	5,49	389,7	395,564
^{63}Ni	100,1		0,705		0,705
^{90}Sr	29,2	33,2	12,0	122,6	167,8
^{137}Cs	30,17	141,0	6,367	62,5	209,867
^{147}Pm	2,623		0,027		0,027
^{226}Ra	1600	1,031	0,074	4,69	5,795
^{239}Pu	$2,41 \times 10^4$	1,298	0,559	23,73	25,587

Три сховища РАВ (№ 8, 9, 10) місткістю 200 м^3 кожне заповнені, законсервовані і обваловані в 1974–1975 роках. Сумарна активність радіонуклідів в цих сховищах ТРВ на момент консервації становила $1,15 \times 10^{14}$ Бк.

Низькоактивні відходи в цих сховищах складаються з $7,77 \times 10^{12}$ Бк короткоіснуючих і $9,5 \times 10^{12}$ Бк довгоіснуючих нуклідів. Середньоактивні відходи складаються з $1,95 \times 10^{13}$ Бк довгоіснуючих ізотопів і $7,8 \times 10^{13}$ Бк тритію.

Сумарна активність в аварійних (розгерметизованих) сховищах № 5, 6, 7 становить $2,6 \times 10^{15}$, $1,85 \times 10^{15}$ і $5,2 \times 10^{14}$ Бк відповідно. Група низькоактивних відходів цих сховищ складається з (%): ^{137}Cs – 45, ^{239}Pu – 25, ^{241}Am – 5, ^{60}Co – 10, ^{192}Ir – 5, ^{170}Tm , ^{90}Sr та ін. Середньоактивні відходи складаються з (%): ^{192}Ir – 70, ^{60}Co – 20, ^{226}Ra – 10 та ін. У шести сховищах відпрацьованих ДІВ знаходиться близько 34 кг-екв. Ра.

Факт радіаційної аварії на Київському сховищі радіоактивних відходів відмічено в акті міжвідомчої комісії від 11 жовтня 1995 року. Вперше концентрації тритію, що перевищують фонові, у поверхневих та підземних водах

околиць КДМСК (в районі села Пирогово) було зафіксовано при роботі еколого-геологічної партії об'єднання „Північукргеологія” у 1990 році. Наступні роботи підтвердили та деталізували зони підвищеної концентрації тритію, причому аналіз даних свідчив, що забруднення об'єктів навколишнього природного середовища тритієм почалося до 1987 року [95, 107].

Таблиця 1.5

Оцінка сучасних джерел тритію в Україні

Джерело	Стан	Період (рік)	Обсяг, Бк	На 01.01.2011
АЕС	Згенеровано	1978-2010	$2,6 \times 10^{17}$	$1,3 \times 10^{17}$
	Емісія	1978-2010	$2,3 \times 10^{16}$	$1,1 \times 10^{16}$
4 блок ЧАЕС	Згенеровано	1986	$2,0 \times 10^{15}$	$5,0 \times 10^{14}$
	Викинуто	1986	$1,0 \times 10^{14}$	$2,5 \times 10^{13}$
ВЯП ВВЕР	Зберігається	2008	$1,6 \times 10^{15}$	$1,4 \times 10^{15}$
Сховища	Зберігається	2006	$5,0 \times 10^{15}$	$3,8 \times 10^{15}$
РАВ УкрДО «Радон»	Емісія з аварійних сховищ	Оцінка на 2010 р.		$3,0 \times 10^{13}$
Разом	Зберігається (без урахування згенерованого АЕС)			$5,7 \times 10^{15}$
	Емітовано в навколишнє середовище			$1,1 \times 10^{16}$

Було зроблено висновок про втрату захисних властивостей інженерними спорудами КДМСК, а саме сховищами ТРВ №5, 6, 7, що призвело до надходження тритію у навколишнє середовище і про відповідність ситуації статусу радіаційної аварії згідно НРБУ-97 п. 7.1. А оскільки фронт забрудненої води із концентрацією в $0,3 \text{ ДК}_B^{\text{ingest}}$ не виходить за межі проммайданчику, радіаційна аварія знаходиться на ранній стадії і класифікується як промислова (згідно пункту 7.8 НРБУ-97). Встановлено, що можливе надходження по харчовим ланцюгам з місцевою сільськогосподарською продукцією не пере-

вищить $1,5 \times 10^5$ Бк \times рік $^{-1}$, що менше нормативу $ДК_B^{ingest}$, який становить $8,0 \times 10^6$ Бк \times рік $^{-1}$. За результатами вмісту в кільцях дерев, відібраних в околицях ПЗРВ, ретроспективним аналізом було встановлено, що емісія тритію із сховищ № 5, 6, 7 почалася раніше за 1987 рік. Було висунуто припущення, що фронт забрудненої тритієм води від сховищ до зони розгрузки у долині р. Віта буде досягнуто через 17 років [104, 105, 114].

Загалом, наразі в Україні у сховищах АЕС, УкрДО «Радон» та об'єкті «Укриття» зберігається близько 6 ПБк тритію та майже вдвічі більше емітовано в навколишнє середовище протягом кампанії ядерних реакторів у 1978–2010 рр. (табл. 1.5).

1.3.3. Природно-техногенний баланс тритію у біосфері

Можна дійти висновку, що основними сучасними джерелами тритію (табл. 1.6) в біосфері є ядерні випробування в середині минулого століття та ядерна енергетика (рис. 1.4). У 1953 р. кількість тритію, інжектowanego в біосферу внаслідок ядерних випробувань зрівнялася з його природним вмістом у біосфері і протягом наступного десятиліття зросла більш як у 100 разів.

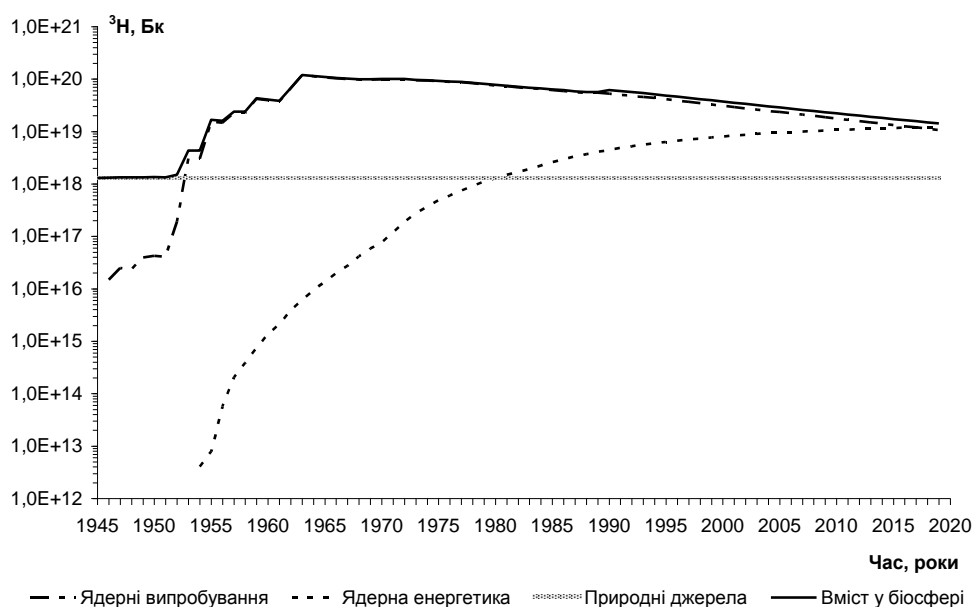


Рис. 1.4 – Динаміка вмісту тритію в біосфері з природних та техногенних джерел (з урахуванням радіоактивного розпаду).

Джерела надходження тритію у біосферу

Джерело	Обсяг, Бк		
	01.01.1991	01.01.2011	01.01.2021
Природні [63]:			
– постійно підтримуваний рівень, Бк	$1,3 \times 10^{18}$	$1,3 \times 10^{18}$	$1,3 \times 10^{18}$
– щорічне утворення, Бк	$6,2 \times 10^{16}$	$6,2 \times 10^{16}$	$6,2 \times 10^{16}$
Ядерні випробування 1954–1962 рр., Бк	$5,2 \times 10^{19}$ [63]	$1,6 \times 10^{19}$	$9,1 \times 10^{18}$
Виробництво люмінофорів, Бк	$7,4 \times 10^{18}$ [63]	$2,3 \times 10^{18}$	$1,3 \times 10^{18}$
Підприємства ядерного паливного циклу			
Генерування у ядерних реакторах, Бк	$4,2 \times 10^{18}$	$9,6 \times 10^{18}$	$1,1 \times 10^{19}$
Емісія в навколишнє середовище, Бк, в т.ч.:	$4,0 \times 10^{17}$ [63]	$4,6 \times 10^{18}$	$5,2 \times 10^{18}$
– з ядерних реакторів протягом кампанії, Бк		$1,3 \times 10^{18}$	$1,5 \times 10^{18}$
– зі заводів з перероблення ВЯП, Бк		$3,2 \times 10^{18}$	$3,8 \times 10^{18}$
Разом у біосфері, Бк	$6,5 \times 10^{19}$	$2,9 \times 10^{19}$	$2,3 \times 10^{19}$
Співвідношення ^3H з техногенних та природних джерел, разів	50,0	22,5	17,5
Внесок ядерного паливного циклу, %	6,5	32,9	48,5
Термоядерний реактор (на 1 ГВт потужності):			
– генерування, Бк			$(1-9) \times 10^{18}$
– емісія, Бк			$(1-3) \times 10^{14}$

З 1964 р. спостерігається поступове зниження вмісту тритію у біосфері унаслідок обмеження ядерних випробувань та фізичного розпаду тритію. Водночас зростала кількість тритію, згенерованого ядерними реакторами

АЕС, яка досягла природного рівня у 1980–1981 рр. Вплив ядерної енергетики на фоні розпаду «бомбового» тритію спостерігається на рубежі 1990-х, коли співвідношення тритію з техногенних і природних джерел у біосфері вдвічі зменшилося порівняно з 1964 р. і становило 50 разів (табл. 1.6). Внесок ядерного паливного циклу у вміст тритію в біосфері становив на той час лише 6,5 %.

Незважаючи на загальне зниження вмісту тритію в біосфері, внесок ядерного паливного циклу у формування його біосферного балансу зростає і на початок 2011 р. становив 33 %. Сучасний вміст тритію в біосфері у 22,5 рази перевищує природний рівень. З введенням в експлуатацію ядерних реакторів, що будуються, до 2020 р. кількість «бомбового» тритію зрівняється з «реакторним», який в подальшому відіграватиме провідну роль у біосферному балансі. Реалізація проекту ІТЕР – міжнародного термоядерного реактора, може внести істотні корективи у прогнозування природно-техногенного балансу тритію в біосфері.

Відповідно до проблеми поширення тритію в навколишньому середовищі, а саме в підземних та поверхневих водах, постає задача в розробці простих, доступних методів іммобілізації тритію.

Розділ 2

Природні мінерали, накопичувачі тритію

Задля вирішення поставлених наукових задач, щодо проблеми міграції тритію та його акумуляції, для забезпечення безпечних концентрацій у воді було проведено низку експериментів. У дослідженнях використано глинисті мінерали, які вирізняються з поміж інших здатністю до поглинання та утримування важких ізотопів водню. Це відбувається за рахунок шаруватої будови, наявності в складі філосилікатів ОН-груп, та великих базальних поверхонь.

Було встановлено, що ізотопи водню (дейтерій, тритій) можуть заміщати протони в структурних ОН-групах деяких філосилікатів в умовах нормального тиску (100,0 КПа) і температури (293 К) [39, 49, 68, 111, 113]. У літературі є деякі дані про можливість стабільного водневого обміну ізотопів водню у водно-глинистих системах за природних умов. Показано [58, 70], що за рахунок властивості до водопоглинення та наявності міжшарової води сприяє ізотопному обміну з водяною парою. Визначено [62] ступінь водневого обміну ізотопів між глинистим мінералом та водою при високій температурі (100–350 °С); це вказує, що процеси, можливі при низьких температурах до 100 °С, стають більш інтенсивним з підвищенням температури. Незважаючи на те, що експерименти проводилися в герметично закритих системах, автори виявили дейтерій–протонний (D/H) обмін між гідроксильною групою мінералу і водою, та виявили, що в значній мірі цьому процесу сприяє наявність міжшарової води, хоча обмінний рівень був відносно низьким [7]. Є твердження, що ізотопний обмін в деяких каолінітах відбувався при температурі нижче 85 °С [46]. Заявлено, що глини стійкі до пост-формаційного ізотопного обміну при температурах земної поверхні за відсутності хімічних або мінералогічних реакцій [73]. Показано, що при більш високих температурах (100 °С) невеликі кількості водневого обміну в водно-глинистих системах відбувалися за лабораторної шкали часу. Виявлено можливість водневого обміну з

міжшаровою водою галлуазіту при кімнатній температурі [45, 47]. Таким чином, наявні дані про можливість до обміну стабільних ізотопів водню в системі «глинистий мінерал – вода» припускають принципову здатність важкого ізотопу замінити протій в гідроксильній групі в умовах нормального тиску (100,0 КПа) і температури (293 К). Крім того, відмінність у фізичних властивостях тритію та дейтерію впливають на процес ізотопного обміну між глинистими мінералами і водою.

Досліджено процеси взаємодії водної форми тритію з глинистими породами, коли тритійована вода просочується через зону аерації профілів ґрунтів. Ці дослідження в основному зосереджені на вимірюванні коефіцієнтів дифузії НТО, пористості, адсорбції, гідравлічної провідності та інших характеристик міграції [1, 10, 11, 29, 83].

З'ясування закономірностей і механізму входження тритію в структуру глинистих мінералів має велике значення для вирішення проблеми міграції цього радіонукліду в навколишньому середовищі, оскільки саме ізотопно-водневий обмін в позиціях структурних ОН-груп забезпечує найбільш міцну фіксацію тритію. Аналіз потенційних властивостей шаруватих силікатів до накопичення та утримання тритію показав, що головну роль у цьому процесі відіграють структурні та структурно-хімічні особливості мінералів [50]. Інтенсивність та швидкість ізотопного обміну в системі «мінерал – вода» визначаються досяжністю реакційних поверхонь мінеральних частинок для молекул НТО, швидкістю обміну на межі розділу цих фаз та швидкістю дифузії тритію в різних частинах системи: порах, адсорбованому шарі, міжшаровій чи цеолітній воді, кристалічній структурі.

2.1. Шаруваті силікати структурного типу 1:1

Каолініт $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$. Каолініт – глинистий мінерал з групи водних силікатів алюмінію. Хімічний склад: $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$; містить 39,5 % Al_2O_3 , 46,5 % SiO_2 і 14 % H_2O .

Каолініт є шаруватим силікатом структурного типу 1:1, складається з двох сіток: тетраедричної кремній-кисневої та октаедричної алюмо-кисневої, в якій значна частина атомів кисню заміщена гідроксильними групами (OH^-) таким чином найближче оточення іонів алюмінію складається з чотирьох OH -груп та двох іонів кисню, які є спільними для обох сіток кожного шару (рис 2.1). Базальні поверхні ґратки загалом електрично нейтральні – заряд шару майже дорівнює нулю внаслідок відсутності ізоморфних заміщень.

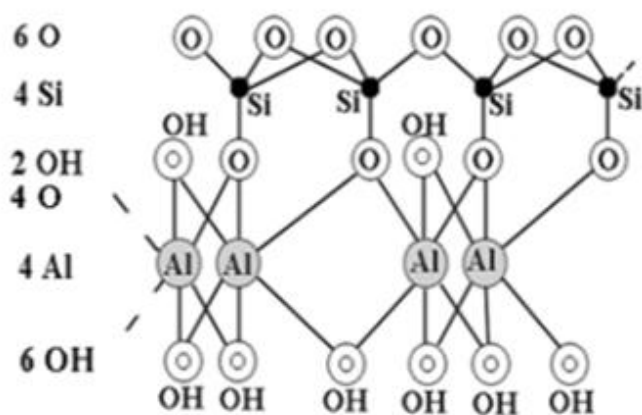


Рис. 2.1 – Схема кристалічної ґратки каолініту

Суміжні шари в такому мінералі розміщуються один відносно другого таким чином, що гідроксильні групи октаедричної сітки одного шару дотикаються до кисневих атомів тетраедричної сітки суміжного шару і між ними виникають водневі зв'язки, які перешкоджають розбухання пакету кристалічної ґратки. Внаслідок цього молекули води та обмінні катіони не можуть проникати в міжпакетний простір, тому каолініт має невелику ємність обміну ($3 \times 10^{-3} - 15 \times 10^{-3}$ моль $\times 100 \text{ г}^{-1}$).

У структурі каолініту відсутні молекули води. У мінералах типу каолініту суцільні сітки OH -груп локалізовано в структурних пакетах таким чином, що на гранях кристалітів саме вони можуть примикати до водної фази, утворюючи своєрідні адсорбційні центри. Тому в даному мінералі виникають сприятливі умови для подальшої взаємодії з тритійованою водою.

Основні фізико-хімічні властивості мінералу наведено в табл. 2.1.

Основні фізико-хімічні властивості каолініту

Каолініт – $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$	
Типові домішки	Fe, Mg, Na, K, Ti, Ca, H ₂ O
Молекулярна маса	258,16
Походження назви	По місцю знаходження
ІМА статус	Затверджено 1980
Класифікація	
Strunz (8-ме видання)	8/H.25-10
Dana (7-ме видання)	71.1.1.2
Hey's CIM Ref.	15.8
Фізичні властивості	
Колір мінералу	Білий, кремовий, блідо-жовтий, також заплямований різними відтінками коричневих тонів
Колір риси	Біла, або з легким відтінком, більш блідим ніж вихідний зразок
Прозорість	Напівпрозорий, непрозорий
Блиск	Восковий, перламутровий, тусклий, матовий
Спайність	Майже досконала по {001}.
Твердість (Шкала Мооса)	2–2,5
Злам	Близький до ракового
Щільність (вимірена)	2,6
Щільність (розрахована)	2,63 г×см ⁻³
Радіоктавність (GRapi)	0
Кристалографічні властивості	
Точкова група	1 - пінакоїдальний
Сингонія	триклінна

Параметри комірок	$a = 5,13\text{\AA}$, $b = 8,89\text{\AA}$, $c = 7,25\text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 104,5^\circ$, $\gamma = 89,8^\circ$
Співвідношення	$a:b:c = 0,577 : 1 : 0,816$
Число формульних одиниць (Z)	1
Об'єм елементарної комірки	$320,11\text{ \AA}^3$ (розрахована за параметрами елементарної комірки)

Для каолініту та інших глинистих мінералів був проведений дериватографічний аналіз. Роботи на дериватографі виконувалися відповідно до прийнятої для даних досліджень методики [53]. Термограми знімали при лінійній швидкості нагрівання $10\text{ }^\circ\text{C/хв}$ в діапазоні температур $20\text{--}1030\text{ }^\circ\text{C}$ у повітряному середовищі. Маса наважки складала 400 мг . У якості еталону використовували прожарений оксид алюмінію ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Зразок і еталон розміщували у відкритих корундових тиглях із стандартного набору до приладу. Прилад попередньо градували по температурі та питомій теплоті фазових перетворень у зразках еталонних стандартів: KNO_3 , Zn , $\alpha\text{-SiO}_2$, Al , BaCO_3 і SrCO_3 , що характеризуються фазовими перетвореннями у всьому досліджуваному діапазоні температур. При перевірці вагової частини приладу використовувались стандарти: $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ і CaCO_3 . Усі виміри при градуванні приладу і в ході експерименту проводились в ідентичних умовах.

Слід відзначити, що у всіх досліджених глинистих мінералах після закінчення експериментів і декантації залишкової тритійованої води залишається певна кількість водного розчину у поровому просторі та в адсорбованому стані на дисперсних мінеральних частинках. Ця вільна волога видаляється першою при прогріванні мінеральної маси до $100\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ і до її видалення подальше підняття температури неможливе за фізичними законами.

З метою виключення впливу вільно мігруючої води на визначення особливостей знаходження водню в структурі глинистих мінералів, для дослі-

дження в дериватографі використовувалися мінеральні речовини, що знаходяться у повітряно-сухому стані.

У каолініті наявність поверхнево-адсорбованої води залежить від ступеня диспергованості мінеральної маси і, як правило, у повітряно-сухому стані складає не більше 1,5–2 %. Більша частина води відповідно до його структури, міститься у формі конституційних ОН-іонів (рис. 2.2).

Руйнування структури каолініту з виділенням конституційних ОН-іонів відбувається в діапазоні температур 400–600 °С [92], що супроводжується широким ендотермічним піком на диференційних кривих прогрівання. Остаточна втрата конституційної води досягається прогріванням мінералу до температури 800 °С.

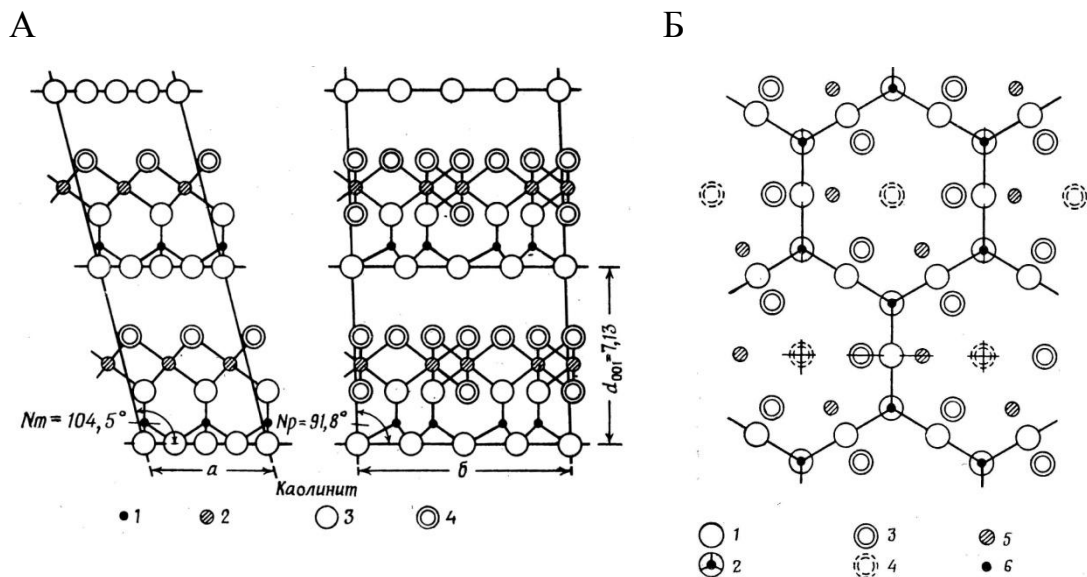


Рис. 2.2 – Структура каолініту. А. – упаковка послідовних шарів в проєкціях 100 (а) та 010 (б); 1 – атоми кремнію, 2 – атоми алюмінію, 3- атоми кисню, 4 – іони гідроксилу.

Б – сітка гексагональних кілець в проєкції 001; 1 – атоми кисню в площині кілець, 2 – атоми кисню на висоті 2,19Å, 3 – іони (ОН) на висоті 4,31Å, 4 – іони (ОН) на висоті 2,19Å 5 – атоми алюмінію на висоті 3,25Å, 6 – атоми алюмінію на висоті 0,6Å [92].

Відносно велика кількість гідроксильних груп в каолініті, ідеалізована структурна формула якого має вигляд $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, дозволяє очікувати суттєвий ефект ізотопно-водневого обміну між тритійованою водою і мінеральною фазою за рахунок заміщення структурних OH-груп мінералу на OT-групи водної фази. Разом з тим, слід відзначити, що така можливість залежить від інтенсивності процесів протон-третонного обміну внаслідок переміщення надлишкових протонів по гексагональним кільцям в структурі каолініту.

2.2. Шаруваті силікати структурного типу 2:1

В даній роботі розглянуто два глинисті мінерали структурного типу (2:1) – монтморилоніт та сапоніт.

Монтморилоніт - $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ – поширений глинистий мінерал з групи смектитів підкласу шаруватих силікатів. Хімічний склад непостійний, залежить від вмісту води. За даними аналізів встановлено такі коливання (у %): SiO_2 – 48–56, Al_2O_3 – 11–22, Fe_2O_3 – 5 і більше, MgO – 4–9, CaO – 0,8–3,5 і більше, H_2O – 12–24. Крім того, іноді присутні K_2O , Na_2O та ін.

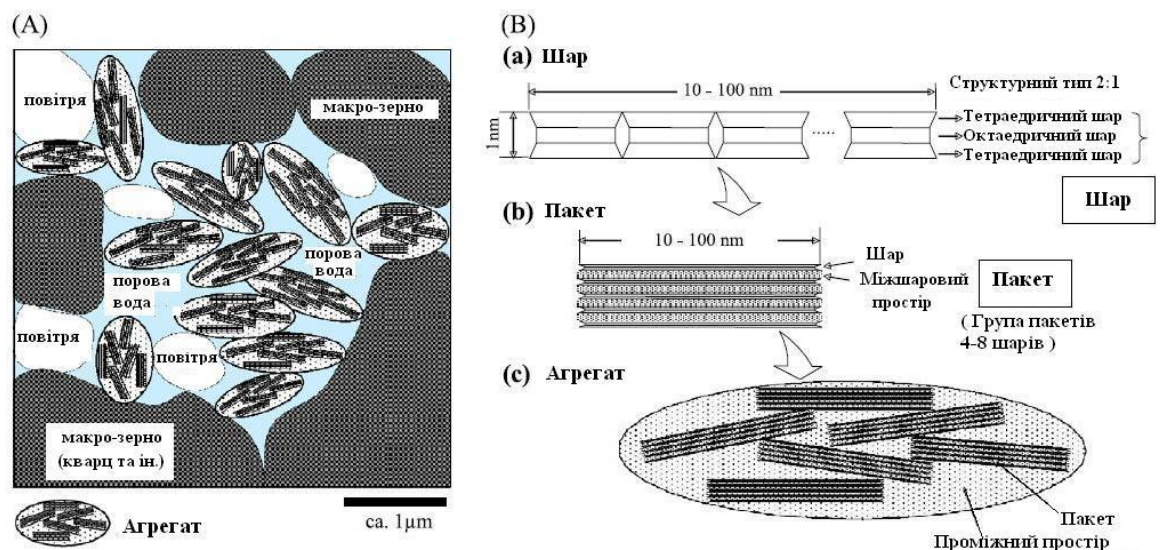


Рис. 2.3 – Структура бентонітових глин. (А) Мегаструктура. (В) Мікροструктура.

Монтморилоніт відноситься до шаруватих силікатів структурного типу 2:1, тобто між двома гексагональними сітками алюміній-кремній-кисневих тетраедрів розташована одна октаедрична алюміній-киснево-гідроксильна сітка (рис. 2.3). У такому центральному шарі з кожних трьох октаедрів лише два заселені трьохвалентними катіонами (Al^{3+} , Fe^{3+}), які впорядковано чергуються з вакантними октаедрами. Верхні та нижні поверхні елементарних пакетів монтморилоніту вкриті атомами кисню, тому зв'язок між пакетами слабкий, де діють лише Ван-дер-Ваальсові міжмолекулярні сили.

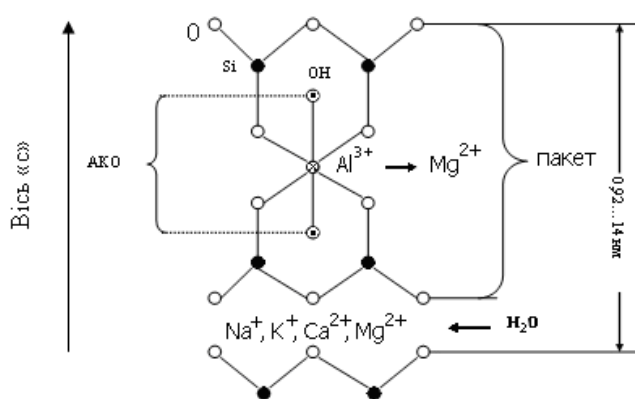


Рис. 2.4 – Структура ідеалізованого монтморилоніту: АКО – алюмо-кисневий октаедр

Між пакетами знаходяться молекули води та обмінні катіони, які власне і визначають особливості мінералів групи монтморилоніту [98]. Важливою особливістю кристалічної ґратки монтморилоніту є заміщення 1/6 частини атомів алюмінію в октаедричній сітці на атоми магнію, а також частини атомів кремнію на атоми алюмінію в тетраедричній сітці. Унаслідок цього в ґратці виникає надлишковий від'ємний заряд, компенсація якого забезпечується протонним обміном чи адсорбуванням з міжшарового простору мінералу обмінних катіонів (частіше це Ca^{2+} або Na^{+} , рідше K^{+} або Mg^{2+}). Присутність таких катіонів в міжшаровому просторі не повністю компенсує надлишковий від'ємний заряд кристалічної ґратки, оскільки від'ємний потенціал октаедричної сітки значною мірою екранується наріжними тетраедричними сітками. Таким чином, плоскі грані, тобто базальні поверхні частинок монтморилоніту, зберігають від'ємний заряд, чим забезпечується обмінний потенціал час-

тинок мінералу. Основні фізико-хімічні властивості мінералу наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Основні фізико-хімічні властивості монтморилоніту

Монтморилоніт – $(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Типові домішки	Fe, K
Молекулярна вага	549,07
Походження назви	За першопочатковим місцем знаходження, поблизу г. Монморійон, Пуату-Шаранта, Франція (Montmorillon, Vienne, Poitou-Charentes, France).
ІМА статус	Дійсний, описаний вперше до 1959 (до ІМА)
Рік відкриття	1847
Класифікація	
Strunz (8-ме видання)	8/H.19-20
Dana (8-ме видання)	71.3.1a.2
Hey's CIM Ref.	16.7.9
Фізичні властивості	
Колір мінералу	Білий, білий з сіруватим відтінком, блідо-рожевий, жовтий, червоний, зелений
Прозорість	Напівпрозорий
Блиск	Тьмянй, матовий
Спайність	Досить досконала {001}
Твердість (шкала Мооса)	1–2
Щільність	2–3 г×см ⁻³
Радіоактивність (GRapі)	0
Кристалографічні властивості	

Точкова група	2/m – моноклінно-призматична
Просторова група	B2/m (B1 1 2/m) [C2/m] {C1 2/m 1}
Сингонія	Моноклінна
Параметри комірки	$a = 5,17\text{\AA}$, $b = 8,94\text{\AA}$, $c = 9,95\text{\AA}$ $\beta = 99,54^\circ$
Співвідношення	$a:b:c = 0,578 : 1 : 1,113$
Кількість формульних одиниць (Z)	1
Об'єм елементарної комірки	$453,53\text{ \AA}^3$ (розраховано за параметрами елементарної комірки)

Сапоніт $(\text{Ca}_5, \text{Na})_3(\text{Mg}, \text{Fe})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – є природним сорбентом з високими адсорбційними, іонообмінними, каталітичними та фільтраційними властивостями. Мінерал відноситься до групи триоктаедричних магнезійних смектитів з відносно великими кристалічними ґратками, в якому Al^{3+} в октаедричному шарі майже повністю заміщений на Mg^{2+} , а Si^{4+} у кремній-кисневих тетраедрах частково заміщений на Al^{3+} .

Сапонітові глини у природному заляганні представлені аргілітоподібною строкатою корою вивітрювання туфів, основного складу Берестовецької свити венду. Їх запаси у Варварівському родовищі, відкритому в Україні в Хмельницькій області, становлять понад 34 млн. тонн, в т.ч. балансових запасів на Варварівській і Ташківській ділянках згідно протоколу № 916 від 13.12.2004 р. Державної комісії України по запасах корисних копалин затверджено у кількості 22664 тис. тонн. Це родовище є найбільшим з найбільш розвіданих, вивчених і перспективних для промислової розробки родовищ сапоніту в світі [125].

Кристалічна структура сапоніту є типовою для шарових силікатів зі структурним мотивом 2:1 (рис. 2.4.). В макромолекулярних пакетах таких мінералів між двома гексагональними сітками алюміній – кремній-кисневих тетраедрів розташована одна октаедрична магній – киснево-гідроксильна сітка

[120]. Верхні та нижні поверхні елементарних пакетів сапоніту вкриті атомами кисню, тому зв'язок пакетів слабкий, де діють Ван-дер-Ваальсові міжмолекулярні сили.

Основні фізико-хімічні властивості мінералу та загальний склад сапоніту наведені в таблицях 2.3 та 2.4.

Таблиця 2.3

Загальний хімічний склад варварівського сапоніту [125]

Оксиди та їх вміст, % (середній)										
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	Mn ₂ O ₇	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Волога
44,5	1,3	12,9	10,15	2,9	9,7	0,21	2,4	1,45	1,31	8,46

Таблиця 2.4

Основні фізико-хімічні властивості сапоніту

Сапоніт	
Типові домішки	Ti, Mn, Ni, K, P
Молекулярна вага	480,19
Походження назви	Від латинського, <i>sapo</i> – «мило», від того, що мильний на дотик
ІМА статус	Дійсний, описаний вперше до 1959 (до ІМА)
Рік відкриття	1840
Класифікація	
Strunz (8-ме видання)	8/H.20-20
Dana (8-ме видання)	71.3.1b.2
Hey's CIM Ref.	16.7.7
Фізичні властивості	
Колір мінералу	Білий, сіро-зелений, з блакитним відтінком, жовтий
Блиск	Жирний, тьм'яний

Твердість (шкала Мооса)	1,5–2
Щільність (виміряна)	2,3
Радіоактивність (GRapi)	0
Ступінь колоїдності	11,7–12,2 %
Розбухання	5,6 %
Показник пластичності	28,4 %
Швидкість капілярного просочування	0,08 см×с ⁻¹
pH	7,6
Наявність зв'язаної води	25,9 %
Питома вага	2,70–3,15 г×см ⁻³
Насипна вага	0,96 г×см ⁻³
Кристалографічні властивості	
Сингонія	Моноклінна
Параметри комірки	a = 5,3Å, b = 9,14Å, c = 16,9Å β = 97°
Співвідношення	a:b:c = 0,58 : 1 : 1,849
Об'єм елементарної комірки	812,57 Å ³ (розраховано за параметрами елементарної комірки)

Для силікатів структурного типу 2:1 – монтморилоніту та сапоніту, було проведено дереватографічні дослідження.

При нагріванні монтморилоніту більша частина міжшарової води виділяється в інтервалі від 100 до 200 °С з ендотермічним піком при температурі 140 °С (рис. 2.5 А).

Деяка її кількість зберігається до температури 300 °С. Загалом із повітряно-сухого монтморилоніту на цій стадії видаляється волога, що складає до 13,5 % маси мінералу.

Подальше прогрівання призводить до руйнування структури монтморилоніту із повільним виділенням конституційної води (ОН), що фіксується двома ендотермічними піками при 512 °С і 710 °С. На цій стадії мінерал втрачає ще близько 4,5 % своєї маси. Базальна міжшарова відстань зменшується приблизно до 9,8 Å і відбувається зміна параметрів a і b кристалічної ґратки [24].

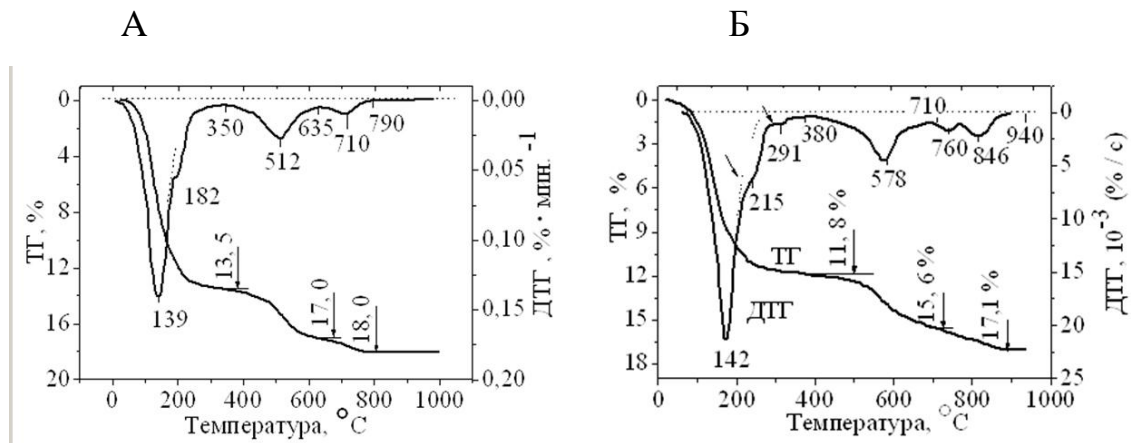


Рис. 2.5 – Результати DT та DTG аналізів для мінералів структурного типу 1:2: монтморилоніту (А) і сапоніту (Б)

Дегідратація сапоніту протікає в декілька стадій (рис. 2.5 Б). Порова та поверхнево – адсорбована вода видаляється при нагріванні до 100–110 °С. В температурному інтервалі 110–300 °С із мінералу екстрагується міжшарова вода з ендотермічним піком при температурі 140–142 °С. На цій стадії мінерал втрачає біля 12 % своєї маси. Далі починається процес дегідроксолації з ендотермічними піками при 578 °С, 760 °С і 846 °С. Процес аналогічний тому, що спостерігається при прогріванні монтморилоніту, але з деякими відмінностями, що пов'язані із особливостями структурної будови сапоніту. При цьому мінерал втрачає ще біля 5 % своєї маси. При 578 °С базальна міжшарова відстань у сапоніті зменшується до 9,7 Å [57]. Подальша усадка структури відбувається при прогріванні до температур вище 750 °С, коли міжшарова відстань зменшується до 9,5 Å.

2.3. Силікати зі стрічково-канальною структурою

З досліджених мінералів до даного структурного типу розглянуто відносяться палигорськіт та сепіоліт. **Палигорськіт** $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – глинистий мінерал, водний алюмосилікат магнію стрічково-шаруватої структури з підгрупи палигорськіту. Довгий час його відносили до групи смектитів. Кристалічна структура відноситься до проміжного типу між стрічковими і шаруватими силікатами.

Глинисті мінерали із стрічково-канальною структурою групи палигорськіту є потенційним поглиначем тритію. В основі їх структури лежать спарені кремній-кисневі ланцюжки піроксенового типу. Кремній-кисневі тетраедри поєднуються в стрічки катіонами Mg^{2+} , Al^{3+} , які доповнюються до октаедричної координації зв'язаними з ними гідроксильними групами (рис. 2.6). Товщина таких стрічок в палигорськіті становить 0,92–0,94 нм, а ширина – близько 1,2 нм. Наріжними вершинами бокових октаедрів цих стрічок є молекули координаційно зв'язаної води. Стрічки з'єднуються між собою вздовж вісі „с” спільними атомами кисню таким чином, що утворюють так звану квінаксну («шахову») структуру.

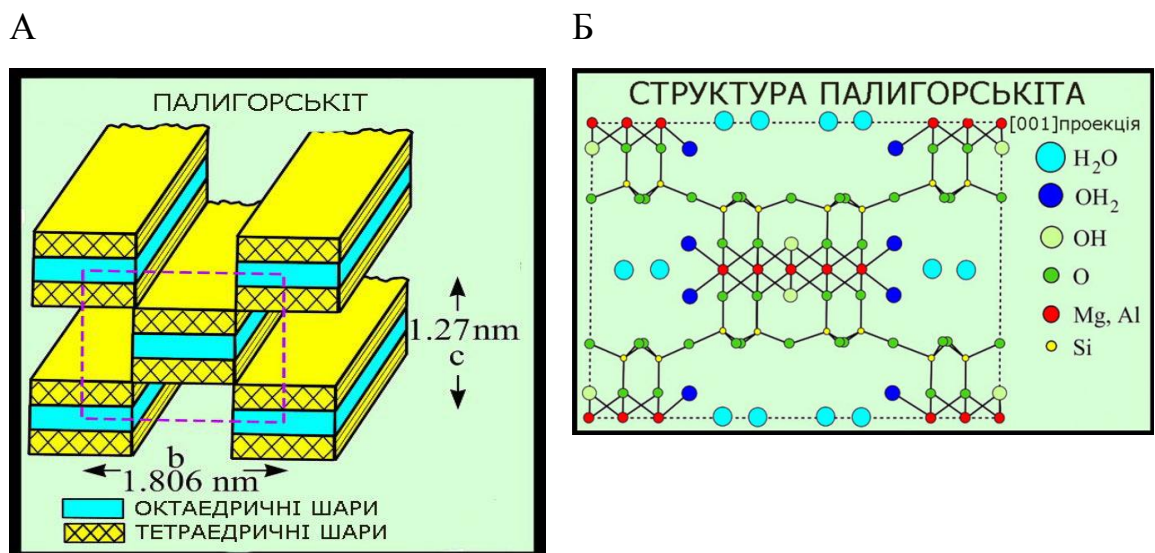


Рис. 2.6 – Структурні схеми палигорськіту: (А) просторова модель стрічок та (Б) зчленування атомів в структурі

«Триповерхові» стрічки в палигорскіті 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 визначеними кристалографічними місцями (цеолітна вода). Вважається, що для палигорскітів характерна впорядкована змішанорядна структура стрічково-шарового типу.

Основні фізико-хімічні властивості мінералу наведені в таблиці 2.5

Таблиця 2.5

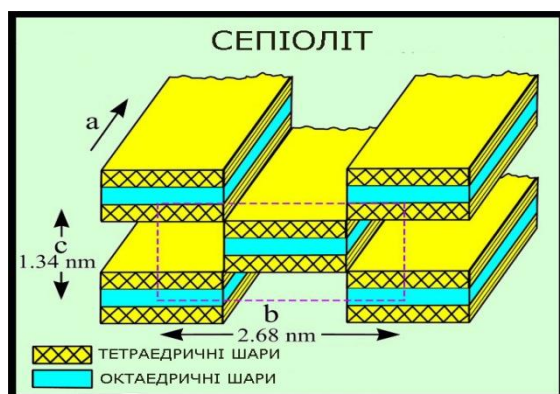
Основні фізико-хімічні властивості палигорськиту

Палигорськіт – $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Типові домішки	Fe, K
Молекулярна вага	411,35
Походження назви	За місцем знахідки на Палигорському родовищі, Урал, Росія.
ІМА статус	Дійсний, описан вперше до 1959 (до ІМА)
Рік відкриття	1862
Класифікація	
Strunz (8-ме видання)	8/H.33-20
Dana (8-ме видання)	74.3.1a.1
Hey's CIM Ref.	16.7.6
Фізичні властивості	
Колір мінералу	Білий з сіруватим, жовтуватим, розоватим, сіро-зеленими відтінками
Прозорість	Напівпрозорий
Блиск	восковий, матовий
Спайність	Ясна по {110}
Твердість (шкала Мооса)	2 – 2.5

Щільність (виміряна)	1 – 2,6 г×см ⁻³
Радіоактивність (GRaі)	0
Кристалографічні властивості	
Точкова група	2/m – Prismatic
Просторова група	B2/m (B1 1 2/m) [C2/m] {C1 2/m 1}
Сингонія	Моноклінна
Параметри комірки	a = 12,78Å, b = 17,86Å, c = 5,24Å β = 95,78°
Співвідношення	a:b:c = 0,716 : 1 : 0,293
Кількість формульних одиниць (Z)	4
Об'єм елементарної комірки	1189,95 Å ³ (розраховано за параметрами елементарної комірки)

Сепіоліт – $\text{Mg}_8[(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{15}]_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Вікалваро, Іспанія) – мінерал, глинистий волокнистий силікат магнію ланцюжково-шаруватої будови.

А



Б

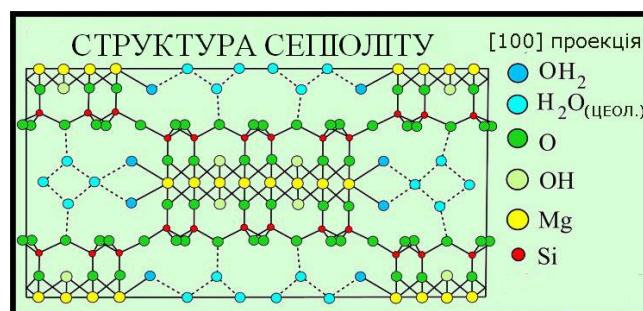


Рис. 2.7 – Структурні схеми сепіоліту – (А) просторова модель стрічок та (Б) зчленування атомів в структурі

Сепіоліт родовища Вікалваро відноситься до групи магнезійних триоктаедричних силікатів зі структурною формулою $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8$ і є типовим представником мінералів зі стрічково-каналньою структурою [5]. Мінерал має величину елементарної комірки

$13,37 \times 26,95 \text{ \AA}$, в якій розмір каналів дорівнює $3,7 \times 10,6 \text{ \AA}$ [28], характерний голчастий габітус кристалів довжиною до 4–5 мкм, що у суцільних масах утворюють сплутано-волокнисту мікротекстуру (рис. 2.7). Обмінна катіонна ємність мінералу коливається в межах 4–40 мг-екв/100 г.

Структура і хімічний склад сепіоліту і палигорськиту великою мірою подібні (рис. 2.6 і рис. 2.7). Їх відмінність полягає в тім, що палигорськіт є ді-октаедричним мінералом з ідеальною структурною формулою $\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{Al}_2\text{Mg}_2)(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_4$, в той час як сепіоліт є триоктаедричним мінералом зі структурною формулою $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8$ [69]. У каналах сепіоліту теж знаходяться молекули води двох типів (координаційно зв'язана та цеолітна вода).

Основні фізико-хімічні властивості мінералу наведено в таблиці 2.6.

Таблиця 2.6

Основні фізико-хімічні властивості сепіоліту

Сепіоліт – $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_8$	
Типові домішки	Al, Ca, Fe, Ni
Молекулярна вага	613,82
Походження назви	Від грецького, sepia – "cuttlefish" і lithos – "stone"
ІМА статус	дійсний, описаний вперше до 1959 (до ІМА)
Рік відкриття	1847
Класифікація	
Strunz (8-ме видання)	8/H.33-40
Dana (8-ме видання)	74.3.1b.1
Hey's CIM Ref.	14.4.11
Фізичні властивості	
Колір мінералу	Білий, світло-сірий або світло-жовтий
Прозорість	непрозорий
Блиск	Тьмянний, матовий
Твердість (шкала Мооса)	2

Щільність (виміряна)	$2 \text{ г} \times \text{см}^{-3}$
Радіоактивність (GRapi)	0
Кристалографічні властивості	
Сингонія	Ромбічна
Параметри комірки	$a = 5,21 \text{ Å}, b = 26,73 \text{ Å}, c = 13,5 \text{ Å}$
Співвідношення	$a:b:c = 0,195 : 1 : 0,505$
Об'єм елементарної комірки	$1\,880,05 \text{ Å}^3$ (розраховано за параметрами елементарної комірки)

Для силікатів зі стрічково-канальною структурою – палигорськиту та сепіоліту, аналогічно до попередніх типів мінералів, було проведено дериватографічні дослідження.

У палигорськиті та сепіоліті після видалення порової та поверхнево адсорбованої води (100–110 °C) майже без перерви починається випаровування цеолітної води, що знаходиться в каналах структури мінералів (рис. 2.8). Для палигорськиту цей процес відбувається в температурному інтервалі 110–238 °C з ендотермічним піком при температурі 122 °C (рис. 2.8. А). При цьому, мінерал втрачає біля 14 % своєї маси.

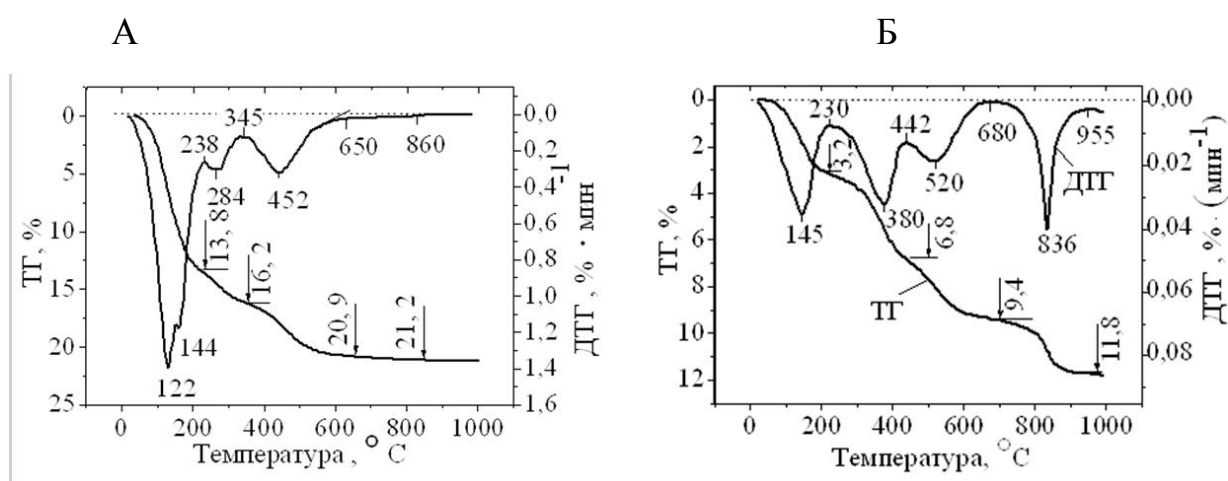


Рис. 2.8 – Результати DT та DTG аналізів для мінералів зі стрічково-канальною структурою: палигорськиту (А) та сепіоліту (Б)

Подальше прогрівання в температурному інтервалі 238–345 °С (з ендотермічним піком при температурі 284 °С) приводить до мобілізації дещо більш міцно зв'язаної зі стінками каналів гідратної води (ОН₂) і втраті ще біля 2 % маси мінералу. Руйнування структури палигорськіту із видаленням з неї гідроксильних груп відбувається в температурному інтервалі 345–860 °С з ендотермічним піком при температурі 452 °С та з втратою маси мінералу біля 5 %.

В сепіоліті режим дегідратації має більш складний вигляд (рис. 2.8 Б). Перший ендотермічний пік при 145 °С пов'язаний з екстрагуванням цеолітної води. При цьому мінерал втрачає біля 3 % своєї маси. Гідратна вода видаляється в температурному інтервалі 230–680 °С (з ендотермічними піками при 380 °С і 520 °С), коли мінерал втрачає ще біля 6 % своєї маси.

Руйнування структури сепіоліту із видаленням кристалізаційної води (ОН-груп) відбувається в температурному інтервалі 680–955 °С з більшими енергетичними затратами, ніж при руйнуванні структури палигорськіту. Про це свідчить більш високотемпературний і більш глибокий ендотермічний пік при температурі 836 °С, ніж той, що спостерігався на графіках DT та DTG у палигорськіті. Втрата маси сепіоліту при видаленні з його структури гідроксильних груп складає біля 2,5 %.

Відомо, що каолінітові, монтморилонітові, сапонітові, палигорськітові та сепіолітові глини є чудовими гідроізоляторами з дуже низькими коефіцієнтами гідравлічної проникності від $7,5 \cdot 10^{-6}$ до $6 \cdot 10^{-7}$ м \times добу⁻¹ [61, 71] та коефіцієнтами дифузії $4,4 \cdot 10^{-11}$ – $7,4 \cdot 10^{-11}$ м² \times с⁻¹ [55]. Тому для забезпечення доступу молекул НТО до обмінних позицій необхідно створювати умови для підвищення гідравлічної проникності потенційного адсорбенту. З цією метою у світовій практиці пропонуються, наприклад, бентоніто – піщані композити із різними пропорціями складових частин [25, 66, 77].

Більш раціональною є пропозиція використовувати в таких мінеральних сумішах цеоліт замість піску [40]. Піщана компонента композитів не приймає участі у адсорбуванні тритію із водних розчинів внаслідок її струк-

турно-хімічних властивостей. Більш ефективною в таких сумішах є цеолітова компонента.

Відомо, що природні цеоліти, виявляють високу адсорбційну здатність [123]. Цеоліт використовується для очищення природних та стічних вод від токсичних речовин, та утилізації різноманітних відходів [2, 4].

Разом з тим, вклад цеолітів у механізми вилучення тритію із водних розчинів раніше не досліджувався. Для вирішення цього питання виконано серію експериментів на основі цеоліту (кліноптилоліту Сокирницького родовища, Україна).

2.4. Каркасний алюмосилікат – цеоліт

Цеоліти – мінерали з групи водних алюмосилікатів лужних і лужноземельних елементів з тетраедричним структурним каркасом, що включає порожнини, зайняті катіонами і молекулами води. Катіони і молекули води слабо пов'язані з каркасом і можуть бути частково або повністю заміщені (видалені) шляхом іонного обміну і дегідратції, причому зворотної, без руйнування каркаса цеоліту. Позбавлений води цеоліт являє собою мікропористу кристалічну «губку», обсяг пор в якій становить до 50 % обсягу каркаса цеоліту. Така «губка», що має діаметр входних отворів від 0,3 до 1 нм (залежно від виду цеоліту) є високоактивним адсорбентом. Діаметр входних отворів «губки» має строго певні розміри. У зв'язку з цим відбувається так званий молекулярно-ситовий відбір при сорбції молекул з газу в рідині. Властивості цеолітів дозволяють розділяти молекулярні суміші навіть у тих випадках, коли різниця в розмірах молекул становить 10–20 нм.

Цеоліт, використаний в експериментах, представлений кліноптилолітом Сокирницького родовища. Мінерал відноситься до класу мікропористих каркасних натрієво-калієвих алюмосилікатів. Кристалічна решітка кліноптилоліту складається з кілець, складених тетраедрами SiO_4 і AlO_4 (рис. 2.9).

Кільця утворюють основну структуру кристалу зі співвідношенням кремнію і алюмінію більше 4:1. Домінуючими замінними катіонами в клино-

птилоліті є Na^+ і K^+ [56, 91, 90]. У структурі кліноптилоліту є три типи каналів, що утворюють двомірну систему. Канали першого типу з розміром вікон 4,0–5,6 нм розташовані паралельно осі a в 8-членних кільцях. Канали другого типу з розміром вікон 4,4–7,2 нм проходять паралельно осі c в 10-членних кільцях. Канали третього типу з розміром вікон 4,1–4,7 нм орієнтовані під кутом 50° до осі a в 8-членних кільцях.

На стінках каналів розміщуються обмінні катіони, з якими зкоординовані молекули води, що знаходяться в каналах кліноптилоліту. Адсорбційна ємність мінералу може сягати 10–15 % його ваги. Кристалохімічні властивості мінералу наведено в таблиці 2.7.

Іонообмінні та адсорбційні властивості кліноптилоліту залежать від складу обмінного комплексу та Si/Al -відношення. Кількість обмінних катіонів в кліноптилоліті Сокирницького родовища, з якими можуть бути зкоординовані молекули води дорівнює кількості атомів алюмінію, які знаходяться в тетраедрах каркасу. Величина залишкового заряду формульної одиниці каркасу [15], який обумовлює можливість міжфазового протонного обміну, дорівнює від $-0,03$ до $-0,38$ [93].

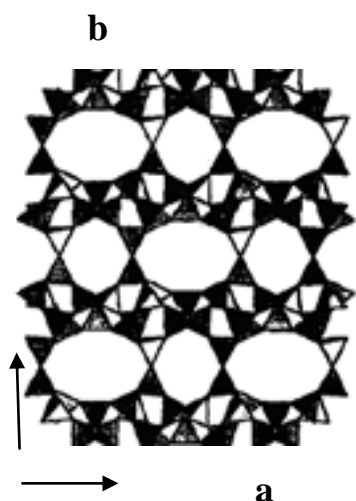


Рис. 2.9 – Проекція структури кліноптилоліту в площині (001) вздовж осей „ a ” – „ b ” [90]. Більші канали утворені 10-членними кільцями кремій-кисневих тетраедрів (3,1–7,5 Å), менші канали утворені 8-членними кільцями тетраедрів (2,8–4,7 Å).

Параметри елементарної комірки кліноптилоліту прямо залежать від його хімічного складу. Внаслідок притаманного мінералу Si/Al -співвідношенню конфігурація каналів дещо спотворена – розтягнута в на-

прямку осі a і стиснута в напрямку осі b , тобто канали мають в перетині еліпсоподібну форму (рис. 2.9).

Таблиця 2.7

Кристалохімічні властивості кліноптилоліту [90]

Кліноптилоліт ($\text{Mn}_{0,02}\text{Mg}_{0,4}\text{Ca}_{1,7}\text{Na}_4\text{K}_{1,8}$)[$(\text{Si}_{29}\text{Al}_7\text{Ti}_{0,05}\text{Fe}^{3+}_{0,5})\text{O}_{72}$]*$22\text{H}_2\text{O}$	
Розміри комірок	$a = 1,769$ нм, $b = 1,798$ нм, $c = 0,742$ нм
Розмір вікон (отворів) каналів в кристалічній ґратці	0,4 нм
Іоннообмінна ємність	1,5 мг-екв. $\times\text{г}^{-1}$
Пористість	44 %
Щільність	2,37 кг $\times\text{м}^{-3}$
Питома поверхня	50–65 г $\times\text{м}^{-2}$
Катіонообмінна ємність	1,5 мг-екв. $\times\text{г}^{-1}$
Сумарна питома активність природних радіонуклідів	144,5 Бк $\times\text{кг}^{-1}$

Як молекулярне сито сокирницький кліноптилоліт здатен до поглинання катіонів Cs^+ , Pb^+ , K^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Co^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} та деяких газів, а саме CO , CO_2 , SO_2 , NH_3 , N_2 , HCHO , Ar , O_2 , He , Kr , Xe , CH_3OH , фреон, формальдегід, меркаптани тощо. Мінерал проявляє стійкість до динамічних навантажень, впливу високих температур, агресивного середовища та іонізуючого випромінювання. Такі властивості кліноптилоліту у композиційній суміші з глинистими мінералами сприяють підвищенню адсорбційної здатності щодо тритію.

Розділ 3

Оцінка ступеню фракціонування ізотопів водню в стаціонарних системах «мінерал – тритійована вода»

Для виявлення ефекту фракціонування ізотопів водню у системі «вода – мінерал» та визначення впливу на цей процес структурних особливостей глинистих мінералів та каркасного силікату – цеоліту, було створено експериментальні системи. В якості типових представників різних структурних типів глинистої мінеральної групи було залучено каолінит (тип 1:1), монтморилоніт і сапоніт (тип 2:1), палигорськіт і сепіоліт (стрічково-каналний тип структури). Характеристика мінералів наведена в розділі 2.

3.1. Методика вивчення поведінки тритію в стаціонарних системах

Для отримання вихідних даних з метою виявлення та оцінки ступеню ізотопно-водневого фракціонування було створено модельні системи, склад яких наведено в таблиці 3.1. Слід відзначити, що у мінералах в повітряно-сухому стані знаходиться поверхнево-адсорбована волога, тому на початкових стадіях процесу взаємодії глинистих мінералів із тритійованою водою відбувається її часткове розбавлення. Окрім того, на процеси адсорбції тритію та фракціонування ізотопів водню у водно-мінеральних системах може впливати гідратованість дисперсних глинистих частинок. Тому виникла потреба створення двох ідентичних типів



Рис. 3.1 – Схема водно-мінеральної закритої системи для стаціонарних експериментів.

експериментальних систем: з використанням вихідної мінеральної речовини (без просушування) та просушеної при 110 °С. В обох серіях використовувалися ідентичні мінеральні речовини, подрібнені до розміру часток 0,25 мм.

Досягнення рівноважного стану в двофазних водно-мінеральних експериментальних системах забезпечувалося стаціонарним режимом в закритому

об'ємі при довготривалій взаємодії фаз. Для цього мінеральна маса поміщала у скляні посудини та заливалася тритійованою водою, а самі посудини щільно закривалися (рис. 3.1). Тривалість експериментів складала до 400 діб.

Таблиця 3.1

Склад модельних систем з вихідними мінералами для експериментів у стаціонарному режимі

	Каолі- ніт (К-1)	Монтмори- лоніт (М-1)	Сапоніт (САП-1)	Палигор- ськіт (ПАЛ-1)	Сепіоліт (СПТ-1)	Цео- літ (Ц-1)
Маса мі- неральної наважки, г	150	200	150	250	250	100
Об'єм НТО, дм ³	600	800	600	800	250	300

Отримання балансових оцінок розподілу тритію між мінеральною та рідкою фазами забезпечувалося закритістю і стаціонарністю експериментальних систем, визначенням питомої активності тритію у водному залишку і в мінеральному середовищі. Для визначення розподілу тритію між різними структурними позиціями мінералів було використано спеціалізоване устаткування.

Сутністю цього методу є використання герметичних металевих контейнерів та нагрівального пристрою із контрольованим режимом прогрівання фіксованих наважок мінеральної маси до та після проведення експериментів (рис. 3.2).

Всі зважування здійснювали на електронних лабораторних вагах CERTUS Balance CBA-3000-0,05 з точністю до 1 г (0,27–0,30 %). Після закінчення експерименту і декантації залишкового розчину зважену наважку мінеральної маси поміщали у сталевий реактор (1) із герметично закритою кришкою. Підготовлений таким чином реактор вставляли у трубчасту піч (2), до якої

було підключено лабораторний автотрансформатор ЛАТР-2 (3) та амперметр (4). До вихідної трубки реактора (1) приєднували зворотний холодильник з водяним охолодженням (5). Усередину реактора (1) поміщали термопару (7) приєднану до мілівольтметра Digital multimeter DT-838 (6). Попереднє калібрування термопары здійснювали за показниками ртутних термометрів ГОСТ 215-57 (0-500 °C) та ГОСТ 215-73 (0–360 °C).

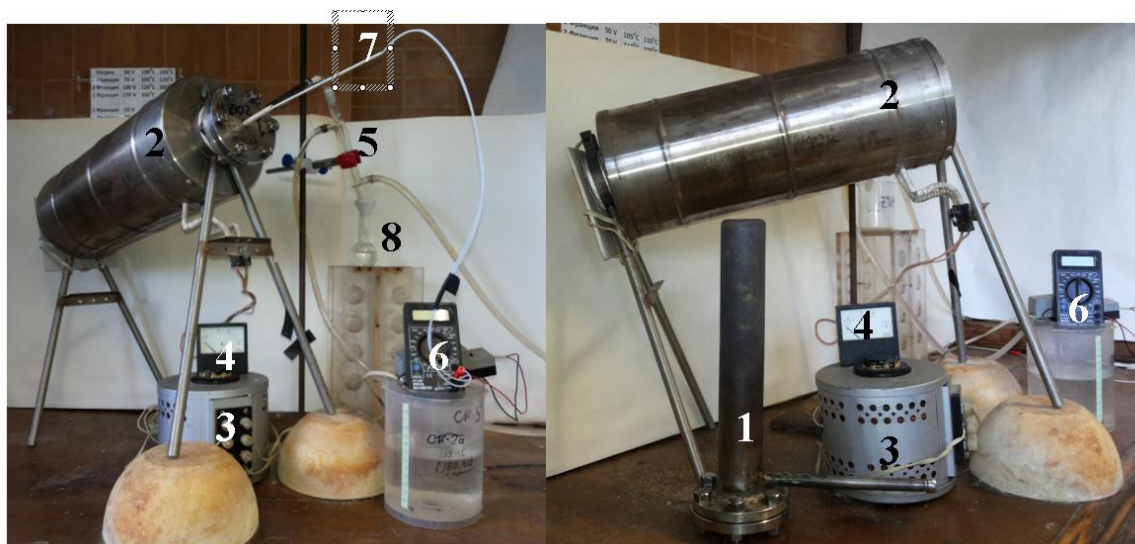


Рис. 3.2 – Спеціалізоване термічне устаткування для виділення фракцій вологи у різних температурних інтервалах: 1 – реактор, 2 – трубчаста піч, 3 – лабораторний автотрансформатор (ЛАТР-2), 4 – амперметр, 5 – зворотний холодильник, 6 – мілівольтметр, 7 – термопара, 8 – колба для збору проби.

Для забезпечення кількісного виділення води температуру в трубчатій печі (2) регулювали поступовим збільшенням напруги через ЛАТР-2 (3) таким чином, щоб вода витікала зі зворотного холодильника (5) зі швидкістю не більше 50 крапель за хвилину (15–20 мл/хв.) Для створення рівномірної температури в реакторі, його зовнішню частину обмотували азбестовим шнуром. Щоб запобігти випаровуванню отриманих фракцій води в процесі екстракції прийомну ємність (стакан (8)) накривали скляною кришкою з отвором.

Визначення температурних інтервалів для екстрагування з мінеральної маси фракцій вологи виконано за допомогою прецизійного термогравіметричного (DT) та диференційно-термогравіметричного (DTG) аналізів на приладі

Derivatograph Q 1500-D (МОН Угорщина) для 4 глинистих мінералів: монтморилоніту, сапоніту, палигорськіту та сепіоліту. Режим прогрівання каолініту та цеоліту для видалення різних структурних типів вологи було визначено за літературними даними [92].

Отримані дані термогравіметричного (DT) та диференційно-термогравіметричного (DTG) аналізів дозволили визначити температури при яких з мінералів виділяється міжшарова та структурно зв'язана вода. Ідентифікація екстрагованих при різних температурах фракцій вологи з певними структурними позиціями у глинистих мінералах виконана з урахуванням інформації, викладеній у довідковій літературі [92, 120].

Після закінчення експериментів із фракцій вологи, екстрагованих із мінеральної наважки у відповідному температурному інтервалі, відбиралися проби, з яких готувалися препарати для подальшого виміру в них питомої активності тритію (активність радіоактивного елементу або його ізотопу, що припадає на одиницю об'єму $\text{Бк} \cdot \text{дм}^{-3}$). Проби залишкового розчину та екстрагованих фракцій вологи профільтровували і очищали від органічних домішок шляхом окислення додаванням в розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Після дистиляції аліквоту об'ємом 8 мл змішували з 12 мл сцинтилятора Hi Sife 3 Wallac. Вміст тритію в підготовлених таким чином емульсіях визначався за допомогою рідинного сцинтиляційного β -спектрометра Quantulus 1220 LKW Wallac (свідectво про державну метрологічну атестацію № 6961 від 17.11.2009). Відносна похибка вимірювання складала $\pm 5 \%$.

3.2. Міжфазовий перерозподіл тритію в стаціонарних водно-мінеральних системах

Отримана репрезентативна аналітична база даних дала можливість охарактеризувати зміну питомої активності тритію в процесі взаємодії тритійованої води з мінеральною масою в стаціонарних закритих системах у пролонгованих умовах. Час проведення експериментів було визначено з урахуванням даних отриманих раніше при проведенні експериментів з динамічними водно-мінеральними системами.

Дані про вміст води в різних структурних типах глинистих мінералів та цеоліту дозволяє скласти уявлення про їх обмінний потенціал. Так, відповідно до особливостей структури мінерали характеризуються різною ємністю поверхнево адсорбованої води. При просушуванні при 110 °С навіть з повітряно-сухих зразків мінералів виділяється певна кількість порової та поверхнево адсорбованої води (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

Втрата поверхнево-адсорбованої води, в результаті термічної обробки мінералів

Мінерал	Температура прогрівання, °С	Вага до прогрівання, г.	Вага після прогрівання, г.	Зменшення ваги, %
Каолініт	110	120	118	1,67
Монтморилоніт	110	100	86,88	13,12
Сапоніт	110	100	87,43	12,57
Палигорськіт	110	100	89,55	10,45
Сепіоліт	110	47,8	42,8	10,46
Цеоліт	110	100	93,1	6,9

Як видно з наведених в таблиці даних, у каолініті (структурний тип 1:1) вміст такої води складає трохи менше 2 %. У мінералах зі структурним типом 2:1 ємність поверхнево адсорбованої води є найбільшою (13,12 % в монтморилоніті і 12,57 % в сапоніті). Завдяки цьому такі мінерали мають найбільший потенціал для транзиту молекул НТО в міжшаровий простір і подальшого молекулярного $\text{НТО} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ обміну, та фракціонування ізотопів водню в мінеральній структурі. Разом з тим, наявність досить великої кількості поверхнево адсорбованої води в сухій мінеральній масі вносить деякі корективи в процес протій-третієвого обміну в системі «мінерал – НТО». На початковій стадії такого процесу вихідна поверхнево адсорбована вода впливає на зменшення питомої активності тритію в тритійованій воді внаслідок її розбавлення у відповідності з рівнянням (3.1):

$$D = W_0 / (V_s + W_0) \quad (3.1)$$

де: D – показник ступеня розбавлення вихідної тритійованої води в закритій системі «мінерал – НТО»; W_0 – початковий об’єм тритійованої води в закритій водно-мінеральній системі, мл; V_s – об’єм поверхнево адсорбованої води в мінеральній масі, мл.

Аналогічний ефект може спостерігатися і в мінералах зі стрічково-канальною структурою – в палигорськіті і сепіоліті, де кількість поверхнево адсорбованої води в мінеральній масі становить близько 10,5 %.

Поверхнево адсорбована волога, вміст якої в цеоліті становить майже 7 % забезпечує можливість транзиту молекул НТО в каналний простір та подальший молекулярний НТО \rightarrow H₂O обмін.

Показник ступеня розбавлення тритійованої води (D) в експериментальних водно-мінеральних системах, де були використані певні обсяги НТО і відповідні маси термічно необроблених глинистих мінералів наведено в таблиці 3.3.

Таблиця 3.3

Ступінь розбавлення вихідної НТО в системах з термічно необробленими мінералами

Ступінь розбавлення вихідної НТО	Використані мінерали					
	каолін	монтморилолін	сапоніт	палигорськіт	сепіоліт	цеоліт
D	0,996	0,968	0,982	0,974	0,988	0,977

Значення показника ступеня розбавлення тритійованої води залежать від співвідношень мас, використаних реагуючих речовин в конкретних експериментальних системах. Разом з тим, вони дають уявлення про значущість впливу кількості порової і поверхнево адсорбованої води на процеси ізотопно-водневого обміну між тритійованою водою і мінеральним адсорбентом.

Так, найбільший внесок у розбавлення тритійованої води при її взаємодії з мінеральною масою можливий у системах з монтморилонітом ($D = 0,968$) і найменший ефект розбавлення – в системах з каолінітом ($D = 0,996$). Надалі в міжфазовій взаємодії наявність молекул такої води може частково блокувати процес входження молекул НТО в міжшаровий простір глинистих мінералів і зменшувати можливість протій-третієвого обміну в їх структурних ОН-групах. Значення показника ступеня розведення тритійованої води (D) у вихідному цеоліті складає 0,977. Присутність молекул поверхнево-адсорбованої води може частково блокувати процес входження молекул НТО в каналний простір цеоліту.

Для визначення такого впливу автором поставлено експерименти з двома типами систем – з вихідними (необробленими) мінералами, в яких в наявності поверхнево-адсорбована вода і з попередньо термічно обробленими, з яких така вода видалена.

3.2.1. Системи з вихідними мінералами

Взаємодія мінеральної субстанції з тритійованою водою (надалі «НТО») супроводжувалася протій-третієвим обміном між розчином і мінеральним адсорбентом, при якому зменшувалася питома активність тритію у «НТО» (активність радіоактивного елементу або його ізотопу, що припадає на одиницю об'єму $\text{Бк} \times \text{дм}^{-3}$). Для оцінки ступеня очищення рідкої фази від тритію використано показник P_i , що обчислюється як відношення питомої активності тритію у «НТО» до та після експерименту (рівняння 3.2):

$$P_i = A_i * A_0^{-1} \quad (3.2)$$

де: P_i – частка вихідної питомої активності тритію, що залишається у «НТО» після її взаємодії з мінеральним адсорбентом, A_0 , A_i – питома активність тритію в «НТО» до та після експерименту, $\text{Бк} \times \text{дм}^{-3}$.

Ефективність зниження питомої активності тритію в рідкій фазі тритійованої води унаслідок взаємодії з термічно необробленими глинистими мінералами збільшується в ряду систем: Ca1 < K1 < П1 < Сеп1 < М1 (табл. 3.4). У кліноптилоліті залишкова питома активність тритію склала 58 % від її початкової величини.

Таблиця 3.4

Зниження питомої активності тритію в «НТО» при взаємодії з термічно необробленими мінералами

Система	Маса мінеральної наважки, г	Об'єм «НТО», дм ³	Питома активність тритію, Бк/дм ³		Зменшення питомої активності тритію, %	Частка питомої активності тритію, що залишається в «НТО», <i>Pi</i>
			до експерименту	Після експерименту		
К-1	150	600	5125	4790	6,6	0,93
М-1	200	800	2560	1367	46,61	0,53
Ca-1	150	600	5125	4882	4,8	0,95
П-1	250	800	2048	1676	18,16	0,81
Сеп-1	250	800	2560	1414	44,76	0,55
Ц-1	100	300	2560	1491	58,24	0,58

Зменшення питомої активності тритію в «НТО» за час її взаємодії з мінеральною фазою приводить до накопичення запасу тритію в адсорбенті. Для кількісної оцінки ефективності цього процесу доцільно використовувати такий параметр, як питомий запас тритію на одиницю маси мінералу. В умовах закритих експериментальних систем ця величина обчислюється, як різниця запасу тритію в тритійованій воді відповідно до і після її взаємодії мінералом, віднесена до маси адсорбенту (рівняння 3.3):

$$Q_m = (Q_w - Q_f) / m \quad (3.3)$$

де: Q_m – питомий запас тритію в одиниці маси мінералу, Бк \times г $^{-1}$; Q_w та Q_f – запас тритію в «НТО» до та після експерименту, Бк, m – маса адсорбенту, г.

Показник питомого запасу тритію дозволяє виконувати розрахунки адсорбційної ємності для різних мас мінерального адсорбенту в разі його використання в якості реагуючої субстанції у проникних реакційних бар'єрах (ПРБ).

Таблиця 3.5

Запас тритію в термічно необроблених мінералах при їх взаємодії з «НТО»

Система	Запас тритію у вихідній НТО, (Q_w), Бк.	Запас тритію в «НТО» після експерименту	Питомий запас тритію в мінеральній масі (Q_m), Бк/г.	Запас тритію в мінеральній масі, г/г.
К-1	3075	2167	6,1	$1,65 \times 10^{-14}$
М-1	2048	433	8,075	$2,18 \times 10^{-14}$
Са-1	3075	1806	8,46	$2,28 \times 10^{-14}$
П-1	2048	391	6,63	$1,79 \times 10^{-14}$
Сеп-1	2048	229	7,27	$1,96 \times 10^{-14}$
Ц-1	768	365	4,03	$1,09 \times 10^{-14}$

Серед термічно необроблених глинистих мінералів найменший запас тритію накопичується в каолініті (6,1 Бк \times г $^{-1}$; $1,65 \times 10^{-14}$ г/г) (табл. 3.5). Це спричинено відсутністю міжшарового простору в мінералі та відповідно утрудненням локалізації тритію в ньому. Глинисті мінерали структурного типу 2:1 – монтморилоніт і сапоніт відзначаються найвищим з представлених мінералів питомим запасом тритію в мінералі (відповідно 8,07 Бк \times г $^{-1}$; $2,18 \times 10^{-14}$ г/г та 8,46 Бк \times г $^{-1}$; $2,18 \times 10^{-14}$ г/г). Мінерали зі стрічково-канальною структурою мають дещо гірші прямі показники накопичення важкого ізотопу в мінералах (6,63–7,27 Бк \times г $^{-1}$; $1,79$ – $1,96 \times 10^{-14}$ г/г).

У каркасному алюмосилікаті – кліноптилоліті, адсорбована волога виконує дві функції. На початку взаємодії мінеральної фази з «НТО» адсорбована в мінералі протієва вода (H_2O) зменшує питому активність тритію у водній фазі за рахунок розбавлюючого ефекту з коефіцієнтом 0,977. Одночасно, внаслідок дифузійного молекулярного обміну НТО $\leftrightarrow H_2O$ між водною та мінеральною фазами відбувається транзитне проникнення молекул НТО в канали кліноптилоліту. При цьому в кліноптилоліті накопичується до $4,03 \text{ Бк} \times \text{г}^{-1}$ ($1,09 \times 10^{-14} \text{ г/г}$) тритію вилученого з водного розчину «НТО». Це підтверджує раціональність його використання в фільтраційних системах з філосилікатами.

3.2.2. Системи з термічно-обробленими мінералами

Для виявлення ефекту впливу термічної обробки глинистих мінералів та кліноптилоліту на їх здатність адсорбувати тритій з водних розчинів, подальший ізотопно-водневий обмін та фракціонування тритію автором проведено низку експериментів з попередньо термічно обробленою мінеральною речовиною. Дані щодо складу попередньо термічно оброблених систем наведено в таблиці 3.2.

Для створення цієї експериментальної серії вихідні мінерали було термічно оброблено в сушильній шафі при температурі 110°C протягом 5 годин. Охолодження мінеральних мас виконувалося в ексікаторі над прожареним CaCl_2 . Охолоджені наважки досліджуваних мінералів приміщували в скляні місткості, заливали НТО і герметично закривали.

Термічна обробка глинистих мінералів при 110°C приводить до звільнення пор в мінеральній масі, видаленню поверхнево адсорбованої води, яка утримується на мінеральних частинках. Поверхнево адсорбована вода в представлених мінералах є слабо зв'язаною, її молекули утримуються на поверхні мінеральних часток за рахунок сил міжмолекулярної взаємодії з поверхневими атомами мінеральних часток. Ця, енергетично слабо зв'язана вода видаляється з глинистих мінералів за даними диференційного термічного

аналізу (ДТГ) при температурі до 110 °С. Втрата маси становить від 1,7 % в каоліниті і до 13 % в монтморилоніт і сапоніті (табл. 3.2).

Термічна обробка представлених мінералів приводить до видалення з мінеральної маси порової і поверхнево адсорбованої води. Поверхня мінеральних часток активується, а базальні ділянки структур, втрачаючи асоційовані з ними полярні молекули води, можуть при цьому, зберігати некомпенсовані заряди. Одночасно термічна обробка мінералів веде до збільшення кількості високоенергетичних адсорбційних центрів [120].

При плануванні експериментів з термічною обробкою мінералів передбачалося, що їх подальший контакт з тритійованою водою може призвести до більш інтенсивної екстракції тритію з водного розчину. Передусім, цьому має сприяти звільнення мінеральної маси від порової і поверхнево адсорбованої води. Крім того, при взаємодії тритійованої води (яка являє собою суміш молекул H_2O >>>> НТО) з активованими мінеральними частинками можливим є прояв ефекту фракціонування ізотопів водню.

Для оцінки ступеня очистки «НТО» термічно обробленими мінералами від тритію використано показник Pi (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

Зниження питомої активності тритію в НТО при взаємодії з термічно обробленими мінералами

Система	Маса мінеральної наважки, г	Об'єм «НТО», $дм^3$	Питома активність тритію, $Бк \times дм^{-3}$		Зменшення питомої активності тритію, %	Частка питомої активності тритію, що залишається в «НТО», Pi
			до експерименту	Після експерименту		
К-2	101,04	400	4967	4076	18	0,82
М-2	100	600	5125	4791	7	0,93
Са-2	87,43	1000	5027	4078	19	0,81
П-2	100	600	5125	4728	8	0,92
Сеп-2	100	600	5125	4638	10	0,90
Ц-2	98,74	400	4967	3994	20	0,8

**Зміна запасу тритію в термічно оброблених мінералах при їх взаємодії з
НТО**

Система	Запас тритію у вихідній НТО, (Q_w), Бк.	Запас тритію в «НТО» після експерименту (Q_f), Бк.	Питомий запас тритію в мінеральній масі, Бк \times г $^{-1}$.	Запас тритію в мінеральній масі, г/г.	Ефективність термічної обробки, разів
К 2	1987	1171	6,9	$1,863 \times 10^{-14}$	1,13
М 2	1987	815	13,6	$3,672 \times 10^{-14}$	1,68
Са 2	3075	1811	14,45	$3,902 \times 10^{-14}$	1,7
П 2	3075	1415	16,6	$4,482 \times 10^{-14}$	2,4
Сеп2	3075	1285	17,9	$4,833 \times 10^{-14}$	2,5
Ц-2	1987	1309	6,9	$1,863 \times 10^{-14}$	1,7

Практично у всіх досліджених глинистих мінералах після термічної обробки було зафіксовано збільшення їх здатності адсорбувати тритій з водного розчину (табл. 3.7). Термічна обробка, покращує здатність глинистих мінералів адсорбувати тритій з водного розчину. Накопичення тритію в термічно оброблених глинистих мінералах збільшується від 1,13 рази (в каолініті) до 2,5 разів (у сепіоліті). Після термічної обробки здатність глинистих мінералів адсорбувати тритій з водних розчинів зростає в ряду: каолініт < монтморилоніт < сапоніт < палигорськіт < сепіоліт.

Для визначення ефективності термічної обробки мінеральних адсорбентів запропоновано використання коефіцієнту накопичення тритію (K_{ac}), який розраховується відповідно до рівняння (3.4):

$$K_{ac} = Q_m * Q_w^{-1} * 100\% \quad (3.4)$$

де: Q_m – запас тритію в мінеральному адсорбенті, Бк, Q_w – запас тритію в об'ємі профільтрованої «НТО», Бк.

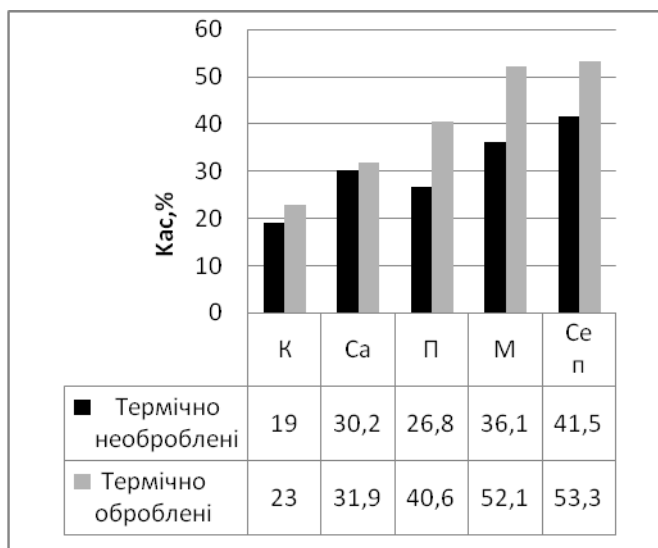


Рис. 3.3 – Частка запасу тритію (Kac , %) в мінеральній масі експериментальних систем. Індекси глинистих мінералів: К – каолінит, Са – сапоніт, П – палигорськіт, М – монтморилоніт, Сеп – сепіоліт.

Таким чином, експериментально встановлено, що термічна обробка підвищує адсорбційні властивості глинистих мінералів (рис. 3.3).

При порівнянні результатів проведених експериментів чітко простежується загальна закономірність. Термічна обробка глинистих мінералів усіх досліджених структурних типів (1:1, 2:1 і стрічково-канального типу) знижує можливість часткового розбавлення тритійованої води, що контактує з ними. Волога, що міститься в термічно необробленій мінеральній масі (порова і поверхнево адсорбована) забезпечує незначне зниження питомої активності тритію в НТО лише на початковому етапі міжфазової взаємодії.

У подальшому термічно активовані адсорбційні центри в мінеральній масі забезпечують більш ефективно вилучення тритію з «НТО». Можливим поясненням цього ефекту є те що, дифузія іону H^+ у воді та різних кристалічних структурах в нормальних термодинамічних умовах є термічно активованим процесом [30, 34, 86]. Теплові коливання іонів призводять до суттєвого зниження потенційного бар'єру і таким чином створюють умови для стрибкоподібного (або тунельного) переміщення протону з одного місцезнаходження на інше [112].

Термічна обробка кліноптилоліту покращує його здатність до вилучення тритію з водного розчину в 1,7 рази (табл. 3.7).

3.3. Оцінка фракціонування ізотопів водню в системах «мінерал – тритійована вода»

В експериментальних стаціонарних системах молекули НТО взаємоділяли з компонентами мінеральної структури. При цьому в різних структурних позиціях мінералу утворювалися різні за енергією зв'язки, для розриву яких необхідним є енергетичний вплив у відповідних температурних інтервалах. Таким структурним позиціям відповідають певні фракції вологи, що видаляються із мінералу у фіксованих температурних інтервалах визначених за даними ДТА та ДТГ (рис. 3.2).

Розподіл тритію, що потрапив в середину мінералів між різними структурними позиціями мінералу супроводжувався ізотопно-водневим фракціонуванням. Ступінь цього процесу оцінена з використанням коефіцієнта фракціонування [103], згідно рівняння (3.5)

$$\alpha = \frac{T_m}{H_m} / \frac{T_w}{H_w} \quad (3.5)$$

де: α – коефіцієнт фракціонування ізотопів водню; T_m , H_m – концентрація атомів тритію і протію у мінеральній масі, атом \times мл $^{-1}$; T_w , H_w – концентрація атомів тритію і протію в «НТО», атом \times мл $^{-1}$ після досягнення рівноважного стану в системі «мінеральний адсорбент – тритійована вода».

Застосування наведеного класичного виразу для розрахунку коефіцієнта фракціонування ізотопів водню вимагає деяких корективів. Це пов'язано з тим, що концентрації протію і тритію у водних фазах експериментальних систем розрізняються на 14 порядків. Тому, в результаті взаємодії «НТО» і мінерального адсорбенту концентрація протію змінюється на дуже малу величину і величини H_m і H_w залишаються на рівні $6,69 \times 10^{22}$ атомів Н \times мл $^{-1}$. З урахуванням викладеного, вираз (5) трансформовано у вираз (3.6):

$$\alpha = T_m * T_w^{-1} \quad (3.6)$$

Питома активність адсорбованої вологи у вихідному мінералі не перевищувала фонові значення $5 \text{ Бк} \times \text{дм}^{-3}$ і до початку експерименту увесь тритій в модельних системах знаходився в тритійованій воді. Перерозподіл тритію

в системі в цілому і в структурі мінералу зокрема відбувався в процесі взаємодії «НТО» і мінерального адсорбенту. Отже, для обчислення коефіцієнта фракціонування ізотопів водню в структурі мінералу при його взаємодії з тритійованою водою досить взяти до уваги тільки концентрації тритію в мінералі і «НТО», після встановлення рівноважного стану між водною та мінеральною фазами після завершення експерименту.

У шаруватих структурах, що вміщують гідроксил, при нормальній температурі (20–25 °C) найбільш можливими є два механізми трансферу протонів: переміщення надлишкових рухомих протонів у зоні протонної провідності, що лежить вище потенційних бар'єрів, та зсув стану O^{2-} по кристалу, коли іон O^{2-} , що знаходиться в ґратці на місці гідроксилу, відбирає протон у найближчої ОН-групи [52]. Аналогічним чином може відбуватися процес дифузії інших ізотопів водню (дейтерію чи тритію) в шаруватих силікатах, які вміщують у своїх структурах гідроксил [116].

Процеси обміну протонів (дейтронів, тритонів) між водою та філосилікатами значною мірою визначаються властивостями поверхонь мінеральних частинок у водному середовищі [39]. Протонізація залежить від внутрішньої спорідненості поверхневих груп структури до протону та далекосяжних електростатичних сил [54]. Силоксанові тетраедричні (Si_2O_5) та октаедричні гібситові чи бруситові групи, що розміщені на базальних поверхнях мінеральних типів 1:1 та 2:1, мають слабку протонну спорідненість. Більш адекватні обмінні ізотопно-водневі реакції забезпечуються більшою протонною спорідненістю крайових поверхонь мінеральних частинок за нейтральних умов середовища.

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 [8] і відповідають за зростання катіонної адсорбційної здатності базальних поверхонь. Окрім того цей потенціал разом з електричним потен-

ціалом, що генерується протонним обміном, істотно впливає на реактивність крайових поверхонь мінеральних частинок.

Далекосяжні електростатичні сили проявляються в захваті протон-іона (H^+) крайовою поверхнею глинистої частинки завдяки наявності від'ємного заряду, що виникає при ізоморфному заміщенні всередині октаедричного шару (рис. 3.4). Після того, як ця позиція в октаедричному шарі заповнюється протоном, заряд і потенціал змінюються, що веде до заповнення протоном наступної позиції. Тобто відбувається електростатична взаємодія між структурними позиціями, коли ефективна протонна спорідненість створює заряд, обумовлений заповненням іншої позиції протоном з ближнього оточення [9].

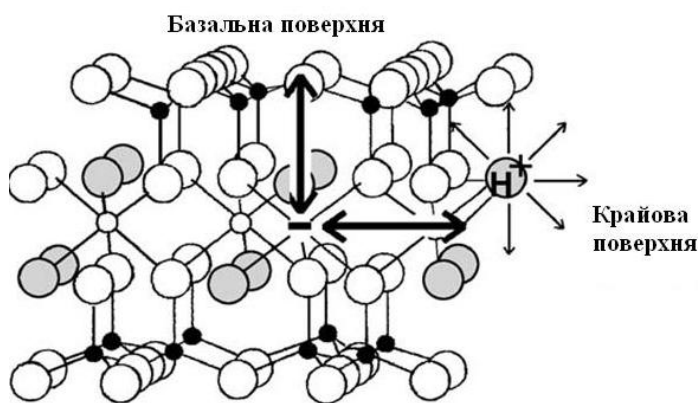


Рисунок 3.4 – Захоплення іону ізотопу водню крайовою поверхнею частинки шаруватого силікату. Подвійна стрілка відображає відстань між структурним зарядом та базальною і крайовою поверхнями [54.].

Електростатична взаємодія має місце не тільки між позиціями на поверхнях, але також між внутрішнім структурним зарядом і поверхневими позиціями. Кожна позиція, що заміщається в діоктаедричному смектиті може відстояти від наступної на 7–9 Å [33]. Тому в такому смектиті структурні заряди будуть регулярно віддалені від крайової поверхні в середньому на 4 Å. Ця відстань відповідає відстані між позицією структурного заряду та зовнішньою поверхнею сітки тетраедрів. Електричний потенціал, що генерується цим структурним зарядом на незарядженій крайовій поверхні частинки, буде негативним і за величиною рівним тому, який генерується на базальній поверхні. З іншого боку, якщо структурний заряд явно відображається на реактивності незарядженої базальної поверхні, він повинен також впливати на реактивність груп, що розташовані на крайовій поверхні.

Таким чином, протонні адсорбційно-десорбційні властивості поверхонь філосилікатів, а як наслідок і ізотопно-водневе фракціонування, залежать від спорідненості до протону поверхневих груп та від далекосяжних електростатичних сил. При цьому на розривних крайових поверхнях частинок реакції протонізації-депротонізації можуть відбуватися в слабко кислих, нейтральних чи слабко лужних умовах водного середовища.

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 [18]. Для фізичної адсорбції, зумовленої слабкими компонентами поверхневої енергії, цей час дуже малий і складає до 10^{-13} с. Тому, величина адсорбції, тобто затримки частки поверхнею, є кінетичним фактором, який і 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.

Можливість ефекту затримки в каналному просторі цеоліту та міжшаровому просторі глинистих мінералів впливає із вчення про існування води не лише у вигляді окремих молекул, а й у водних асоціатах – кластерах [59]. Згідно запропонованої моделі в асоціатах водних молекул водневмі зв'язки у воді безперервно утворюються та розриваються. Такий процес може призвести до утворення у викривлених еліпсоїдних порах кліноптилоліту та у міжшаровому просторі філосилікатів тимчасово зв'язаних груп молекул, визначених авторами, як миготливі кластери. Пролонгований час знаходження кластерів тритійованої води в міжшаровому просторі та каналах мінералів забезпечує можливість іммобілізації молекул НТО та іонного $T^+ \leftrightarrow H^+$ обміну між мінералом та молекулами водного тритієвого розчину.

3.3.1. Системи з вихідними мінералами

Отримані дані проведених досліджень в стаціонарних системах дозволили визначити закономірності накопичення тритію в шаруватих силікатах структурних типів: 1:1, 2:1, зі стрічково-канальною структурою та в каркасному натрій-калієвому силікаті – кліноптилоліті. Результати визначення частки запасу тритію у екстрагуваних водних фракціях та розраховані значення коефіцієнтів ізотопно-водневого фракціонування у мінералах, наведено в таблицях 3.8–3.13.

3.3.1.1. Система з шаруватим силікатом структурного типу 1:1

Таблиця 3.8

Розподіл Т в залишковій «НТО» та фракціях вологи, видалених із вихідного каолініту після завершення експерименту

Параметр	Залишок «НТО»	Фракції видалені з каолініту		Загалом
		1	2	
Частка запасу тритію у фракції (%)		82,5	17,5	100%
Питома кількість атомів тритію в одиниці об'єму вологи (T_w, T_m), атом \times мл $^{-1}$	$2,69 \times 10^9$	$2,35 \times 10^9$	$1,75 \times 10^9$	$2,24 \times 10^9$
Коефіцієнт фракціонування, α		0,87	0,65	0,83

Як впливає із даних наведених у таблиці 3.8, незважаючи на відсутність у структурі каолініту молекул води, як транспортних агентів важкого ізотопу до місць розташування ОН-груп, важкий ізотоп водню накопичується в мінеральній матриці.

В умовах достатньо повної зволоженості мінералу, НТО за короткий час заповнює поровий простір між мінеральними частинками та формує початковий адсорбційний шар, що приводить до переважного накопичення тритію в поверхнево-адсорбованому шарі (82,5 %). Надалі включаються механі-

зми ізотопного обміну внаслідок взаємодії поверхнево адсорбованих молекул НТО з внутрішніми ОН-групами в приповерхневих сітках Al-гідроксильних октаедрів кристалітів каолініту.

Ізотопно-водневий обмін в каолініті може відбуватися двома шляхами, які забезпечуються двома типами рухомих протонів. Один тип – це надлишкові протони («швидкі» протони), які знаходяться в зоні протонної провідності. Можливість такого процесу визначається наявністю в структурі каолініту суцільних сіток гідроксилів. У подібних структурах можуть виникати надлишкові протони, здатні швидко мігрувати від однієї ОН-групи до іншої. Час життя протонів у структурній ОН-групі мінералу не перевищує 10^{-12} с, що співставляється з часом їх життя у рідкій фазі води. Тобто цей протон на вільній орбіталі утворює молекулу води з часом життя 10^{-12} с і, відповідно, за 1 с може обмінюватися з 10^{12} ОН-груп. Кількість таких протонів у каолініті може досягати порядку $10^{13} \times \text{моль}^{-1}$ [52].

Інший тип протонів – це дефектні, або «повільні» протони. Вони виникають у структурі внаслідок руйнування ОН-груп, коли замість ОН-груп тимчасово з'являється O^{2-} . Швидкість міграції дефектних протонів в структурній решітці каолініту в 10^6 – 10^7 разів менше, ніж надлишкових. Загалом у каолініті в ізотопно-обмінному процесі можуть брати участь як надлишкові, так і дефектні протони [52].

Слід також зазначити, що в мінералах типу каолініту суцільні сітки ОН-груп локалізовано в структурних пакетах таким чином, що на гранях кристалітів саме вони примикають до водної фази, утворюючи своєрідні адсорбційні центри. Тому тут виникають сприятливі умови для протонів, що вільно мігрують у процесі «вібрацій» у кристалічній матриці та можуть обмінюватися з важкими ізотопами молекул води. Порушення ізотопної (концентраційної) рівноваги, які виникають при цьому, сприяють дифузії іонів тритію з дисоційованих молекул НТО вздовж сіток структурних ОН-груп. Тут внаслідок ізотопного обміну утворюються ОТ-групи, що веде до накопичення важкого ізотопу водню в структурі каолініту. Згідно отриманих експери-

ментальних даних коефіцієнт фракціонування ізотопів α водню в каолініті дорівнює 0,83 [50].

3.3.1.2. Системи з шаруватими силікатами структурного типу 2:1

Таблиця 3.9

Розподіл Т в залишковій «НТО» та фракціях вологи, видалених із вихідного монтморилоніту після завершення експерименту

Параметр	Залишок «НТО»	Фракції видалені з монтморилоніту			Загалом
		1	2	3	
Частка запасу тритію у фракції (%)		69,7	22,7	7,4	100%
Питома кількість атомів тритію в одиниці об'єму вологи (T_w, T_m), атом \times мл $^{-1}$	$8,16 \times 10^8$	$9,86 \times 10^8$	$9,86 \times 10^8$	$9,51 \times 10^8$	$9,83 \times 10^8$
Коефіцієнт фракціонування, α		1,21	1,21	1,17	1,20

Реалізація поверхнево-адсорбційних процесів в монтморилоніті приводить до накопичення тритію в поверхнево-адсорбованій формі на рівні 69,7 % від загального запасу тритію, накопиченого в мінералі. При цьому відбувається ступінь фракціонування ізотопів водню досягає 1,21.

Між пакетами монтморилоніту знаходяться молекули води та обмінні катіони, які власне і визначають особливості мінералів групи монтморилоніту. Вода в монтморилонітах легко адсорбується між пакетами у вигляді цілого числа заповнених шарів молекул з одночасною зміною параметрів ґратки по вісі „с” (рис. 3.5) від 9,6 до 12,5–28 Å та легко видаляється з поміж пакетів. Кількість таких шарів і, відповідно, параметри ґратки деякою мірою визначаються природою міжшарового обмінного катіонного комплексу. При

заповненні міжшарового простору молекули води долають певний потенційний бар'єр, висота якого залежить від кількості молекул води, що там вже знаходяться.

Важливою особливістю кристалічної ґратки монтморилоніту є заміщення 1/6 частини атомів алюмінію в октаедричній сітці на атоми магнію, а також частини атомів кремнію на атоми алюмінію в тетраедричній сітці. Унаслідок цього в ґратці виникає надлишковий від'ємний заряд, компенсація якого забезпечується протонним обміном чи адсорбуванням з міжшарового простору мінералу обмінних катіонів (частіше це Ca^{2+} або Na^+ , рідше K^+ або Mg^{2+}). Присутність таких катіонів в міжшаровому просторі (рис. 3.5) не повністю компенсує надлишковий від'ємний заряд кристалічної ґратки, оскільки від'ємний потенціал октаедричної сітки значною мірою екранується наріжними тетраедричними сітками. Таким чином, плоскі грані, тобто базальні поверхні частинок монтморилоніту, зберігають від'ємний заряд, чим забезпечується обмінний потенціал частинок мінералу.

Накопичення тритію в структурі монтморилоніту відповідає двоступеневій моделі механізму обміну важких ізотопів водню, що знаходяться у вільно мігруючій тритієвій воді з протонами мінеральної матриці.

До початку взаємодії монтморилоніту з НТО, тобто у відсутності водних молекул у міжшаровому просторі обмінні іони (Na, K, Ca, Li та ін.) переміщуються в напрямку гідроксилів та запечатають гексагональні кільця. На початковій стадії процесу внаслідок дифузії молекул води в міжшаровий простір монтморилоніту із зовнішньої по відношенню до частинок мінералу порової води на міжфазовій межі формується подвійний дифузійний шар. Вхідження молекул НТО у міжшаровий простір монтморилоніту прискорюється внаслідок розбухання сухої мінеральної маси при її контакті з тритієвою водою коли відбувається суттєве збільшення відстані між структурними пакетами (рис. 3.6). Процеси дифузії та всмоктування при розбуханні монтморилоніту створюють умови для формування прошарків з міжпакетних молекул НТО та їх взаємодії з протонами мінеральної структури, що приводить

до регідратації іонів та їх вилученню із гексагональних кілець і, як наслідок, до їх повернення в міжшаровий простір.

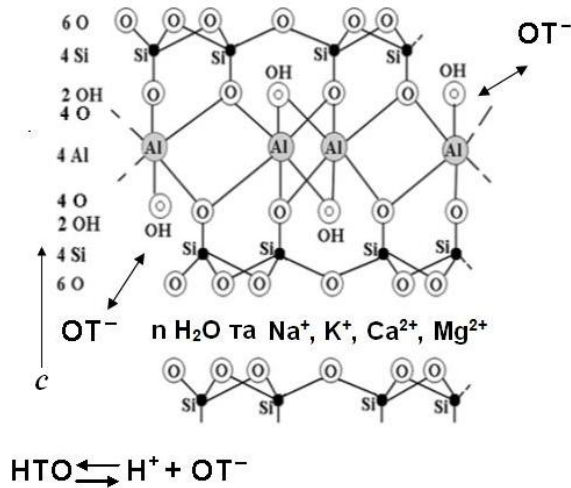


Рис. 3.5 – Схема кристалічної решітки монтморилоніту

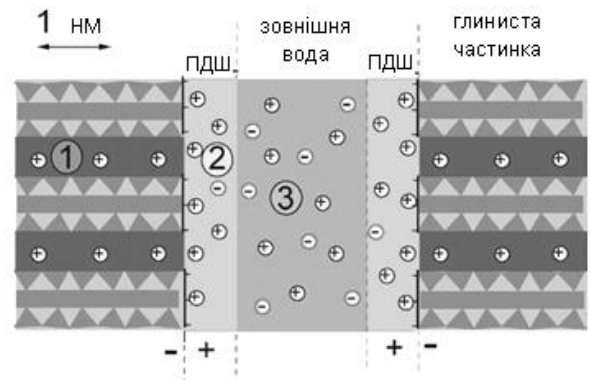


Рис. 3.6 – Типи води в монтморилоніті: 1 – міжшарова вода з обмінними катіонами; 2 – подвійний дифузійний шар (ПДШ); 3 – розподіл зарядів у зовнішній поровій воді [86]

В результаті у тритона молекули НТО збільшується можливість взаємодії з протоном структурної ОН-групи, яка зв'язана з іоном кисню гратки. На другій стадії за рахунок протон-тритонного обміну відбувається перехід тритію з дисоційованих молекул води, розташованих у міжпакетних прошарках, в структурні позиції ОН-груп мінералу.

Все це приводить до того, що процес протон-тритонного обміну в структурних позиціях монтморилоніту відбувається досить інтенсивно на рівні коефіцієнту фракціонування 1,17, що забезпечує міцне закріплення в ньому тритію, вилученого із водного розчину.

Сапоніт є різновидом широкого поняття «сметити». Цей мінерал подібний до монтморилоніту, але відрізняється високим вмістом магнію (до 12 %). Взаємодія сапоніту з НТО дещо відрізняється відносно монтморилоніту.

Таблиця 3.10

Розподіл Т в залишковій «НТО» та фракціях вологи, видалених із вихідного сапоніту після завершення експерименту

Параметр	Залишок «НТО»	Фракції видалені з сапоніту			Загалом
		1	2	3	
Частка запасу тритію у фракції (%)		91,91	5,41	2,7	100%
Питома кількість атомів тритію в одиниці об'єму вологи (T_w , T_m), атом \times мл $^{-1}$	$2,74 \times 10^9$	$2,29 \times 10^9$	$2,24 \times 10^9$	$2,19 \times 10^9$	$2,29 \times 10^9$
Коефіцієнт фракціонування, α		0,84	0,82	0,80	0,83

Відмінністю триоктаедричної кристалічної ґратки сапоніту є те, що Al^{3+} в октаедричному шарі майже повністю заміщений на Mg^{2+} , а Si^{4+} у кремній-кисневих тетраедрах частково заміщений на Al^{3+} [98]. Внаслідок цього в решітці виникає надлишковий від'ємний заряд, компенсація якого забезпечується протонним обміном [52] або адсорбуванням з міжшарового простору мінералу обмінних катіонів (частіше це Ca^{2+} або Na^+ , рідше K^+ чи Mg^{2+}). Плоські грані, тобто базальні поверхні кристалічної ґратки, зберігають від'ємний заряд, чим забезпечується обмінний потенціал частинок мінералу, з накопиченням тритію переважно в поверхнево-адсорбованій формі (91,91 % від загально накопиченого в мінералі). При цьому суттєвого фракціонування ізотопів водню не відбувається ($\alpha = 0,84$).

Далі розпочинається процес молекулярного обміну між рідкою і мінеральною фазами, коли молекули НТО заміщають молекули H_2O в міжшаровому просторі сапоніту. Можливість для такого обміну обумовлена наявніс-

тю міжшарової води, що складає до 4 % маси мінералу. Сила зв'язку між елементарними тришаровими пакетами у сапоніті більш потужна, ніж в монтморилоніті, що підтверджується даними термогравіметричного аналізу. Так, якщо у монтморилоніті видалення міжшарової води відбувається після 250 °С і закінчується при 350 °С, то в сапоніті для цього потрібне прогрівання мінералу до 550–710 °С. Тому цей процес в сапоніті є більш пролонгованим і частково комплексується із ізотопно-водневим заміщенням структурних ОН-груп на ОТ-групи.

Процес ізотопно-водневого обміну в структурі сапоніту менш значущий ($\alpha = 0,83$) і відбувається також повільніше ніж у монтморилоніті внаслідок більшої енергії зв'язку в структурних ОН-групах, про що свідчать дані термогравіметричного аналізу (див. рис. 2.5 Б).

3.3.1.3. Системи з шаруватими силікатами стрічково-канальної структури

В мінералах зі стрічково-канальними структурами накопичення тритію та ізотопно-водневе міжфазове фракціонування відбувається дещо інакше, ніж в глинистих мінералах зі структурними типами 1:1 та 2:1.

Структура і хімічний склад сепіоліту і палигорськиту великою мірою подібні. Їх відмінність полягає в тім, що палигорськіт є діоктаедричним мінералом, в той час як сепіоліт є триоктаедричним мінералом з більшим розміром каналів та елементарних пакетів.

«Триповерхові» стрічки в палигорськіті та сепіоліті 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 визначеними кристалографічними місцями (цеолітна вода).

Таблиця 3.11

Розподіл Т в залишковій «НТО» та фракціях вологи, видалених із вихідного палигорськиту після завершення експерименту

Параметр	Залишок «НТО»	Фракції видалені з палигорськиту			Загалом
		1	2	3	
Частка запасу тритію у фракції (%)		59,60	23,02	17,38	100%
Питома кількість атомів тритію в одиниці об'єму вологи (T_w , T_m), атом \times мл $^{-1}$	$9,07 \times 10^8$	$9,42 \times 10^8$	$9,01 \times 10^8$	$8,73 \times 10^8$	$9,20 \times 10^8$
Коефіцієнт фракціонування, α		1,04	0,99	0,96	1,02

Таблиця 3.12

Розподіл Т в залишковій «НТО» та фракціях вологи, видалених із вихідного сепіоліту після завершення експерименту

Параметр	Залишок «НТО»	Фракції видалені з сепіоліту			Загалом
		1	2	3	
Частка запасу тритію у фракції (%)		64,6	11,0	24,4	100%
Питома кількість атомів тритію в одиниці об'єму вологи (T_w , T_m), атом \times мл $^{-1}$	$7,95 \times 10^8$	$9,16 \times 10^8$	$9,29 \times 10^8$	$1,00 \times 10^9$	$9,39 \times 10^8$
Коефіцієнт фракціонування, α		1,15	1,17	1,18	1,18

Унаслідок взаємодії палигорськиту та сепіоліту з тритієвою водою молекули НТО досить швидко проникають крізь канали мінеральної структури,

де відбувається їх обмін з молекулами цеолітної та координаційно зв'язаної H_2O . Тому, вірогідно, швидкість дифузії НТО вздовж каналів всередину мінералу може бути близькою до швидкості дифузії у міжшаровому просторі монтморилоніту.

В подальшому обмін $(\text{TO})_{\text{liquid}}^-$ цеолітної та координаційно зв'язаної води з $(\text{HO})_{\text{str}}^-$ кристалічної структури палигорськіту та сепіоліту відбувається більш інтенсивно, ніж в монтморилоніті та сапоніті. Це може бути пов'язано з тим, що в цеолітних каналах частина молекул НТО координаційно зв'язується з ненасиченими іонами на бічних стінках каналів у мінералах. Відповідно у палигорськіті та сепіоліті у такій формі накопичується 17,38 та 24,4 % від загального вмісту тритію в мінералах. Більший відсоток накопиченого тритію у структурній формі сепіоліту, обумовлений більшим розміром каналів та елементарних пакетів.

В палигорськіті адсорбційно-десорбційні процеси на поверхні мінеральних частинок сприяють ізотопно-водневому фракціонуванню ($\alpha = 1,04$). В цеолітній і координаційно зв'язаній воді та структурних ОН-групах мінералу ефект протій-третієвого обміну дещо слабший, де коефіцієнт α складає 0,99 та 0,96 відповідно. Загальний ефект ізотопно-водневого фракціонування α у палигорськіті дорівнює 1,02.

В сепіоліті ізотопно-воднєве фракціонування між тритійованою водою і мінеральною фазою відбувається більш значуще. Так, адсорбційно-десорбційні процеси на поверхні мінеральних частинок характеризуються коефіцієнтом α на рівні 1,15, в цеолітній та координаційно зв'язаній воді – на рівні 1,17. Структурні особливості сепіоліту також позитивно проявлені у протон-третонному обміні в позиціях структурних ОН-груп з коефіцієнтом $\alpha = 1,18$, та загальним ефектом фракціонування $\alpha = 1,18$.

3.3.1.4 Система з каркасним силікатом

При взаємодії кліноптилоліту з «НТО» певна частина тритію (до 18 %) адсорбується на поверхні мінеральних частинок (фракція 1, табл. 3.13). Проте

найбільша його кількість затримується у каналному просторі (фракція 2). Ця форма знаходження тритію складає до 73 % від загального його запасу в мінералі. Вхідження тритійованої води в каналний простір забезпечує можливість подальшої взаємодії молекул НТО зі структурою кліноптилоліту і створення найбільш міцно зв'язаної форми в ОН-групах, видалення якої можливе при 700 °С (фракція 3).

Таблиця 3.13

Розподіл Т в залишковій «НТО» та фракціях вологи, видалених із вихідного кліноптилоліту після завершення експерименту

Параметр	Залишок «НТО»	Фракції видалені з цеоліту			Загалом
		1	2	3	
Частка запасу тритію у фракції (%)		18	73	9	100%
Питома кількість атомів тритію в одиниці об'єму вологи (T_w, T_m), атом×мл ⁻¹	$8,8 \times 10^8$	$8,47 \times 10^8$	$9,24 \times 10^8$	$7,69 \times 10^8$	$8,93 \times 10^8$
Коефіцієнт фракціонування, α		0,96	1,05	0,87	1,01

Згідно існуючих уявлень у хімії аквакомплексів [99] повна координаційна сфера гідратованих комплексів натрію і калію, що знаходяться в каналах кліноптилоліту, дорівнює відповідно координаційним числам 6 і 7. У повітряно сухому стані в кліноптилоліті знаходиться невелика кількість поверхнево-адсорбованої води (табл. 3.13). Це приводить до утворення стану ненасиченості координаційних сфер лужних металів, які іммобілізовані на стінках каналів цеоліту (рис. 3.7). Надходження тритійованої води в канали мінералу

веде до заповнення молекулами НТО вільних зв'язків у ненасичених координаційних сферах лужних металів та, як наслідок, до пролонгованої іммобілізації тритію (табл. 6).

На поверхні каналів цеоліту внаслідок Al^{3+}/Si^{4+} заміщень існує поліаніонний каркас [13]. Вода, пересуваючись каналами у вигляді кластерів [59], стикається з некомпенсованим подвійним електричним шаром поверхні тетраедрів кліноптилоліту. При цьому відбувається дисоціація молекул НТО з утворенням ковалентних зв'язків типу $H-O-Si$, а негативний заряд алюмосилікатної поверхні обумовлює рівноважний процес дисоціації у водних розчинах частини приповерхневих OH -груп за схемою « $OH \leftrightarrow O^- \cdots H^+$ » [13].

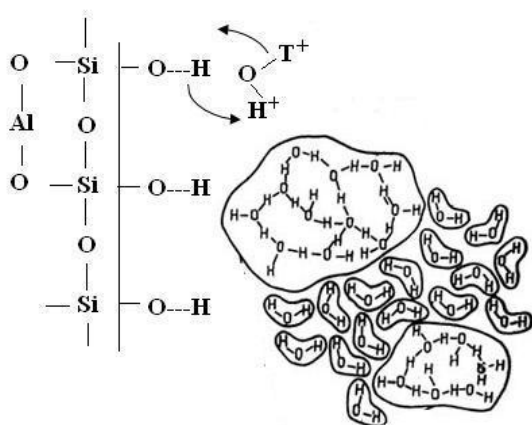


Рис. 3.7 – Схема іонного $T^+ \leftrightarrow H^+$ обміну між кластерами молекул «НТО» та поверхнею каналу кліноптилоліту

Це веде до компенсації дефектів і електростатичного заряду поверхні кристалічного каркасу за рахунок позитивних іонів – протонів і тритонів ($^1H^+$, $^3T^+$). Далі відбувається поетапний ізотопний обмін між протієм і тритієм на міжфазовій границі поверхневих OH -груп цеоліту та молекулярних кластерів води (рис. 3.7). Такий процес веде до формування більш енергетичних зв'язків і міцного закріплення іонів тритію в поверхневих гідроксильних групах.

Таким чином, наявність у вихідному кліноптилоліті інтерстиційної та адсорбованої вологи на початковій стадії взаємодії мінерального адсорбенту з тритійованою водою обумовлює її часткове розбавлення. Надалі розпочинається молекулярний $НТО \leftrightarrow H_2O$ обмін під час адсорбційно-десорбційних процесів на поверхні мінеральних частинок. Але основний внесок у вилучен-

ня тритію із водного розчину забезпечується процесами, що відбуваються безпосередньо в каналах цеоліту. Молекули НТО заповнюють некомпенсовані координаційні сфери катіонів лужних металів, асоційованих зі стінками структурних каналів у кліноптилоліті. Більша частина тритію, вилученого із тритійованої води, закріплюється в каналах мінералу шляхом іонного тритон \rightarrow протонного заміщення. У результаті, вилучений із «НТО» тритій певною мірою закріплюється у міцно зв'язаних формах (9 % вмісту тритію в мінералі).

Перераховані вище процеси в кліноптилоліті сприяють ефекту фракціонування важкого ізотопу водню. Протій-третієвий обмін на поверхні мінеральних часток близький до рівноважного з коефіцієнтом $\alpha = 0,96$. Згідно отриманим експериментальним даним, початок ізотопного поважчання водню фіксується в каналних структурах, де коефіцієнт протій-третієвого фракціонування $\alpha = 1,05$ (таблиця 3.13). Вірогідною причиною такого фракціонування є те, що молекули тритійованої води, які проникають в канали кліноптилоліту можуть на деякий час затримуватися в них внаслідок викривленості еліпсоїдних пор. Це сприяє протон-третієвому обміну в міцно зв'язаних структурних позиціях кліноптилоліту з коефіцієнтом $\alpha = 0,87$. Загалом можна стверджувати, що у кліноптилоліті практично не спостерігається ефект ізотопно-водневого фракціонування ($\alpha = 1,01$).

Отримані експериментальні дані в системах з необробленими вихідними мінералами дозволяють констатувати наступне.

Взаємодія молекул НТО з глинистими мінералами визначається трьома основними механізмами: поверхневою і міжшаровою сорбцією та ізотопним заміщенням в структурних ОН-групах. В глинистих мінералах тритій може накопичуватися в різних формах і структурах. Значна його частина легко адсорбується у вигляді молекул води на поверхні частинок, або ж заповнює міжшарові пори і так же легко видаляється з інфільтраційним потоком. Частина тритію накопичується в міжшаровому просторі і також не є міцно зв'язаною формою. Міграція іонів H^+ ($^3H^+$) із зовнішнього розчину в поверх-

нево зв'язану, міжшарову чи цеолітну воду, а також безпосередньо в цих шарах відбувається подібно до міграції протону (тритону) у вільній воді, хоча і з дещо меншою швидкістю. Найбільш міцно зв'язаною формою знаходження тритію в глинистих мінералах є структурно зв'язані гідроксильні групи.

Автором експериментально встановлено, що у поверхнево адсорбованому стані накопичується в середньому 63 ± 11 % (фракція 1) від загального запасу тритію в мінералі. У міжшаровому просторі чи канальних структурах (фракція 2) ця кількість складає в середньому 24 ± 10 % і в структурних ОН-групах (фракція 3) до 13 ± 9 %.

У каолініті, монтморилоніті та сапоніті, відповідно до їх структурних типів (1:1 та 2:1), після взаємодії з тритійованою водою більша частина вологи (від 69,7 до 92 %) знаходиться у порах та у поверхнево адсорбованому стані (фракція 1). Такий режим в цих системах цілком узгоджується із даними, що опубліковані у довідниковій літературі [92].

Фракціонування ізоотопів водню в результаті адсорбційно-десорбційних процесів на поверхні мінеральних частинок при взаємодії тритійованої води з глинистими мінералами цих структурних типів найбільш інтенсивно відбувається в монтморилоніті (коефіцієнт фракціонування $\alpha = 1,20$). Менш істотно процес протій-трیتیєвого обміну проявлений в каолініті ($\alpha = 0,83$) та в сапоніті ($\alpha = 0,83$).

В мінералах зі стрічково-канальними структурами ізоотопно-водневе фракціонування відбувається дещо інакше. В палигорськіті адсорбційно-десорбційні процеси на поверхні мінеральних частинок сприяють ізоотопно-водневому фракціонуванню ($\alpha = 1,04$). У цеолітній і координаційно зв'язаній воді та структурних ОН-групах мінералу ефект протій-трیتیєвого обміну дещо слабший, де коефіцієнт α становить 0,99 та 0,96 відповідно. Загальний ефект ізоотопно-водневого фракціонування α у палигорськіті дорівнює 1,02.

Найбільш ефективно процес ізоотопно-водневого фракціонування проявлено в сепіоліті, де ефект поважчення водню фіксується у всіх структурних позиціях мінералу (табл. 3.12). В поверхнево адсорбованій формі $\alpha = 1,15$, в

цеолітній та координаційно зв'язаній формі $\alpha = 1,17$ та в міцно зв'язаній формі в позиціях структурних ОН-груп $\alpha = 1,18$. Загальний ефект ізотопно-водневого фракціонування α у сепіоліті дорівнює 1,18.

У цілому ефект фракціонування у вихідних глинистих мінералах спостерігається в монтморилоніті ($\alpha = 1,20$), сепіоліті ($\alpha = 1,18$) та палигорськіті ($\alpha = 1,02$).

У кліноптилоліті фракціонування практично не відбувається ($\alpha = 1,01$). Найбільш істотно проявлення протон-тритонного обміну спостерігається в каналах мінералу ($\alpha = 1,05$), що пояснюється наявністю некомпенсованих зарядів внаслідок ізоморфних заміщень, та викривленістю еліпсоїдних пор в структурі кліноптилоліту.

Таким чином, можливість ефекту фракціонування ізотопів водню внаслідок взаємодії тритійованої води з мінеральними адсорбентами визначається структурою мінералу, адсорбційно-десорбційними процесами на поверхні диспергованих мінеральних частинок та ізотопним тритій-протієвим обміном в структурних позиціях ОН-груп.

3.3.2 Термічно-оброблені мінерали

Термічна обробка мінералів приводить до видалення з мінеральної маси порової та поверхнево адсорбованої води. Поверхня мінеральних часток активується, а базальні ділянки структур, втрачають асоційовані з ними полярні молекули води, але зберігають при цьому некомпенсовані поверхневі заряди. Одночасно термічна обробка мінералу веде до збільшення кількості високоенергетичних адсорбційних центрів [120.].

Процес молекулярної адсорбції на міжфазовій границі «вода – мінеральна частинка» супроводжується формуванням граничного адсорбційного шару [109]. В його межах зазвичай розвивається подвійний електричний шар (ПЕШ), що має характер електричного конденсатора. Порушення електро нейтральності адсорбуючих поверхонь приводить до розвитку в ПЕШ елект-

рокінетичних явищ, поляризації та притягнення, наближених до мінеральної частинки молекул води.

Активація при термічній обробці поверхні мінеральних часток забезпечує часткове фракціонування міксованої водної маси « $\text{H}_2\text{O} + \text{НТО}$ ». У граничному адсорбційному шарі в ході динамічних адсорбційно-десорбційних процесів за часу затримки молекул в граничному шарі порядку 10^{-13}с , важчі молекули НТО затримуються з більшою перевагою. Цей ефект забезпечує більшу можливість для обмінних ізотопно-водневих реакцій в більш міцних позиціях мінералів - в міжшаровому, каналному просторі і в позиціях структурних ОН-груп.

Взаємодія тритійованої води з активованими мінеральними частинками супроводжувалася динамічними адсорбційно-десорбційними процесами та, внаслідок електрокінетичних явищ в ПЕШ, проявом ефекту фракціонування ізотопів водню. Результати екстрагування водних фракцій, виміру в них питомої активності тритію та розраховані значення коефіцієнтів ізотопно-водневого фракціонування у глинистих мінералах та карксовому алюмосилікаті (кліноптилоліті), наведено в таблицях 3.14–3.19.

3.3.2.1. Глинисті мінерали

Термічна обробка мінералів при температурі $110\text{ }^\circ\text{C}$ призвела до звільнення поверхні мінеральних частинок від адсорбованих молекул води (див. табл. 3.2) і їх активації внаслідок збереження на таких поверхнях незкомпенсованих зарядів та збільшення на них кількості високоенергетичних адсорбційних центрів. Додаткового вивільнення молекул H_2O із координаційних сфер лужних катіонів у внутрішніх структурах мінералів не відбулося при такому рівні енергетичного впливу на мінеральну масу (табл. 3.14–3.18).

Таблиця 3.14

Розподіл Т в залишковій «НТО» та фракціях вологи, видалених із термічно-обробленого каолініту після завершення експерименту

Параметр	Залишок «НТО»	Фракції, видалені з каолініту		Загалом
		1	2	
Частка запасу тритію у фракції (%)		72,5	27,5	100
Питома кількість атомів тритію в одиниці об'єму вологи (T_w, T_m), атом \times мл $^{-1}$	$2,21 \times 10^9$	$2,41 \times 10^9$	$2,07 \times 10^9$	$2,32 \times 10^9$
Коефіцієнт фракціонування, α		1,09	0,94	1,05

Таблиця 3.15

Розподіл Т в залишковій «НТО» та фракціях вологи, видалених із термічно-обробленого монтморилоніту після завершення експерименту

Параметр	Залишок «НТО»	Фракції видалені з монтмо- рилоніту			Загалом
		1	2	3	
Частка запасу тритію у фракції (%)		70,15	19,84	10,01	100
Питома кількість атомів тритію в одиниці об'єму вологи (T_w, T_m), атом \times мл $^{-1}$	$2,72 \times 10^9$	$3,24 \times 10^9$	$2,82 \times 10^9$	$2,82 \times 10^9$	$3,11 \times 10^9$
Коефіцієнт фракціонування, α		1,19	1,04	1,03	1,14

Таблиця 3.16

Розподіл Т в залишковій «НТО» та фракціях вологи, видалених із термічно-обробленого сапоніту після завершення експерименту

Параметр	Залишок «НТО»	Фракції видалені з сапоніту			Загалом
		1	2	3	
Частка запасу тритію у фракції (%)		95,3	2,0	2,7	100
Питома кількість атомів тритію в одиниці об'єму вологи (T_w , T_m), атом \times мл $^{-1}$	$2,69 \times 10^9$	$2,53 \times 10^9$	$2,57 \times 10^9$	$1,76 \times 10^9$	$2,51 \times 10^9$
Коефіцієнт фракціонування, α		0,94	0,96	0,66	0,93

Таблиця 3.17

Розподіл Т в залишковій «НТО» та фракціях вологи, видалених із термічно-обробленого палигорськіту після завершення експерименту

Параметр	Залишок «НТО»	Фракції видалені з палигорськіту			Загалом
		1	2	3	
Частка запасу тритію у фракції (%)		78,7	15,7	5,6	100
Питома кількість атомів тритію в одиниці об'єму вологи (T_w , T_m), атом \times мл $^{-1}$	$2,65 \times 10^9$	$2,93 \times 10^9$	$2,95 \times 10^9$	$2,94 \times 10^9$	$2,93 \times 10^9$
Коефіцієнт фракціонування, α		1,11	1,11	1,11	1,11

Розподіл Т в залишковій «НТО» та фракціях вологи, видалених із термічно-обробленого сепіоліту після завершення експерименту

Параметр	Залишок «НТО»	Фракції видалені з сепіоліту			Загалом
		1	2	3	
Частка запасу тритію у фракції (%)		93,5	6,3	0,2	100
Питома кількість атомів тритію в одиниці об'єму вологи (T_w , T_m), атом \times мл $^{-1}$	$2,67 \times 10^9$	$3,04 \times 10^9$	$2,51 \times 10^9$	$2,61 \times 10^9$	$3,01 \times 10^9$
Коефіцієнт фракціонування, α		1,14	0,94	0,98	1,13

При взаємодії термічно оброблених мінералів із тритійованою водою найбільш інтенсивно проявляється захоплення тритію із водного розчину в адсорбованій формі внаслідок динамічних адсорбційно-десорбційних процесів (68,5–95,3 % від загально накопиченого в мінералі). Захоплення тритію в координаційних сферах лужних катіонів в каналах та міжшаровому просторі філосилікатів відбувається за механізмом, аналогічним тому, що притаманний термічно необробленим мінералам, і складає від 2 % в сапоніті до 19,84 % в монтморилоніті. В структурно зв'язаній формі накопичується найменша кількість тритію відповідно від 0,2 % в сепіоліті до 27,5 % в каолініті, в якому відсутній міжшаровий простір.

Електрокінетичні явища в ПЕШ на поверхні мінеральних частинок обумовлюють фракціонування ізотопів водню у цій структурній позиції мінералу. У всіх глинистих мінералах найвищий показник фракціонування зафіксовано в першій фракції від $\alpha = 1,06$ в каолініті до 1,19 в монтморилоніті. В термічно обробленому сепіоліті ефект фракціонування ізотопів водню α фіксується лише в ПАВ і дорівнює 1,14.

У міжшаровому просторі і в каналах, та в структурно зв'язаних формах мінералів при термічній обробці (прогрівання до 110 °С) коефіцієнт фракціонування дещо зменшується. Так, у монтморилоніті коефіцієнт α складає 1,04 в міжшаровому просторі та 1,03 в структурно зв'язаній формі. У палигорськіті коефіцієнт α у всіх формах дорівнює 1,11. У сепіоліті в цеолітній та координаційній воді та в структурно зв'язаних гідроксильних групах спостерігається майже рівноважний процес ізотопно-водневого обміну ($\alpha = 0,94$ та $0,98$ відповідно).

Загальний ефект фракціонування ізотопів водню в термічно оброблених глинистих мінералах найбільш інтенсивно відбувається в монтморилоніті (коефіцієнт фракціонування $\alpha = 1,14$). Дещо менше загальний ефект фракціонування ізотопів водню проявлено в сепіоліті (1,13), палигорськіті (1,11) та каолініті (1,05).

3.3.2.2. Кліноптилоліт

Кількісну характеристику розподілу тритію в формах знаходження з різною енергією зв'язку зі структурою кліноптилоліту, що виділяються з мінеральної маси, в відповідних температурних інтервалах (фракціях) наведено в таблиці 3.19.

Вивільнення мінеральної маси від молекул H_2O та поверхнева активація мінеральних частинок призвели до більш інтенсивного притягування молекул НТО і затримування їх унаслідок реалізації адсорбційно-десорбційних процесів в обезводненому субстраті. Так, у термічно обробленому кліноптилоліті вміст тритію в інтерстиційній та адсорбованій формі збільшується до 69 %.

Відносно меша кількість тритію затримується у каналному просторі (фракція 2, табл. 3.19). Ця форма знаходження тритію складає до 25 % від загального його запасу в мінералі. Зменшення в порівнянні з вихідним кліноптилолітом кількості каналної води, вплинуло на зменшення до 6,7 % кількості адсорбованої вологи в міцно зв'язаних формах.

Таблиця 3.19

Розподіл Т в залишковій «НТО» та фракціях, видалених із термічно обробленого кліноптилоліту після завершення експерименту

Параметр	Залишок «НТО»	Фракції видалені з цеоліту			Загалом
		1	2	3	
Частка запасу тритію у фракції (%)	-	68,5	24,8	6,7	100
Питома кількість атомів тритію в одиниці об'єму води (T_w, T_m), атом \times мл ⁻¹	$2,36 \times 10^9$	$2,76 \times 10^9$	$2,74 \times 10^9$	$2,49 \times 10^9$	$2,74 \times 10^9$
Коефіцієнт фракціонування, α .	-	1,17	1,16	1,05	1,16

Електрокінетичні явища в ПЕШ зумовили фракціонування ізоотопів водню з коефіцієнтом $\alpha = 1,17$ в поверхнево-адсорбованій формі (фракція 1, табл. 3.19).

Наявність аналогічної з вихідним кліноптилолітом неповної заповненості координаційних сфер лужних катіонів забезпечило можливість фракціонування ізоотопів водню з коефіцієнтом $\alpha = 1,16$ (фракція 2, табл. 3.19). Термічна обробка кліноптилоліту змінила співвідношення ізоотопів водню в гідроксильних групах, де відповідно збільшився коефіцієнт фракціонування на 20 % і дорівнює $\alpha = 1,05$ (фракція 3, табл. 3.19). Загальний коефіцієнт ізоотопно-водневого фракціонування α в кліноптилоліті становить 1,16.

Співставлення отриманих експериментальних даних свідчить, що термічна обробка змінює властивості досліджуваних мінералів щодо фракціонування ізоотопів водню в системі «мінерал-третійована вода» (табл. 3.20).

Для каолініту термічна обробка сприяла процесу фракціонування ізоотопів водню, якого не спостерігалось у вихідному необробленому мінералі. В

палигорськіті коефіцієнт фракціонування виріс на 9 % (1,02 та 1,11 відповідно до та після термічної активації). Покращився ефект фракціонування також в сапоніті на 12 % (0,83 та 0,93 відповідно). Лише для монтморилоніту та сепіоліту після термічної обробки показники дещо зменшуються, але при цьому фракціонування залишається на достатньо високому рівні (1,14 та 1,16 відповідно).

Таблиця 3.20

Вплив термічної обробки на ізотопно-водневе фракціонування

Мінерал	Коефіцієнт фракціонування вихідного мінералу, α .	Коефіцієнт фракціонування термічно-обробленого мінералу, α .	Ступінь впливу термічної обробки на ізотопно-водневе фракціонування, %
Монтморилоніт	1,2	1,14	-5
Сепіоліт	1,18	1,13	-4
Палигорськіт	1,02	1,11	9
Сапоніт	0,83	0,93	12
Цеоліт	1,01	1,16	15
Каолініт	0,83	1,05	27

У кліноптилоліті коефіцієнт фракціонування збільшився для всіх форм знаходження тритію. Термічна обробка змінила перерозподіл тритію в мінералі переважно в поверхнево адсорбованій формі (68,5 % замість 18 % в необробленому мінералі) та сприяла ефекту фракціонування у всіх позиціях (1,17 в ПАВ, 1,16 в каналній та 1,05 в міцно зв'язаній формах).

Таким чином, можна констатувати, що всі глинисті мінерали та кліноптилоліт Сокирницького родовища мають необхідні властивості для використання їх в якості адсорбентів тритію із водних розчинів і захисту навколишнього середовища від тритієвого забруднення. Комплекс корисних властиво-

стей кожного з мінералів дозволяє використовувати їх також для очищення багатокomпонентних промислових скидів, що вміщують тритій.

Висновки до 3 розділу.

1. Встановлено, що глинисті мінерали та кліноптилоліт здатні вилучати тритій з водного розчину. Глинисті мінерали структурного типу 2:1 – монтморилоніт і сапоніт відзначаються найвищим питомим запасом тритію в мінералі (8,07 та 8,46 Бк×г⁻¹). Мінерали зі стрічково-канальною структурою мають менші показники накопичення тритію (6,63; 7,27 Бк×г⁻¹). Ефективність зниження питомої активності тритію у «НТО» термічно необробленими глинистими мінералами збільшується в ряду систем: Сапоніт < Каолініт < Палигорськіт < Сепіоліт < Монтморилоніт. В кліноптилоліті накопичується до 4,03 Бк×г⁻¹ тритію вилученого з тритійованої води, а залишкова питома активність тритію в «НТО» склала 58 % від її початкової величини. Це підтверджує раціональність його використання в фільтраційних системах з філосилікатами.

2. Тритій, накопичений у вихідних шаруватих силікатах структурних типів: 1:1, 2:1 та зі стрічково-канальною структурою, розподіляється наступним чином:

– у поверхнево адсорбованому стані – від 59,6 до 91,91 %, в середньому – 75,5 %;

– у міжшаровому просторі та каналних структурах – 2–23 %, в середньому – 12,5 %;

– у структурних ОН-групах – 5,41–24,4 %, в середньому – 15 %.

Термічна обробка не змінює розподіл тритію між різними формами знаходження в глинистих мінералах.

3. В кліноптилоліті накопичення тритію у вихідному та термічно-обробленому мінералі відрізняється. У вихідному – більша частина (73 %) накопичується в каналах мінералу. Після термічної обробки 68,5 % накопиченого тритію в мінералі знаходиться в поверхнево адсорбованій воді (ПАВ).

4. Термічна обробка покращує здатність глинистих мінералів адсорбувати тритій із водних розчинів. Накопичення тритію в термічно-оброблених глинистих мінералах збільшується від 1,7 % (в сапоніті) до 16 % (в монтморилоніті). Після встановлення в закритих водно-мінеральних системах міжфазового рівноважного стану частка від запасу тритію від наявної в системі, становить в монтморилоніті до 52 %, а в сепіоліті до 53 %.

5. Експериментальними дослідженнями у закритих двофазних стаціонарних системах виявлено фракціонування ізотопів водню при взаємодії глинистих мінералів та кліноптилоліту з тритійованою водою. Фракціонування відбувається унаслідок процесів: поверхневої адсорбції, міжшарового молекулярного обміну та ізотопного обміну в структурних ОН-групах, його величина залежить від структури мінералу. Ефект фракціонування у необроблених глинистих мінералах спостерігається в монтморилоніті ($\alpha = 1,20$), сепіоліті ($\alpha = 1,18$) та палигорськіті ($\alpha = 1,02$). Загальний ефект фракціонування ізотопів водню в термічно оброблених глинистих мінералах найбільш інтенсивно відбувається в монтморилоніті (коефіцієнт фракціонування $\alpha = 1,14$). Дещо менше загальний ефект фракціонування ізотопів водню проявлено в сепіоліті (1,13), палигорськіті (1,11) та каолініті (1,05). В кліноптилоліті коефіцієнт ізотопно-водневого фракціонування α становить 1,01, та після термічної обробки – 1,16.

6. Співставлення отриманих експериментальних даних свідчить, що термічна обробка змінює властивості досліджуваних мінералів щодо фракціонування ізотопів водню в системі «мінерал – тритійована вода». Термічна обробка сприяє активації поверхні мінеральних часток, що забезпечує більшу можливість для обмінних ізотопно-водневих реакцій в більш міцних позиціях мінералів – в міжшаровому, каналному просторі і в позиціях структурних ОН-груп. Взаємодія тритійованої води з активованими мінеральними частинками супроводжувалася динамічними адсорбційно-десорбційними процесами та, внаслідок електрокінетичних явищ в подвійному-електричному шарі (ПЕШ), проявом ефекту фракціонування ізотопів водню.

Розділ 4

Динамічні водно-мінеральні системи

З метою визначення можливості використання глинистих мінералів в технологіях детритізації рідких радіоактивних відходів, а саме для запобігання забруднення навколишнього природного середовища тритієм були створені модельні системи із різним співвідношенням глинистої та цеолітової компонент в мінеральних сумішах. В експериментах досліджувалися фільтраційні та адсорбційно-десорбційні характеристики мінеральних композитів.

Властиве глинам інтенсивне розбухання при її контакті з водним розчином призводить до закупорювання фільтраційних каналів в композиті і, відповідно, до зменшення швидкості фільтрації. Тому для експериментів були створені мінеральні композити на основі цеоліту, який не розбухає та поліпшує фільтраційну проникність глинистих мінералів. Мінеральна маса утвореної суміші подрібнювалася і просіювалася крізь сито з розміром отворів 0,25 мм, ретельно перемішувалася і поміщалася у фільтраційні колонки. Схему експериментальної установки наведено на рисунку 4.1.

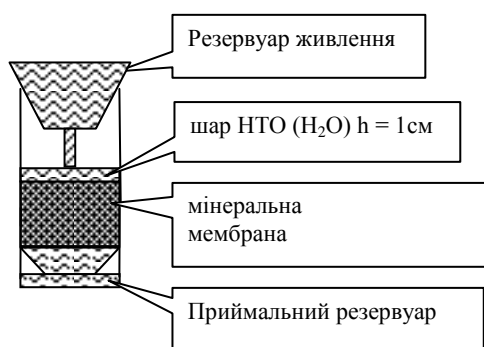


Рис. 4.1 – Схема експерименту з фільтрації НТО (H_2O) крізь композитну мембрану

Крізь утворену мембрану на першій стадії експерименту профільтровували тритійовану воду «НТО» для визначення параметрів фільтрації, адсорбції та ізотопно-водневого обміну між мінеральною та рідкою фазами. На другій стадії експериментів після завершення фільтрації «НТО» профільтровували крізь цю ж мембрану дистильовану воду для визначення параметрів процесу вилуговування тритію з мінерального сорбенту.

Швидкість фільтрації оцінена згідно закону Дарсі (рівняння 4.1):

$$V_k = Q/S = K I; \quad |I = 1, V_k = K| \quad (4.1)$$

де V_k – швидкість фільтрації, Q – витрата води ($\text{см}^3 \times \text{добу}^{-1}$), S – площа поперечного перерізу циліндру, де розміщувалась мембрана (см^2), I – напірний градієнт.

Оскільки в умовах експериментів $I = 1$ то, відповідно, V_k обчислювалось як відношення витрати води Q ($\text{см}^3 \times \text{добу}^{-1}$) до площі поперечного перерізу циліндру, де розміщувалась мембрана S (см^2).

Проби фільтрату після очищення від органічних домішок (окиснення додаванням до розчину $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) та дистиляції змішували із сцинтилятором Ni Sife 3 Wallace у співвідношенні 8:12. Вміст тритію в підготовлених таким чином коктейлях визначався на рідинному сцинтиляційному β -спектрометрі $\text{Quantulus 1220 (LKW Wallace)}$.

Можливість використання мінеральних мембран в якості реагенту для зниження концентрації тритію в НТО, що фільтрується крізь водопроникний реакційний бар'єр, визначається головним чином тими характеристиками, які можуть забезпечити достатню для конкретних технологічних задач швидкість фільтрації і прийнятну ефективність екстракції тритію з фільтрату.

Для оцінки ступеня очищення НТО від тритію використано показник P_i , що обчислюється як відношення питомої активності тритію у фільтраті до його питомої активності у вихідній тритієвій воді (див. рівняння 3.2).

Зменшення питомої активності тритію у фільтраті, обумовлене вилученням його з НТО, приводить до накопичення важкого ізотопу водню у мінеральній мембрані. Для кількісної характеристики цього процесу використано показник Q_m , що обчислюється як різниця запасу тритію у вихідному об'ємі НТО, який профільтрували крізь мінеральне середовище, та його запасу у фільтраті після пропускання крізь глинисто-цеолітову мембрану (див. вираз 3.3).

Для оцінки ефективності мінеральних композитів відносно вилучення тритію з розчинів НТО, його утримування при адсорбційно-десорбційних процесах та ізотопно-водневому обміні використано опосередкований показник – коефіцієнт накопичення K_{ac} (рівняння 4.2 та 4.3):

$$K_{ac} = Q_m \times Q_w^{-1} \times 100 \%, \quad (4.2)$$

$$Q_m = Q_w - Q_f \quad (4.3)$$

де: Q_m – запас тритію в мінеральному середовищі, який обчислюється як різниця запасів тритію в НТО на вході в мінеральне середовище Q_w (Бк) та його запасу у фільтраті Q_f після пропускання крізь піщано-глинисту суміш, Бк.

4.1. Взаємодія компонентів мінеральних композитів з «НТО»

Можливість використання глинисто-цеолітових мембран для зниження концентрації тритію в тритійованій воді, що фільтрується, визначається головним чином тими характеристиками, які можуть забезпечити достатню для конкретних технологічних задач швидкість фільтрації і прийнятну ефективність екстракції тритію з фільтрату. Головними факторами в цьому сенсі є мінеральний склад та співвідношення мінеральних складових у композиті, а також потужність самої мембрани. Визначення їх впливу на фільтраційні та екстракційні процеси досліджено на серії експериментальних систем (табл. 4.1).

Таблиця 4.1

Склад модельних систем з мембранами із глинисто-цеолітових композитів

Композит	Шифр системи	Співвідношення компонентів, %	Товщина мембрани, мм
Монтморилоніт-цеоліт	Н-18	50 / 50	50
	Н-19	30 / 70	50
	Н-29	50 / 50	40
	Н-30	50 / 50	80
	Н-31	50 / 50	120
	Н-37	40 / 60	80

	H-39	50 / 50	60
Сапоніт-цеоліт	H-65	50 / 50	80
Палигорськіт-цеоліт	H-35	40 / 60	80
	H-45	40 / 60	40
Сепіоліт-цеоліт	H-36	40 / 60	80
	H-46	50 / 50	80
	H-47	60 / 40	80
	H-48	70 / 30	80
	H-41	50 / 50	100

4.1.1. Монтморилоніт-цеолітові композити

Вплив потужності мінеральної мембрани на протікання фільтраційних і адсорбційних процесів досліджено на модельних системах Н-29, Н-30 і Н-31, в яких потужність мембрани складала відповідно 40, 80 і 120 мм при паритетному співвідношенні монтморилоніту і цеоліту (50/50 %) (табл. 4.1). Маса композиту, використаного для створення мембран в системах Н-29, Н-30 і Н-31 складала відповідно: 49 г, 91 г та 120 г.

На основі отриманих даних, шляхом апроксимації використовуючи метод ітерації стандартними засобами в програмі Statistica, було побудовано графіки змін швидкостей фільтрації тритієвої води крізь глинисті мембрани, часток питомої активності тритію (P_i) та динаміки накопичення запасу тритію в мінеральних композитах.

Як видно з рисунку 4.2, збільшення потужності монтморилоніт-цеолітової мембрани від 40 до 80 мм приводить до зменшення швидкості фільтрації майже втричі, а від 80 до 120 мм – вдвічі. При цьому на початковій стадії швидкість фільтрації зростає за перші 6 діб, але потім поступово (системи Н-29 та Н-30) або більш стрімко (система Н-31) зменшується унаслідок розбухання монтморилоніту.

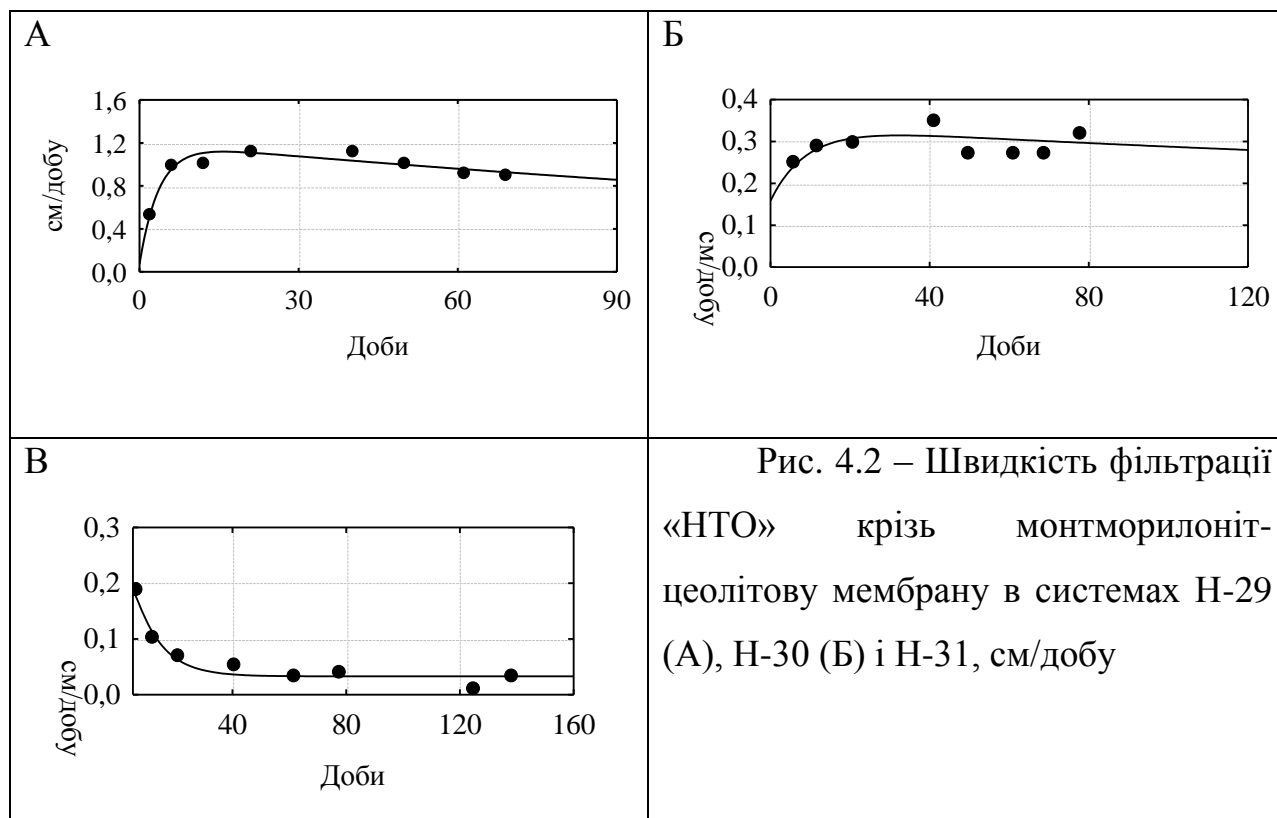
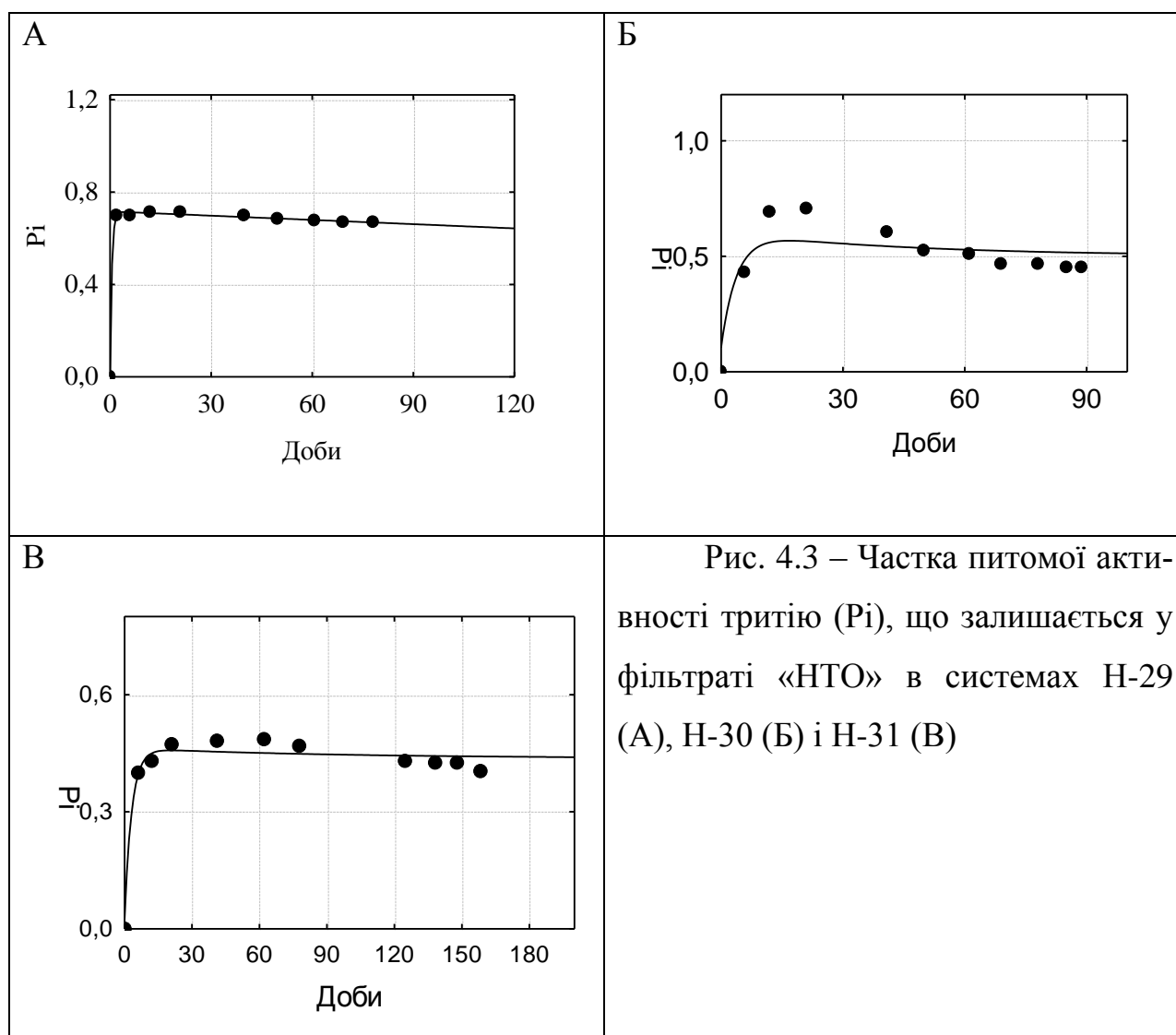


Рис. 4.2 – Швидкість фільтрації «НТО» крізь монтморилоніт-цеолітову мембрану в системах Н-29 (А), Н-30 (Б) і Н-31, см/добу

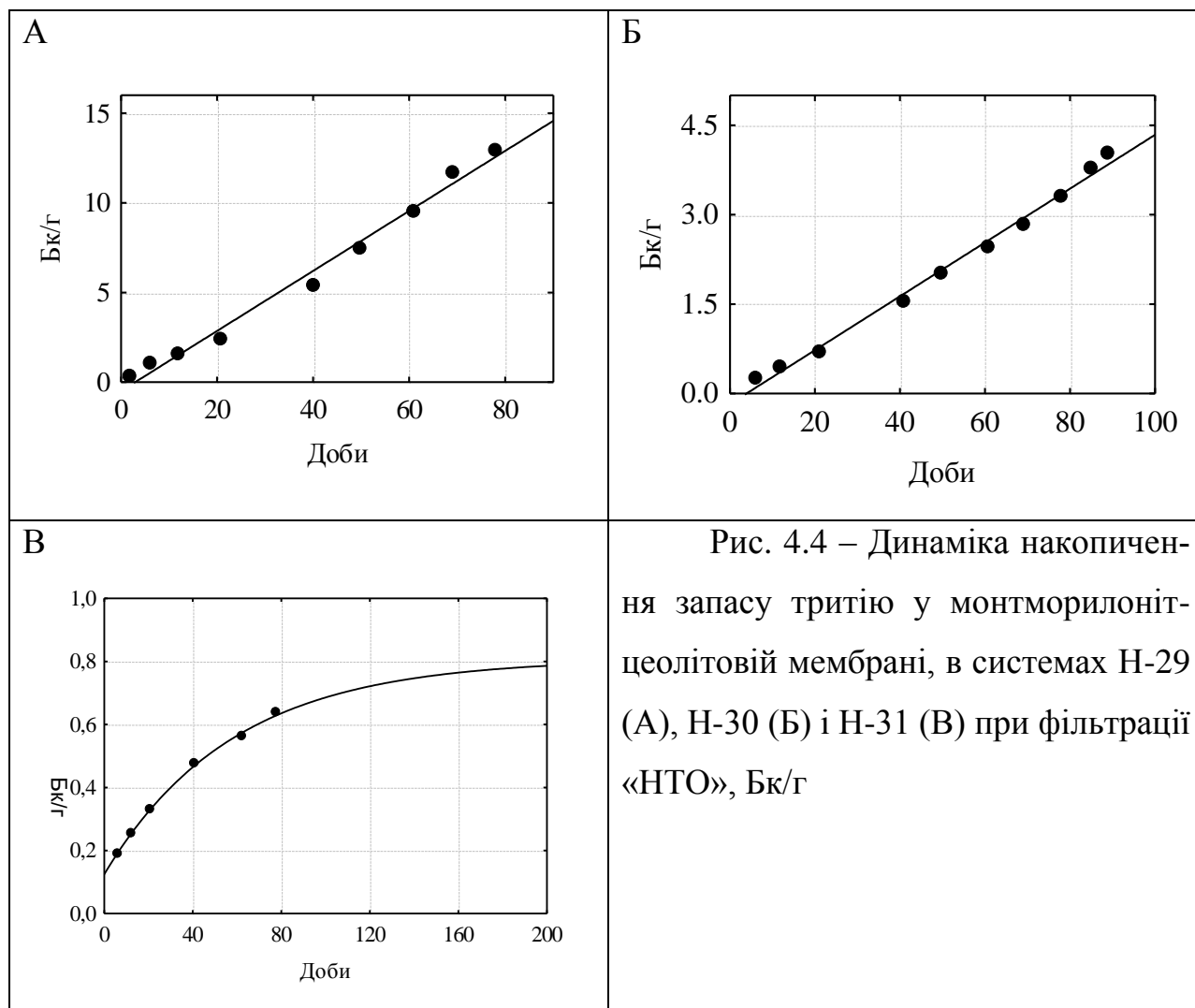
В залежності від швидкості фільтрації «НТО» крізь монтморилоніт-цеолітові мембрани змінюється і перебіг процесів протій-третієвого обміну між мінеральною і рідкою фазами. На початковій стадії, що триває від 12 (система Н-31) до 20 діб (система Н-29) відбувається розбавлення «НТО», що фільтрується крізь мембрану протієвою водою, яка від початку містилась у глинистих мінералах. Таке розбавлення найменше проявляється в системі Н-29, де потужність мембрани найменша і питома активність тритію у фільтраті найвища (до 90 % від значень у вихідній «НТО»).

Зі зміною потужності мембрани змінюється режим накопичення тритію, вилученого із водного розчину, і його накопичення в композиті. Збільшення потужності мембрани приводить до збільшення кількості глинистих частинок, як реакційних центрів для міжфазового ізотопно-водневого обміну і час взаємодії молекул НТО з глинистим мінералом. Це приводить до більш інтенсивного вилучення тритію з водного розчину, що відображається у зменшенні частки питомої активності тритію у фільтраті від системи Н-29 до системи Н-31 (рис. 4.3).



Збільшення швидкості фільтрації веде до збільшення запасу тритію у «НТО», що фільтрується крізь мінеральну мембрану і, відповідно, до більшої можливості накопичення тритію в композиті. Так, в системах Н-29 і Н-30 накопичення тритію має майже лінійний адитивний характер (рис. 4.4 А, Б).

В системі Н-31 зменшення швидкості фільтрації супроводжується зменшенням кількості вихідної «НТО», що фільтрується крізь мембрану тобто зменшується загальна кількість тритію, що проходить з вихідною «НТО» крізь композит (рис. 4.4 В). Це зменшує можливість реалізації адсорбційного потенціалу композиту і приводить до уповільнення з часом накопичення запасу тритію в глинистому мінералі.



Розподіл запасу тритію в композитах систем Н-29, Н-30 і Н-31 між поверхнево адсорбованою і структурно зв'язаною формами знаходження представлено на рисунку 4.5.

З наведених даних видно, що зі збільшенням потужності монтморилоніт-цеолітової мембрани з паритетним співвідношенням складових частин і, відповідно, зі збільшенням її мінеральної маси відбувається зменшення швидкості фільтрації НТО. Це приводить до збільшення коефіцієнта накопичення тритію в композиті і одночасно до формування відповідного розподілу запасу тритію між структурною і адсорбційною формами знаходження (рис. 4.5). Більша кількість глинистого мінералу в композиті мембрани приводить до більшого утримання тритію в адсорбованій формі (від 22 % в системі Н-29 до 58 % в системі Н-31). Відповідно зменшується відсоток запасу, накопиченого

в композитній мембрані в структурно зв'язаній формі (від 78 % в системі Н-29 до 42 % в системі Н-31).

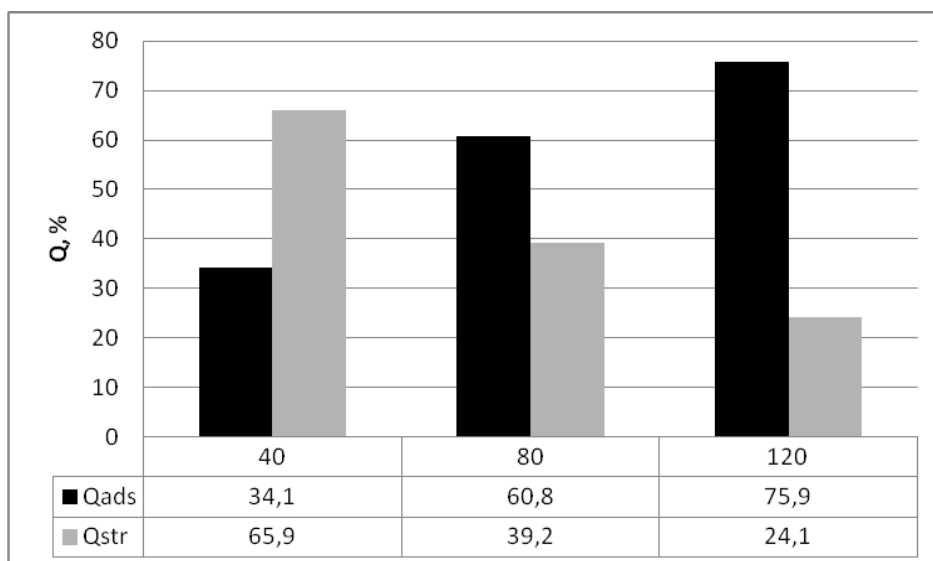


Рис. 4.5 – Розподіл запасу тритію в композитах систем Н-29 (А), Н-30 (Б) і Н-31 (В) між поверхнево адсорбованою (Q_{ads}) і структурно зв'язаною (Q_{str}) формами знаходження

За допомогою модельних системах Н-19 і Н-18 (див. табл. 4.1) досліджено вплив на фільтраційно-адсорбційні властивості композитів, де співвідношення монтморилоніту і більш інертного матеріалу – цеоліту складає відповідно у відсотках 30/70 і 50/50. Маса мембран дорівнювала 300 г.

Для оцінки потенційної ефективності композиту накопичувати тритій використано інтегральний показник K_{ac} . Коефіцієнт накопичення для системи з 30 % монтморилоніту рівний 74,6, а для 50 % – 72,4.

Утворений запас тритію в мінеральній мембрані частково представлений у поверхнево адсорбованій формі, а частково у структурно зв'язаній формі. Розподіл запасу тритію в композитах систем Н-18 і Н-19 між поверхнево адсорбованою і структурно зв'язаною формами знаходження представлено на рисунку 4.6.

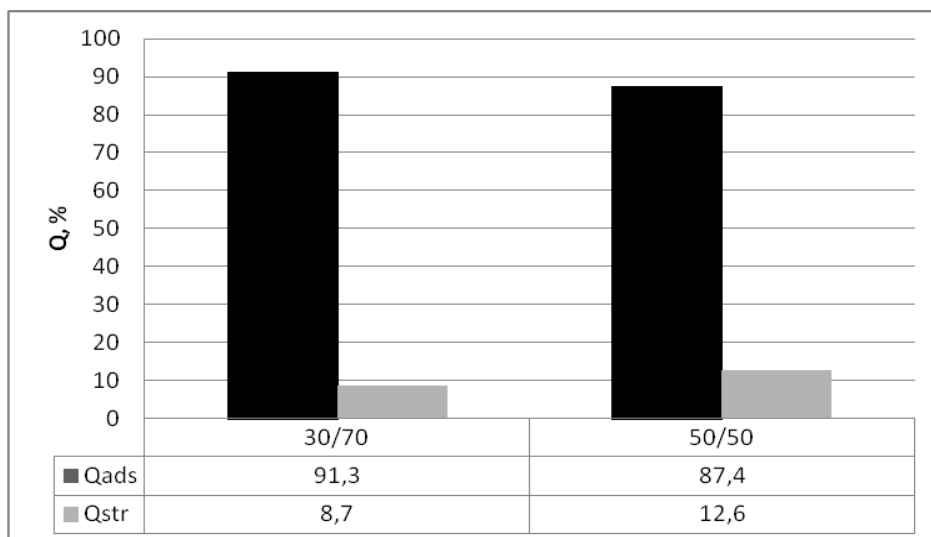


Рис. 4.6 – Розподіл запасу тритію в композитах систем Н-18 і Н-19 між поверхнево адсорбованою (Q_{ads}) і структурно зв'язаною (Q_{str}) формами знаходження

Деяке зниження швидкості фільтрації при збільшенні вмісту монтморилоніту (система з 50 % монтморилоніту) збільшує час та ступінь доступу носія тритію (НТО) до реакційних центрів більшої кількості частинок глинистих мінералів в середовищі фільтрації. Це, в свою чергу, визначає підвищення ефективності реалізації механізмів вилучення тритію ($Q_{str} = 12,6$) з його водного розчину, а саме адсорбції молекул НТО на глинистих частинках, молекулярного $\text{НТО} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ обміну в міжшаровому просторі глинистого мінералу та ізотопно-водневого обміну в позиціях структурних гідроксилів [75, 84].

4.1.2. Системи з різними глинистими мінералами

Вплив типу глинистого мінералу в складі композиту на фільтраційний процес та вилучення тритію з НТО досліджено на серії модельних систем, утворених із 40 % глинистого мінералу і 60 % цеоліту. В якості глинистої складової композитів використані: палигорськіт (система Н-35), сепіоліт (система Н-36), монтморилоніт (система Н-37) і сапоніт (система Н-65) (табл. 4.1).

Залежність від типу глинистого мінералу швидкості фільтрації, зміни питомої активності тритію у фільтраті та режиму накопичення тритію в композитах відображена на рисунках 4.7, 4.8 та 4.9.

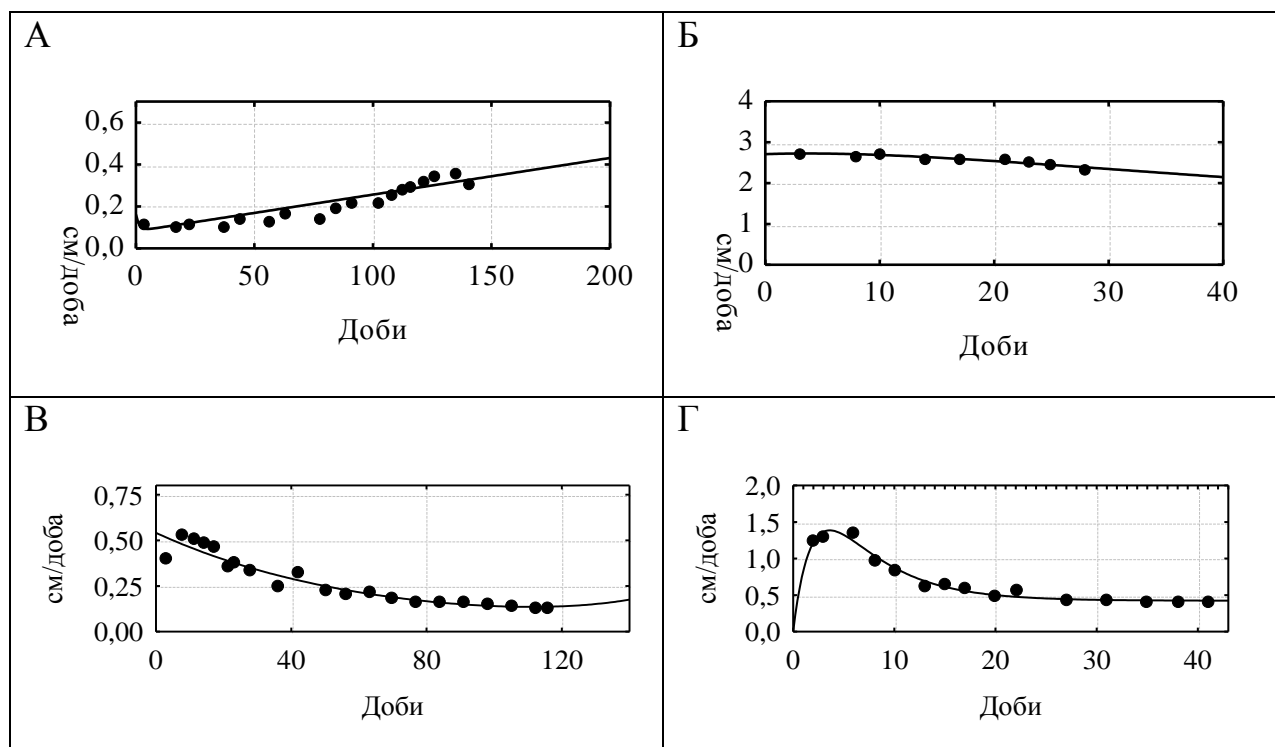


Рис. 4.7 – Швидкість фільтрації НТО крізь глинисто-цеолітові мембрани в системах Н-35 (А), Н-36 (Б), Н-37 (В) і Н-65 (Г), см/добу

Найбільша швидкість фільтрації на рівні $2,6\text{--}3,2\text{ см}\cdot\text{добу}^{-1}$ спостерігається в сепіоліт-цеолітовому композиті (система Н-36). При такому фільтраційному режимі обмежується час взаємодії молекул НТО з мінеральною матрицею, що приводить до збереження у фільтраті значної кількості тритію (див. рис. 4.7 Б). Тим не менше, профільтровування значних об'ємів тритієвої води крізь композитну мембрану забезпечує доставку до реакційних центрів мінерального середовища і накопичення в такому композиті значної кількості тритію (рис. 4.8 Б).

В палигорськіт-цеолітовому композиті з часом спостерігалось збільшення швидкості фільтрації, а відтак і збільшення об'єму профільтрованої крізь мінеральну мембрану «НТО». Це, в свою чергу, забезпечувало більшу можливість реалізації адсорбційного потенціалу у стрічково-каналних структурах глинистого мінералу (див. рис. 4.7 А, рис. 4.8 А).

Для композитів, де глиниста складова представлена мінералами зі структурним типом 2:1 тобто монтморилонітом і сапонітом (див. рис. 4.7 В і Г), на стадії початкового розбухання швидкість фільтрації за перші 6–10 діб зростає. Надалі по мірі розбухання глинистого мінералу вона поступово знижується відповідно до 0,11 і 0,42 см×добу⁻¹.

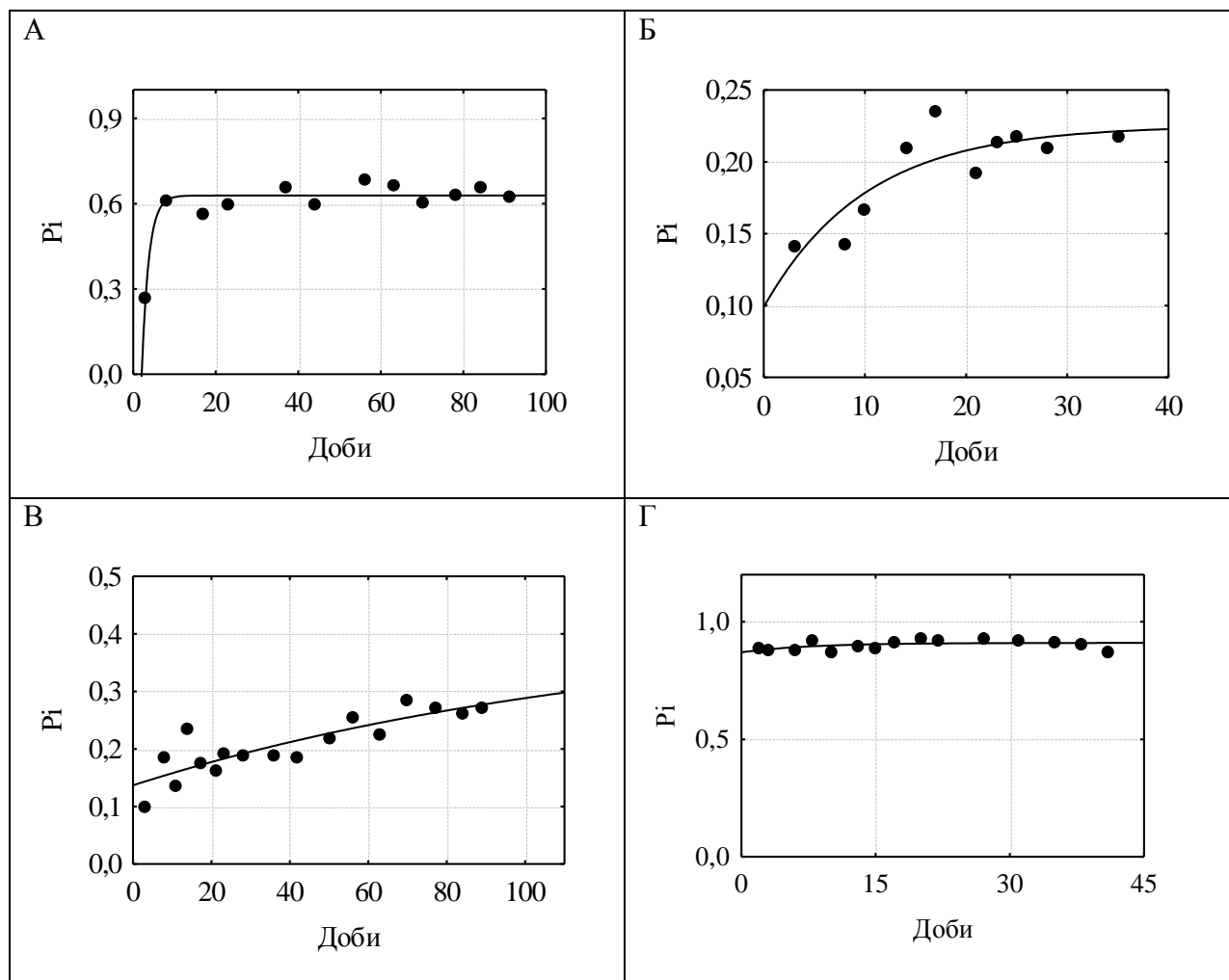


Рис. 4.8 – Частка питомої активності тритію P_i у фільтраті НТО в системах Н-35 (А), Н-36 (Б), Н-37 (В) і Н-65 (Г)

При фільтрації тритійованої води крізь композитні глинисто-цеолітові мембрани спостерігається зменшення її питомої активності. За перші 3–5 діб цей процес обумовлюється частковим розбавленням концентрації тритію у фільтраті «НТО» за рахунок протієвої води (H_2O), що міститься у мінеральній субстанції навіть у повітряно сухій вихідній мінеральній масі (див. рис. 4.8). Як показали результати диференційного термогравіметричного аналізу,

потенціал для такого розбавлення в глинистих мінералах досить вагомий і складає від 10,5 % маси мінералу в палигорськіті та сепіоліті і до 13 % в монтморилоніті і сапоніті.

В подальшому на процес вилучення тритію із водного розчину впливають особливості структур глинистих мінералів – головної поглинаючої складової композитних мембран. В палигорськіт-цеолітовому композиті невелика швидкість фільтрації на початковій стадії процесу обумовлює більш довгий контакт розчину «НТО» зі структурними обмінними позиціями в мінералі. Це приводить до більш інтенсивного ізотопного обміну між молекулами НТО та ОН-групами мінералу. Згодом швидкість фільтрації зростає і, як наслідок, збільшується відсоток тритію, що залишається у фільтраті (див. рис. 4.8 А).

В сепіоліт-цеолітовому композиті (система Н-36) після етапу розбавлення «НТО», що фільтрується крізь мембрану, процес вилучення тритію стабілізується протягом наступних 30 діб. За цей час реалізується потенціал координаційно зв'язаної води на крайових поверхнях структурних каналів сепіоліту, як транзитної субстанції для подальшого ізотопно-водневого обміну зі структурними ОН-групами мінералу.

В монтморилоніт-цеолітовому і сапоніт-цеолітовому композитах збільшення вилучення тритію із НТО, що фільтрується крізь композитну мембрану, починається з 15 доби фільтрації. За цей час, вірогідно, відбувалася регідратація катіонів, що запечатували гексагональні кільця мінералів. Це вело до розсування структурних пакетів, збільшенню міжшарового простору і, як наслідок, звільненню лунок гексагональних кілець в мінеральній структурі. Після цього утворювався більш вільний доступ молекул НТО до реакційних позицій в мінералах і розпочинався більш ефективний процес ізотопно-водневого обміну між фільтратом і глинистим мінералом.

Далі в глинистих мінералах композитів розпочинався процес молекулярного обміну між рідкою і мінеральною фазами, коли молекули НТО

заміщають молекули H_2O в міжшаровому просторі мінералів. Можливість для такого обміну обумовлена наявністю міжшарової води, що складає від 4,5 % маси мінералу в монтморилоніті до 7,4 % в палигорськіті.

Слід відзначити, що в структурній групі 2:1 сила зв'язку між елементарними тришаровими пакетами у сапоніті більш потужна, ніж в монтморилоніті. Це підтверджується даними термогравіметричного аналізу. Так, якщо у монтморилоніті видалення міжшарової води відбувається після 250 °С, то в сапоніті для цього потрібне прогрівання мінералу до 400–710 °С. Тому в сапоніті процес молекулярного НТО \leftrightarrow H_2O обміну в міжшаровому просторі є більш пролонгованим і в деякій мірі комплексується із початком ізотопно-водневого заміщення структурних ОН-груп на ОТ-групи.

Динаміка накопичення тритію в системах з різними глинистими мінералами відбувалася дещо по різному. У палигорськіт-цеолітовому композиті з часом зростала швидкість фільтрації «НТО» крізь мінеральну мембрану. Це призвело до збільшення об'єму профільтрованої тритійованої води крізь мембрану. Достатня адсорбційна ємність палигорськіту забезпечила експоненційне зростання запасу тритію в композиті навіть при досить стабільному рівні вилучення тритію з фільтрату (рис. 4.9 А).

У сепіоліт-цеолітовому композиті більша, ніж в інших мінеральних композитах швидкість фільтрації «НТО» забезпечувала майже рівномірне постачання тритію до реакційних центрів сепіоліту. Це призвело до стабільного, теж експоненційного, але більш ефективного, ніж в системі Н-35 зростання запасу тритію в мембрані (рис. 4.9 Б). Так, сепіоліт забезпечує накопичення 8 Бк тритію в кожному грамі композиту на 35 добу, тоді як у палигорськітовому композиті такий результат досягається лише на 144 добу.

В монтморилоніт-цеолітовому композиті розбухання глинистої складової композиту уповільнювало фільтраційний потік «НТО» крізь мембрану. Це зменшувало кількість тритію привнесеного в мембрану, а відтак зменшувало можливість реалізувати адсорбційний потенціал монтморилоніту (рис. 4.9 В).

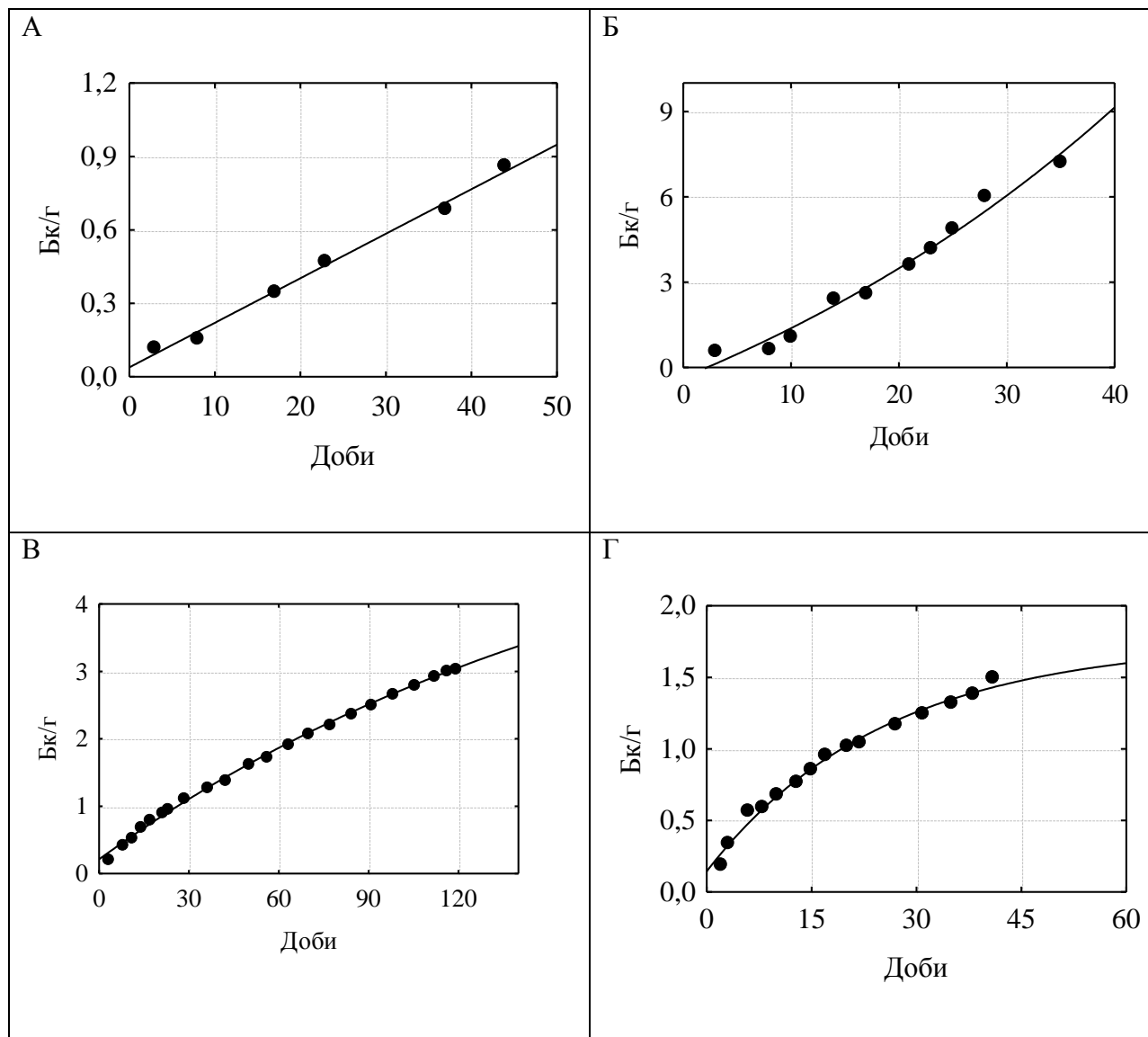


Рис. 4.9 – Динаміка накопичення запасу тритію у глинисто-цеолітових мембранах в системах Н-35 (А), Н-36 (Б), Н-37 (В) і Н-65 (Г), Бк/г

Фільтрація НТО крізь сапоніт-цеолітову мембрану супроводжується майже адитивним накопиченням тритію, вилученого із НТО у мінеральному адсорбенті. Протягом 41 доби спостерігалось безперервне збільшення запасу тритію в цьому композиті (рис. 4.9 Г) за величиною і режимом близьким до монтморилоніт-цеолітового композиту (див. рис. 4.9 В).

Співставлення отриманих експериментальних даних дозволило ранжувати композити з різним мінеральним складом за ефективністю вилучати тритій з водного розчину (рис. 4.10). Розподіл запасу тритію між адсорбційною і структурно зв'язаною формами знаходження наведено на рисунку 4.11.

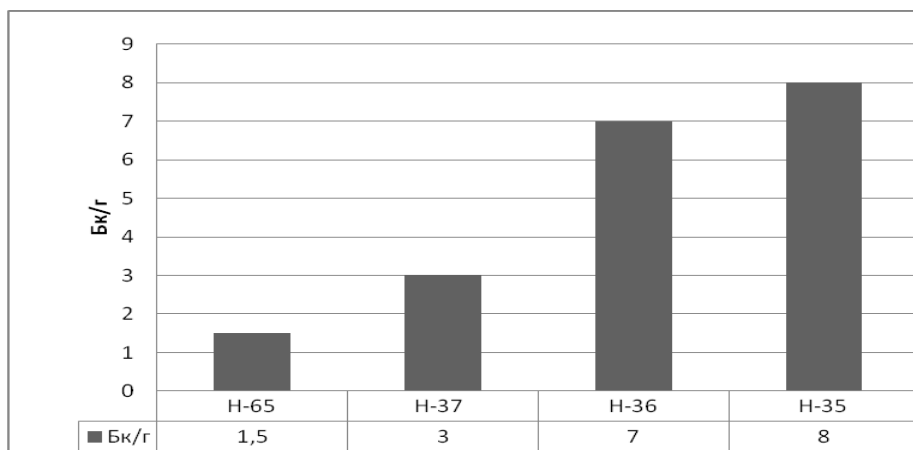


Рис. 4.10 – Розподіл запасу тритію в композитах: палигорськит-цеолітовий (Н-35), сепіоліт-цеолітовий (Н-36), монтморилоніт-цеолітовий (Н-37) і сапоніт-цеолітовий (Н-65), Бк/г

За накопиченням тритію у структурно зв'язаній формі більш ефективними є сепіоліт-цеолітовий і монтморилоніт-цеолітовий композити, в цьому ряду відповідно зменшується відсоток поверхнево адсорбованої (див. рис. 4.11).

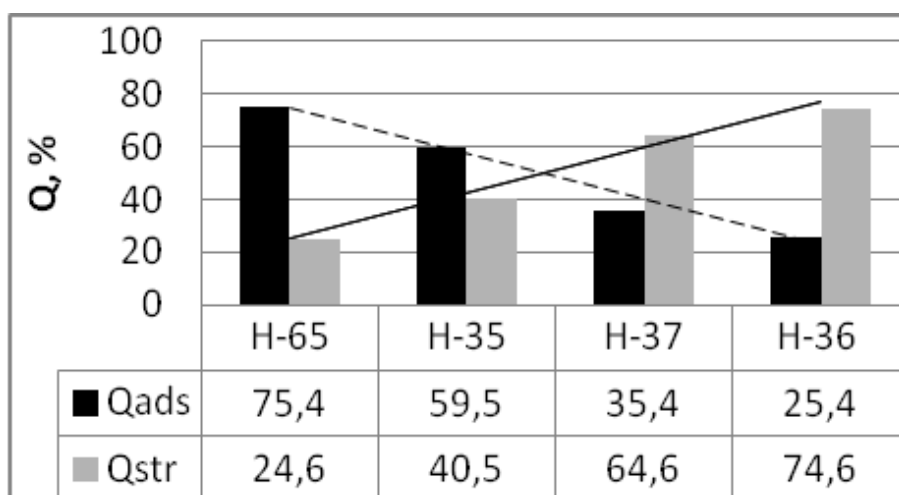
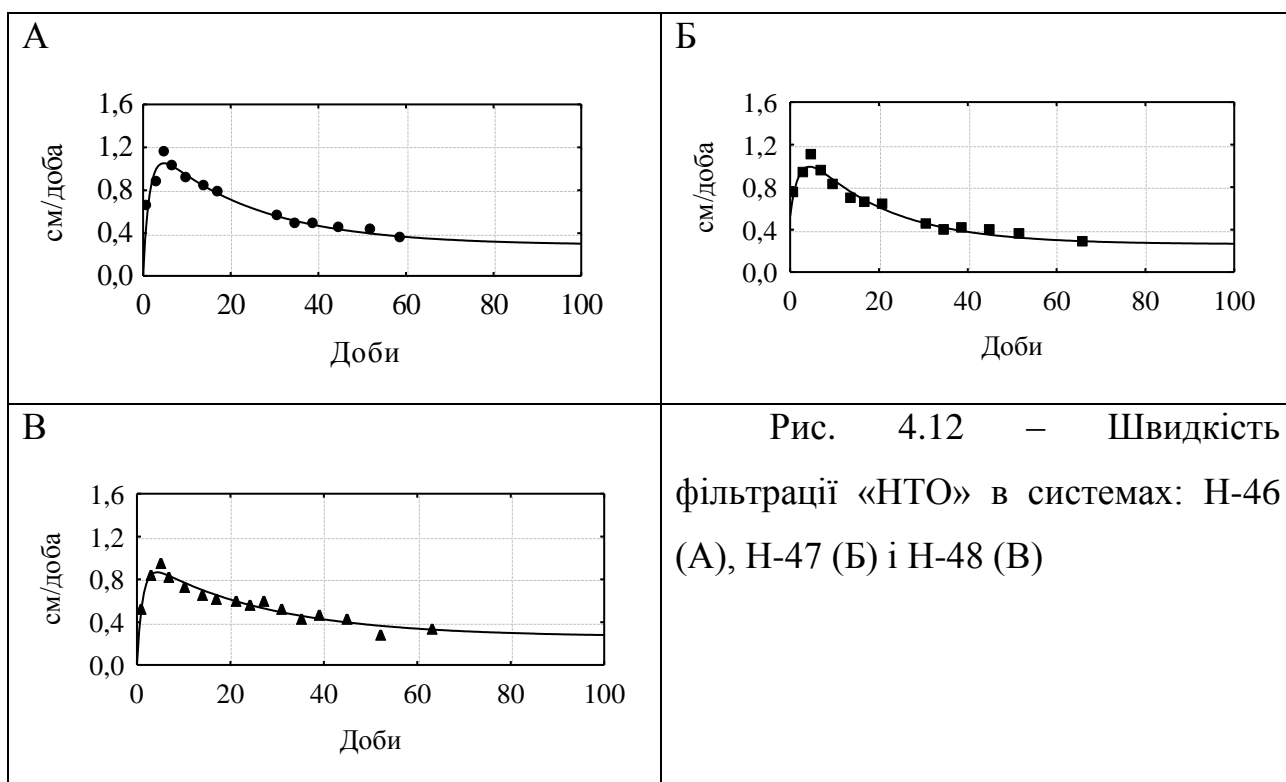


Рис. 4.11 – Розподіл запасу тритію в композитах (Н-35), (Н-36), (Н-37) і (Н-65) між поверхнево адсорбованою (Q_{ads}) і структурно зв'язаною (Q_{str}) формами знаходження

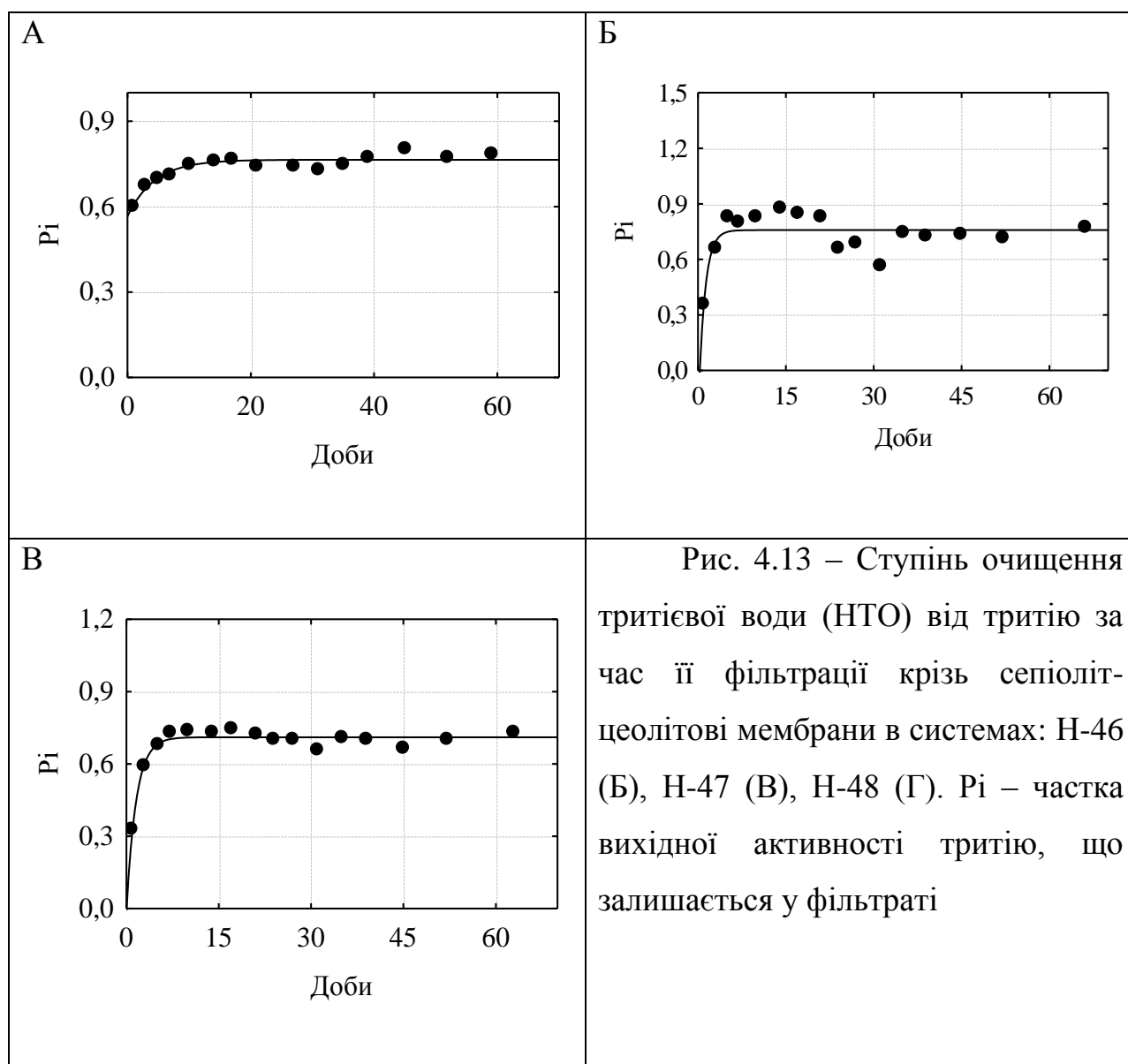
Враховуючи фільтраційні та адсорбційні властивості сепіоліту була досліджена можливість використання сепіоліт-цеолітових мембран в якості реагенту для зниження концентрації тритію в НТО, що фільтрується крізь водопроникні реакційні бар'єри. Для цього були створені композити із різним співвідношенням сепіоліту і цеоліту.

Сепіоліт-цеолітові мембрани

Як показали результати експериментів, зміна співвідношення мінералів у складі композиту в системах Н-46, Н-47, Н-48 (відповідно від 50 до 70 % сепіоліту) (див. табл. 4.1) незначною мірою впливає на фільтраційні характеристики сепіоліт-цеолітових мембран (рис. 4.12).



Цей процес дещо змінюється в залежності від часу фільтрації. Так, за перші 5 діб спостерігається прискорення фільтрації до 1,15 (система Н-46), 1,2 (Н-47) та 0,94 (Н-48) см на добу, але згодом швидкість процесу зменшується і стабілізується на 70–90 доби на рівні 0,27–0,29 см на добу.

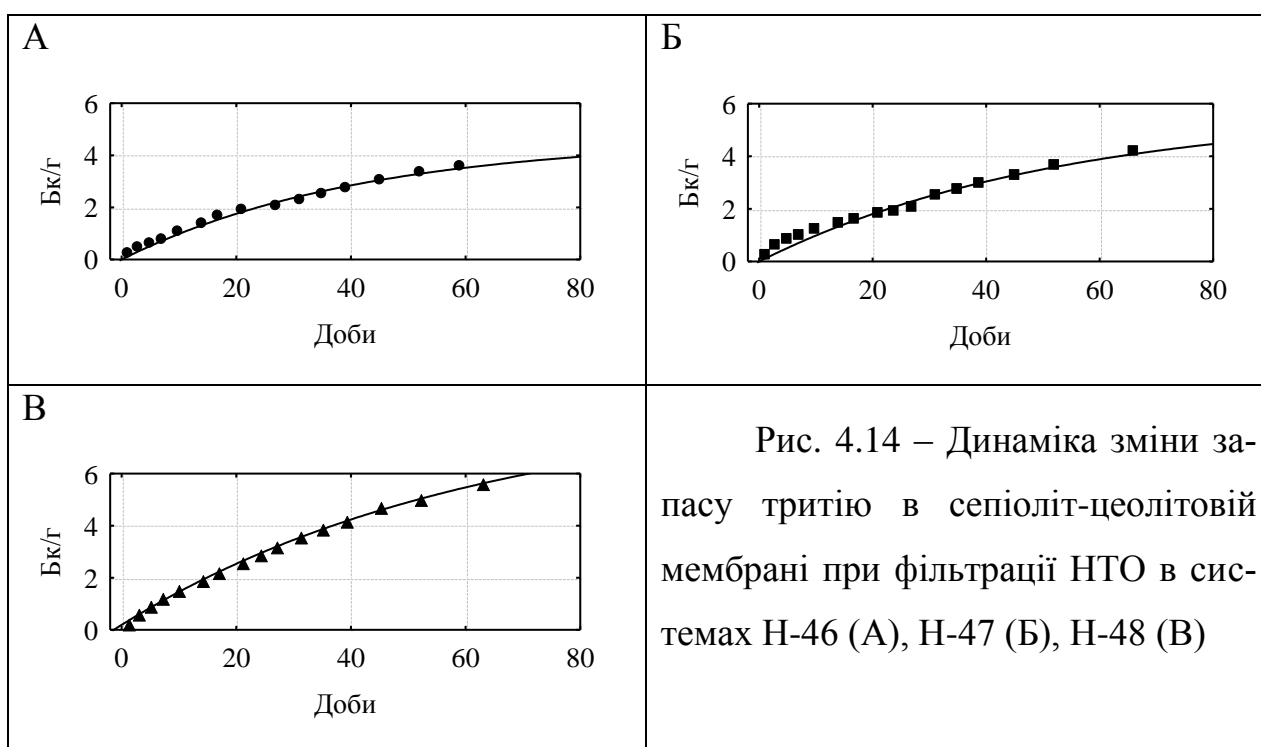


При фільтрації тритієвої води крізь композитні сепіоліт-цеолітові мембрани спостерігалось зменшення питомої активності тритію у фільтраті. За перші 5–7 діб цей процес обумовлюється розбавленням концентрації тритію у вихідній НТО за рахунок протієвої води (H_2O), що міститься у мінеральній субстанції. В подальшому розпочинається процес ізотопно-водневого обміну між рідкою і мінеральною фазами, коли молекули НТО заміщають молекули цеолітної H_2O в каналних порожнинах сепіоліту і далі відбувається заміщення структурних ОН-груп на ОТ-групи. При цьому ступінь очищення «НТО» від тритію стабілізується, але залежить від вмісту сепіоліту в композиті. Так, зі збільшенням кількості глинистого мінералу від 50 % (сис-

тема Н-46) до 70 % (система Н-48) частка питомої активності тритію, що залишається у фільтраті (P_i), зменшується і складає в цих системах відповідно: 0,79, 0,72 і 0,70 від питомої активності тритію у вихідній НТО (рис. 4.13).

Зменшення питомої активності тритію у фільтраті, обумовлене вилученням його з «НТО», призвело до накопичення важкого ізотопу водню у мінеральній мембрані. Для кількісної характеристики цього процесу використано показник Q_m , що обчислюється згідно рівняння 3.3.

Оскільки маси мембран в експериментах дещо відрізнялися між собою, для співставної характеристики динаміки накопичення в них тритію використано питому характеристику запасу – Бк в одному грамі мінеральної маси (Бк/г). За час експериментів, що дорівнював від 35 до 66 діб, відбувалось стабільне накопичення тритію в мінеральній мембрані (рис. 4.14). Поступове зменшення темпу приросту запасу тритію в композитах обумовлювалося зменшенням швидкості фільтрації «НТО» крізь мембрану при розбуханні глинистого мінералу, і як наслідок, зменшенням кількості тритію, що потрапляв до реакційних позицій сепіоліту.



На дослідженій серії експериментальних систем показано майже пряму залежність ефективності вилучення тритію із водного розчину та його накопичення в мембрані від наявності глинистої складової у композитах. За 60 діб взаємодії фільтрату «НТО» з сепіоліт-цеолітовими мембранами питомий запас тритію зростає зі збільшенням в композиті сепіолітової компоненти (рис. 4.15).

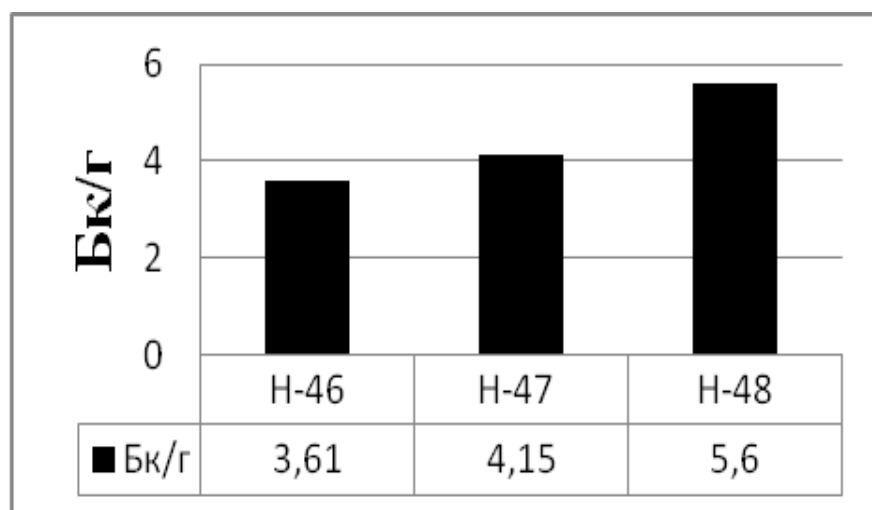


Рис. 4.15 – Розподіл запасу тритію в композитах систем Н-46, Н-47 і Н-48, Бк/г

Зі зміною кількості сепіоліту в композиті дещо змінюється і розподіл тритію між різними формами знаходження в мінеральній масі (рис. 4.16). В досліджених сепіоліт-цеолітових композитах фіксується значне поглинання тритію у міцно зв'язаній формі у структурі мінералу (від 61,5 % в системі Н-48 до 63 % в системі Н-46). Разом з тим, збільшення кількості глинистого мінералу від 50 до 70 % маси композиту приводить до деякого збільшення поглинання тритію в адсорбованій формі (від 37 до 38,5 %), що пов'язано зі збільшенням кількості поглинаючої глинистої компоненти в мінеральній масі мембран.

Зі збільшенням кількості сепіоліту зростає поглинаюча здатність композитних мембран, відображається також зростанням значень коефіцієнту накопичення тритію K_n від 31 % в системі Н-46 майже до 36 % в системі Н-47 і більше 41 % в системі Н-48 (відповідно 50, 60 і 70 % сепіоліту в складі

композиту). Тобто, композитна мембрана в фільтрувальній системі Н-46 здатна вилучати із «НТО», що фільтрується крізь неї порядку 31 % тритію, яка є в такому розчині, система Н-47 до 36 % і система Н-48 близько 42 %.

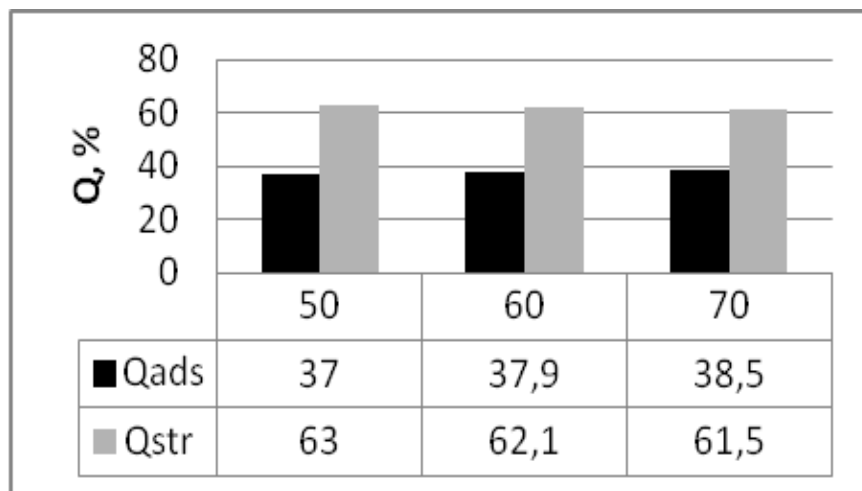


Рис. 4.16 – Розподіл частки запасу тритію в композитах систем Н-46 (А), Н-47 (Б) і Н-48 (В) між поверхнево адсорбованою (Q_{ads}) і структурно зв'язаною (Q_{str}) формами знаходження, %

Таким чином, позитивні властивості сепіоліту, глинистого мінералу зі стрічково-канальною структурою дозволяють його використання в якості реагенту при створенні ПРБ на шляху розповсюдження забруднених тритієм гідрогеофільтраційних потоків. Фільтраційні характеристики мембран із сепіоліт-цеолітових композитів з часом дещо змінюються. Швидкість фільтрації сягає у всіх їх різновидах (системи з 50, 60 та 70 % сепіоліту) максимуму на 5 добу фільтрації та згодом поступово зменшується і майже виходить на стабільність на 35–40 доби.

Вилучення тритію сепіоліт-цеолітовою мембраною при довготривалому профільтровуванні НТО приводить до постійного, близького до адитивного накопичення тритію в композиті з деяким зменшенням ємнісного ресурсу згідно кінетичного рівняння. Запас тритію в композиті при профільтровуванні крізь нього НТО розподіляється таким чином, що більша його частина закріплюється в матричній структурі сепіоліту. Інша, менша частина тритію знаходиться в композиті в молекулярній (НТО) адсорбованій формі.

4.2. Оцінка здатності глинисто-цеолітових композитів утримувати тритій, вилучений із водних розчинів

Важливою характеристикою мінеральних композитів при їх взаємодії з тритійованою водою є здатність утримувати забруднюючу речовину, вилучену із водних розчинів. Ступінь утримання запасу тритію в композитах залежить практично від тих же характеристик, які обумовлюють накопичення тритію, тобто від мінерального типу і співвідношення його складових частин. При фільтрації H_2O крізь композитні мембрани після фільтрації крізь них «НТО» передусім видаляється найменш міцно зв'язана молекулярна форма знаходження тритію. Це вода, що знаходиться в порових порожнинах мінеральних сумішей та поляризовані молекули НТО, адсорбовані на поверхні мінеральних частинок.

Експериментальне визначення ступеня утримання тритію, вилученого із водного розчину глинисто-цеолітовими композитами, виконано шляхом промивання композитних мембран дистильованою водою після закінчення етапу фільтрації крізь них тритійованої води.

Для оцінки ступеня вилуговування тритію з мінеральної мембрани при промиванні її дистильованою водою використано показник P_j , що обчислюється як відношення питомої активності тритію у фільтраті H_2O до активності тритію у останній пробі фільтрату «НТО» (рівняння 4.4):

$$P_j = A_j * A_i^{-1} \quad (4.4)$$

де: P_j – частка вихідної питомої активності тритію, що залишається у «НТО» після її взаємодії з мінеральним адсорбентом, A_j , A_i – питома активність тритію в фільтраті H_2O та «НТО», Бк×дм⁻³.

Для визначення режиму вилучення тритію із глинисто-цеолітових мембран виконувався періодичний відбір проб фільтрату H_2O , в яких вимірювався вміст тритію за стандартною методикою, що описана в даному розділі. Динаміка зменшення питомої активності тритію у пробах фільтрату відображена на рисунках 4.17–4.20.

Збільшення вмісту монтморилоніту в композиті від 30 % в системі Н-19 до 50 % в системі Н-18 веде до пролонгації процесу вилучення тритію з мінеральної мембрани. Так, при наявності 30 % в композиті питома активність тритію у фільтраті зменшується до фонових значень (5 Бк/дм^3) на 120 добу фільтрації. Для системи Н-18 ці значення у фільтраті можуть бути отримані лише на 400–450 добу.

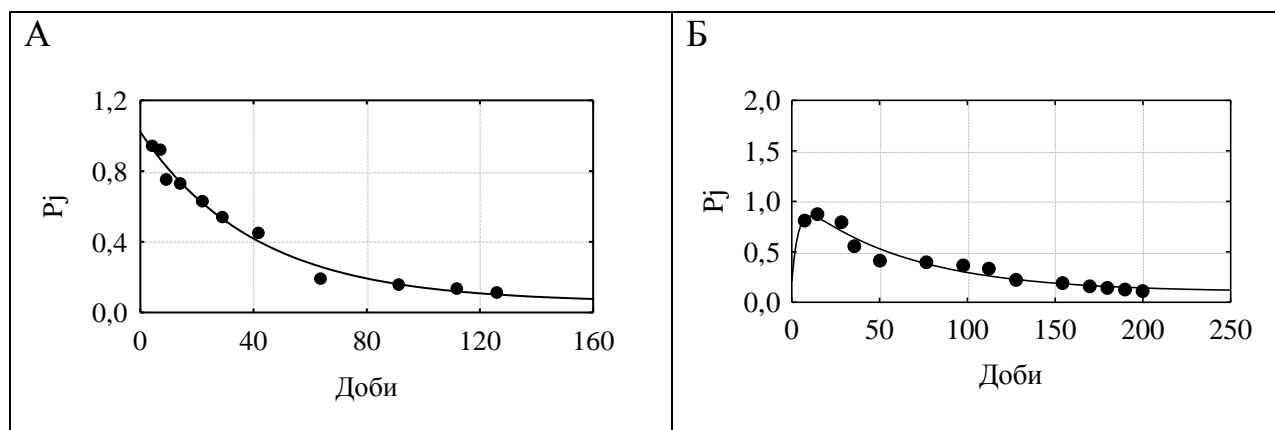


Рис. 4.17 – Частка питомої активності тритію P_j , що вилуговується фільтратом H_2O із монтморилоніт-цеолітових композитів в системах Н-19 (А) і Н-18 (Б)

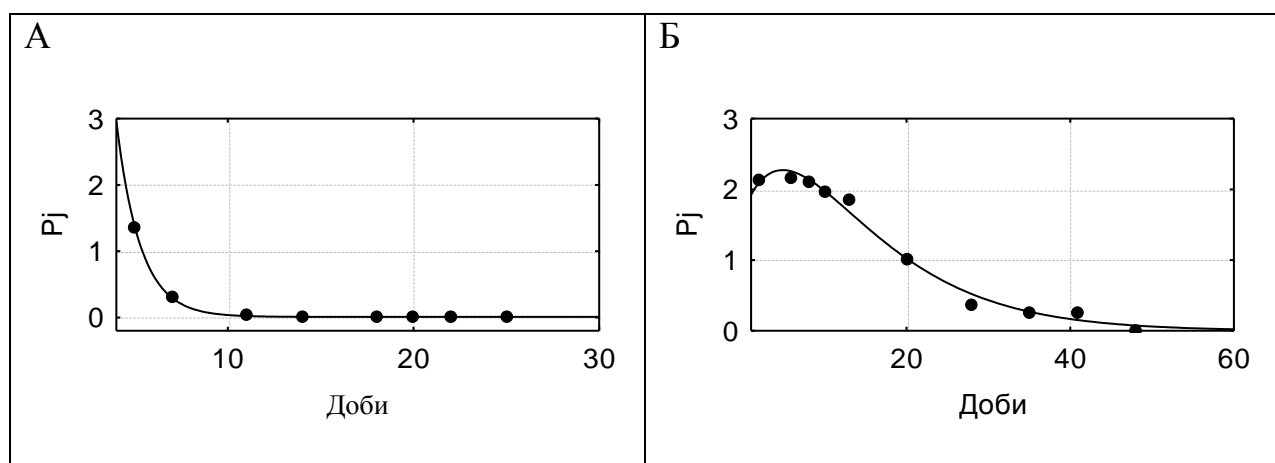


Рис. 4.18 – Частка питомої активності тритію P_j , що вилуговується фільтратом H_2O із монтморилоніт-цеолітових композитів в системах Н-29(А), Н-30(Б)

В монтморилоніт-цеолітовому композиті з вмістом монтморилоніту 50 % і товщиною мембрани 40 мм (система Н-29) вимивання тритію з композиту майже завершується за перші 7–10 діб (рис. 4.18 А). Дещо інша закономі-

рність встановлена в системі Н-30, де в якості мембрани використаний композит, складений із рівних частин монтморилоніту і цеоліту, але з товщиною мембрани 80 мм (рис. 4.18 Б). Тут процес вимивання тритію, накопиченого в композиті під час фільтрації НТО більш пролонгований і для його завершення необхідно близько 50 діб.

Вплив типу глинистого мінералу в складі композиту на ефективність утримання тритію при фільтрації крізь мінеральну мембрану H_2O досліджено на серії модельних систем Н-35, Н-36, Н-37 і Н-65. Режим вилуговування тритію з композитів відображено на рисунку 4.19.

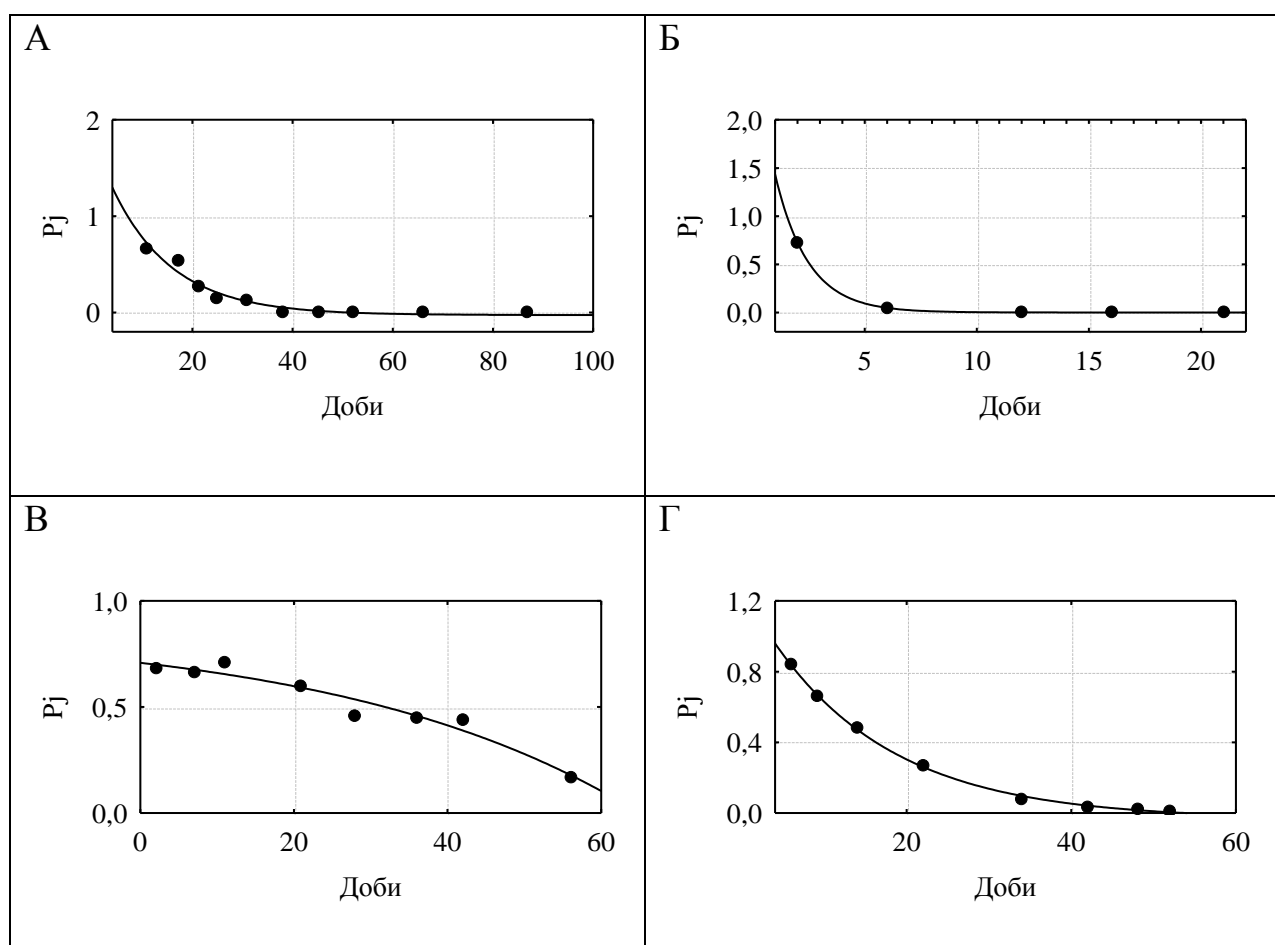
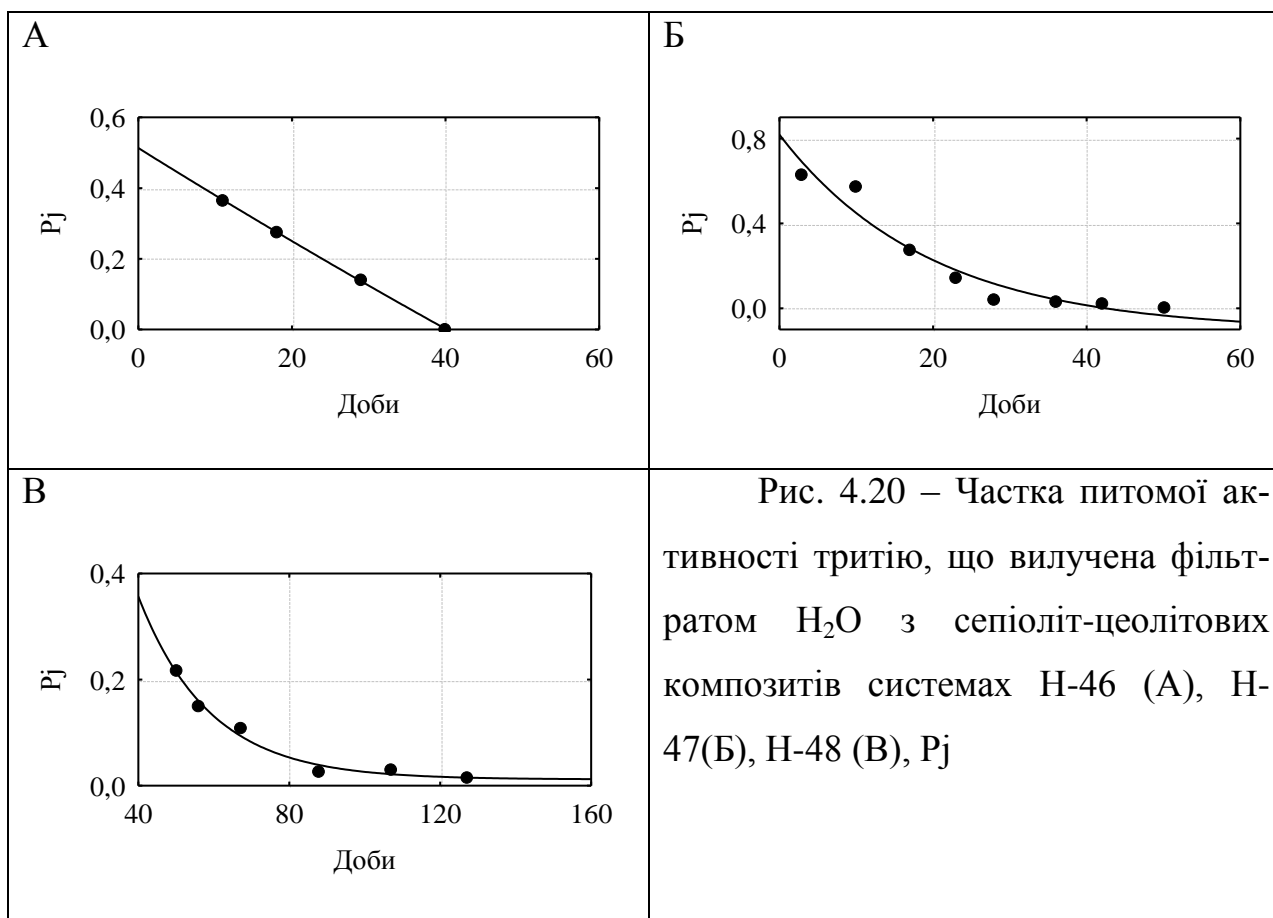


Рис. 4.19 – Частка питомої активності тритію P_j , що вилуговується фільтратом H_2O із глинисто-цеолітових композитів в системах Н-35(А), Н-36 (Б), Н-37 (В) і Н-65 (Г)

Динаміка процесів для кожної системи має свої відмінності (рис. 4.19). Так, в системах з глинистими мінералами зі стрічково-канальною структурою тобто у сепіоліт-цеолітовому композиті (система Н-36) і палигорськіт-

цеолітовому композиті (система Н-35) інтенсивність вилуговування суттєво зменшується за перші 5–20 діб і надалі практично припиняється. Дещо повільніше цей процес відбувається в сапоніт-цеолітовому композиті (система Н-65). І найбільш складно і повільно третій вилуговується з монтморилоніт-цеолітової мембрани (система Н-37).

Зміна режиму вилуговування тритію із сепіоліт-цеолітових композитів в залежності від співвідношення мінеральних складових частин визначена на серії систем: Н-46, Н-47 і Н-48 (рис. 4.20).



Накопичення тритію в сепіоліт-цеолітових мембранах, як відзначалося раніше, прямо корелює із вмістом сепіоліту в композиті тобто, чим більше сепіоліту, тим більше накопичується тритію в мембрані. Аналогічно темп вилучення тритію з таких мембран змінюється відповідно до співвідношення складових частин композитів. При цьому за наявності в суміші сепіоліту в кількості 50 % вилучення адсорбованої форми НТО з мембрани відбувається

за лінійним законом і повністю припиняється через 40 діб фільтрації (рис. 4.20 А).

При збільшенні вмісту сепіоліту в суміші від 60 % (Н-47) до 70 % (Н-48) цей процес стає дещо складнішим і більш тривалим (рис. 4.20 Б, В). Так, інтенсивна фаза вилучення тритію з композиту в системі Н-47 закінчується на 28 добу і надалі у фільтраті питома активність тритію поступово наближається до фонових значень. В системі Н-48 активна фаза вилучення тритію з композиту завершується на 84 добу експерименту і надалі іде поступове зменшення інтенсивності процесу до досягнення фонових значень питомої активності тритію у фільтраті після 120 доби фільтрації H_2O .

Для кількісної оцінки здатності глинисто-цеолітових композитів утримувати тритій, вилучений із фільтрату, застосовано розрахунковий показник K_{ret} , який обчислюється згідно виразам (рівняння 4.5 та 4.6):

$$K_{ret} = Q_M \times (Q_m)^{-1} \times 100 \%, \quad (4.5)$$

$$Q_M = Q_m - Q_F \quad (4.6)$$

де: Q_M – запас тритію (Бк) в елементарному об'ємі мінерального середовища після фільтрації H_2O , який обчислюється як різниця запасів тритію, що залишився в ньому після профільтрування НТО, та запасу тритію у фільтраті H_2O після проходження середовища міграції Q_F ; Q_m – запас тритію (Бк) в елементарному об'ємі мінерального середовища після фільтрації НТО (Бк), який обчислюється згідно виразу 4.6. Значення показника K_{ac} для всіх досліджених типів композитів наведено в таблиці 4.2.

Коефіцієнт утримання найбільший в сепіоліт-цеолітовій (Н-48) системі, K_{ret} досягає 97 %. При чому збільшення сепіоліту всього на 10 % збільшує можливість утримання в своїй структурі тритію на 15 %. Висока ефективність утримання тритію встановлена в монтморилонітових системах (Н-29, Н-30, Н-37), де значення показника K_{ret} складають 92; 87; 91,5 % відповідно. В системах, де швидкість фільтрації менша, а кількість адсорбованої НТО є більшою, цей процес відбувається повільніше і, відповідно, дещо зменшуються значення K_{ret} до 76,6 та 71 % (системи Н-18, Н-19). В цих двох систе-

мах з більшою масою мембран і більшою тривалістю профільтровування тритієвої води, процес накопичення молекул НТО відбувався більш стабільно від початку до кінця експерименту.

Таблиця 4.2

Коефіцієнт утримання тритію мінеральними композитами

Система	Коефіцієнт утримання K_{ret}	Система	Коефіцієнт утримання K_{ret}
Н-18	76,6	Н-37	91,5
Н-19	70,6	Н-46	92
Н-29	92	Н-47	82,1
Н-30	87	Н-48	97
Н-35	87,8	Н-65	51
Н-36	82		

Збільшення у композитній мембрані вмісту монтморилоніту та збільшення її товщини позитивно впливає на утримання тритію, навіть при промиванні її дистильованою водою. В композиті з вмістом палигорськиту 40 % (система Н-35) встановлені високі значення показника $K_{ret} = 87,8$ %. В сапоніт-цеолітовій системі (Н-65) спостерігалися найменші показники утримання тритію на рівні 51 %, що зумовлено структурними особливостями мінералу.

Можна констатувати, що збільшення товщини мембрани та вмісту глинистого матеріалу у всіх водно-мінеральних системах покращує коефіцієнти утримання тритію в структурі композитів.

Розраховані за рівнянням 4.5 коефіцієнти утримання тритію (K_{ret}) зростають в ряду систем, де глиниста складова композитів представлена сапонітом (51) < монтморилонітом (70,6–91,5, в середньому 81) < палигорськітом (82) < сепіолітом (97). Отже, досліджені модельні композити здатні забезпечувати пролонговану локалізацію до 97 % поглиненого тритію.

Таким чином, для вибору композиту, найбільш придатного для конкретних технологічних рішень, необхідно враховувати всі експериментально ви-

зничені його властивості – фільтраційні характеристики композитних систем, кінетичні параметри процесу вилучення композитними мембранами тритію при фільтрації крізь них тритієвої води, накопичувального потенціалу та ступеню утримування тритію в мінеральному адсорбенті.

Висновок

Згідно кількісної оцінки утримуючої здатності глинисто-цеолітових композитів утримувати тритій (K_{ret}), встановлено, що найбільш ефективними депозитаріями тритію є сепіоліт-цеолітові композити (система Н-48, де K_{ret} дорівнює 97 %). Найнижче значення показника K_{ret} встановлено в сапоніт-цеолітовій системі (Н-65 де K_{ret} дорівнює 51 %). Отриманні експериментальні результати свідчать, що у всіх модельних системах збільшення товщини мембрани та вмісту глинистого матеріалу покращують коефіцієнти утримання тритію в структурі композитів.

Дослідженні мінеральні композити характеризуються широким діапазоном гідравлічної проникності, адсорбційних та ізотопнообмінних властивостей. Це дозволяє обирати поміж них найбільш придатні варіанти мінеральних сумішей для конкретних технічних вимог для запобігання тритієвого забруднення навколишнього середовища.

4.3 Визначення можливості вилучення тритію з розчину DTO з використанням глинистих мембран

В паливно-енергетичному комплексі важливою проблемою є створення простих та не дорого вартісних способів в очищенні дейтерієвих вод від тритію для повторного використання на важководних реакторах.

Існує декілька способів вилучення важких ізотопів з води: ізотопний обмін в присутності паладію і платини, електроліз води в поєднанні з каталітичним ізотопним обміном між водою і воднем, колонна ректифікація, вакуумне заморожування холодної пари з подальшим розморожуванням та ін. [102, 117]. Ці методи очистки є енергозатратними, та потребують великих матеріальних витрат. Враховуючи позитивні результати попередніх дослі-

джень в очищенні мінеральними композитами тритійованої води від тритію, проведені дослідження щодо очищення дейтерієвої води від тритію методом фільтрації її крізь глинисто-цеолітові мембрани.

Для експериментів було підготовлено мінеральні суміші з цеоліту Сокирицького родовища (Україна) та глинистих мінералів – монтморилоніту і палігорскіту Черкаського родовища (Україна) та сепіоліту з родовища Вікалваро (Іспанія). На першому етапі експериментів тритій-дейтерієву воду (TDO) профільтровували крізь підготовлені мінеральні мембрани. Вважалося, що особливості структури обраних мінералів можуть забезпечити фракціонування ізотопів водню під час обміну між гідроксильними групами важкої води та структурними ОН-групами глинистих мінералів. Адже відомо, що в природних обмінних реакціях можуть проявлятися ізотопні ефекти, спрямовані на накопичення більш важких ізотопів в продуктах реакцій. Менше відома можливість ізотопних ефектів при молекулярних обмінах між рідкою і мінеральною фазами.

Теоретичним підґрунтям для планування експериментальних досліджень щодо визначення можливості фракціонування важких ізотопів водню на сумішах природних сорбентів були уявлення про відмінності фізичних характеристик ізотопів водню. Цей процес можливий внаслідок їх фракціонування в процесах взаємодії важкої (тритій-дейтерієвої) води з глинистими мінералами по аналогії з процесами, які відбуваються при взаємодії протій-тритієвої води з цією мінеральною субстанцією.

Для експериментів використовувалась важка вода, отримана від Українського державного підприємства «Ізотоп». Вміст дейтерію у цій воді було визначено у лабораторії ізотопної геохімії ДУ «ІГНС НАН України» під керівництвом завідувача лабораторії Деміхова Ю.М. на маспектретрі МИ 1201 СГ, відповідно прийнятої методики. Згідно протоколу визначення складу стабільних ізотопів водню у воді ТУ 1213-17-51188Е, абсолютний вміст дейтерію після трьох повторних вимірів склав у середньому 92,65 %. Вміст тритію у цій воді вимірювався у коктейлях, підготовлених з викорис-

танням сцинтилятора Hi Sife 3 Wallac у співвідношенні 8:12, на рідинному сцинтиляційному β -спектрометрі Quantulus 1220 (LKW Wallac). Об'ємна активність тритію у воді, згідно ТУ 1213-17-51188Е, склала 61 065 Бк/дм³.

При виконанні досліджень з протієвою водою, збагаченої тритієм, було встановлено, що на процеси ізотопно-водневого обміну між рідкою і мінеральною фазами істотно впливає швидкість фільтрації, яка, в свою чергу визначається типом та співвідношенням мінеральних складових в композиті. Тому, для визначення впливу властивостей мінеральних композитів на можливість та кінетику ізотопного фракціонування було підготовлено серію систем з різними типами глинистих (див. табл. 4.1).

Експерименти виконувались в динамічному режимі (див. рис. 4.1). На першому етапі крізь мінеральні мембрани профільтовували TDO, а на другому ті ж мембрани промивали дистильованою H₂O. Наявність процесу вилучення важких ізотопів водню визначалась в пробах фільтрату після проходження вихідної важкої води крізь композитну мембрану. Концентрацію дейтерію у таких пробах визначали на мас-спектрометрі MI 1201 CG.

Таблиця 4.3

Вміст дейтерію і тритію у фільтраті TDO в системі Н-39

Проби	діб	D, %	T, %
Н-39/1	10		54,5
Н-39/2	18	59	59,5
Н-39/3	25	65	58,8
Н-39/4	31	69	50,3

При фільтрації тритій-дейтерієвої води крізь композитні глинисто-цеолітові мембрани спостерігається зменшення питомої активності тритію та зменшення концентрації дейтерію. За перші 3–5 діб цей процес обумовлюється частковим розбавленням концентрації важких ізотопів у фільтраті TDO за рахунок протієвої води (H₂O), що міститься у мінеральній субстанції навіть у повітряно сухій вихідній мінеральній масі. Як показали результати диференційного термогравіметричного аналізу, потенціал для такого розбав-

лення в глинистих мінералах досить вагомий і складає від 10,5 % маси мінералу в палигорськіті та сепіоліті і до 13 % в монтморилоніті.

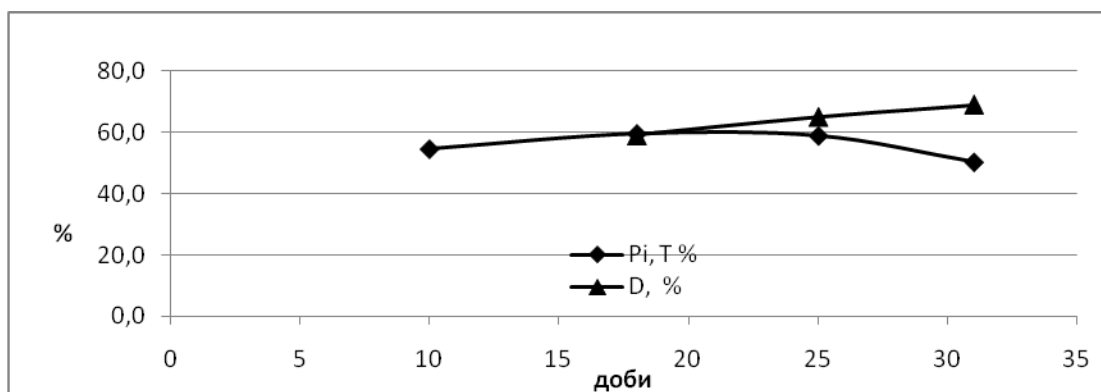


Рис. 4.21 – Зміна частки питомої активності тритію та вмісту дейтерію у фільтраті після проходження вихідної TDO крізь монтморилоніт-цеолітову композитну мембрану в системі Н-39

В таблиці 4.4 та на рисунку 4.22 наведено динаміку зміни частки важких ізотопів водню, що залишається у фільтраті після проходження вихідної важкої води крізь сепіоліт-цеолітову мембрану.

Зі зміною питомої активності тритію у фільтраті в системі Н-39 відбувається зміна концентрації дейтерію. В таблиці 4.3 та на рисунку 4.21 наведено динаміку зміни частки важких ізотопів водню, що залишається у фільтраті після проходження вихідної важкої води крізь монтморилоніт-цеолітову мембрану. На початку при фільтрації TDO вміст дейтерію і тритію у важкій воді зменшується майже однаково на 41 %. В кінці фільтрації TDO на 31 добі, різниця вмісту двох ізотопів у «TDO» складає до 19 %, з переважанням дейтерію. Це може бути пояснено тим, що молекула D_2O має меншу міцність зв'язків з структурою монтморилоніту ніж молекула H_2O , що впливає на час її затримки в структурі мінералу.

При фільтрації TDO вміст дейтерію і тритію у фільтраті змінюється майже однаково і складає відповідно для дейтерію від 65 до 69 % та від 64 до 71 % для тритію. Тобто різниця вмісту двох ізотопів у фільтраті після проходження вихідної TDO крізь сепіоліт-цеолітову мембрану не перевищує 1,9 %.

Таблиця 4.4

Вміст дейтерію і тритію у фільтраті TDO в системі Н-41

Проби	до-	D %	T %
Н - 41/1	4		46,2
Н - 41/2	5	65	63,9
Н - 41/3	7		64,9
Н - 41/4	10	69	67,5
Н - 41/5	13		68,7
Н - 41/6	17	69	70,9

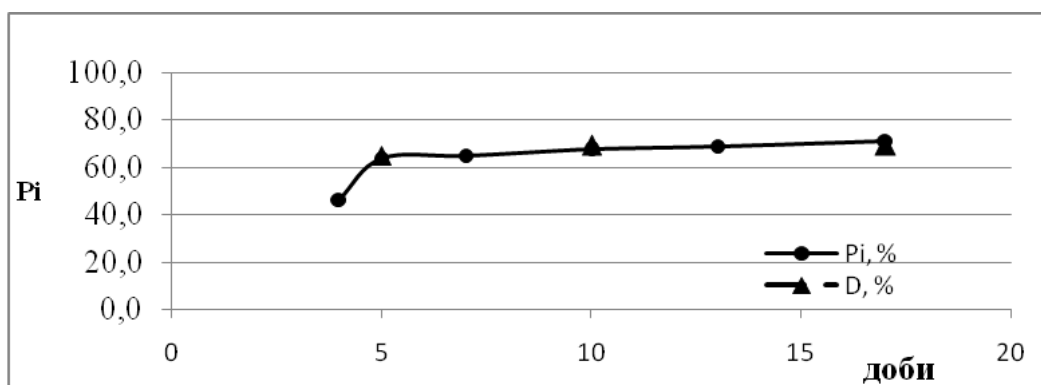


Рис. 4.22 – Зміна частки питомої активності тритію та вмісту дейтерію у фільтраті після проходження вихідної TDO крізь сепіоліт-цеолітову композитну мембрану в системі Н-41

В таблиці 4.5 та на рисунку 4.23 наведено динаміку зміни частки важких ізотопів водню, що залишається у фільтраті важкої води після проходження крізь палигорськіт-цеолітову мембрану.

Таблиця 4.5

Вміст дейтерію і тритію у фільтраті TDO в системі Н-45

Проби	доби	D, %	T, %
Н-45/1	1		66,3
Н-45/2	2	93,1	72,7
Н-45/3	3	88,3	64,3
Н-45/4	6	81,4	59,4
Н-45/5	13		54,6
Н-45/6	41		49,7

В палигорськіт-цеолітовій мембрані в процесі фільтрації TDO крізь складену ним мембрану більш чітко проявляється фракціонування важких ізотопів водню, ніж в інших композитах. В мінеральному композиті за час експерименту відбувалося накопичення обох важких ізотопів, але з більшою інтенсивністю накопичувався тритій ніж дейтерій (табл. 4.5). При цьому різниця в концентраціях складала майже 20 %.

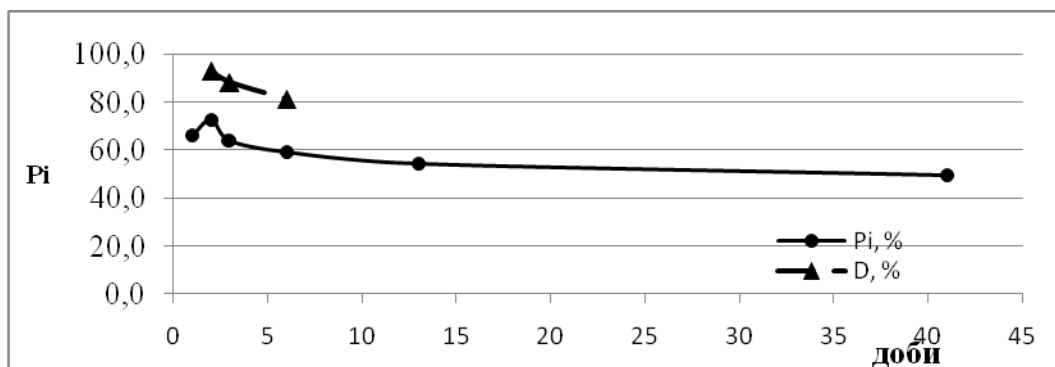


Рис. 4.23 – Зміна частки питомої активності тритію та вмісту дейтерію у фільтраті після проходження вихідної TDO крізь палигорськіт-цеолітову композитну мембрану в системі Н-45

Інтенсивність розділення тритію та дейтерію в глинисто-цеолітових композитах при фільтрації TDO наведено на рисунку 4.24.

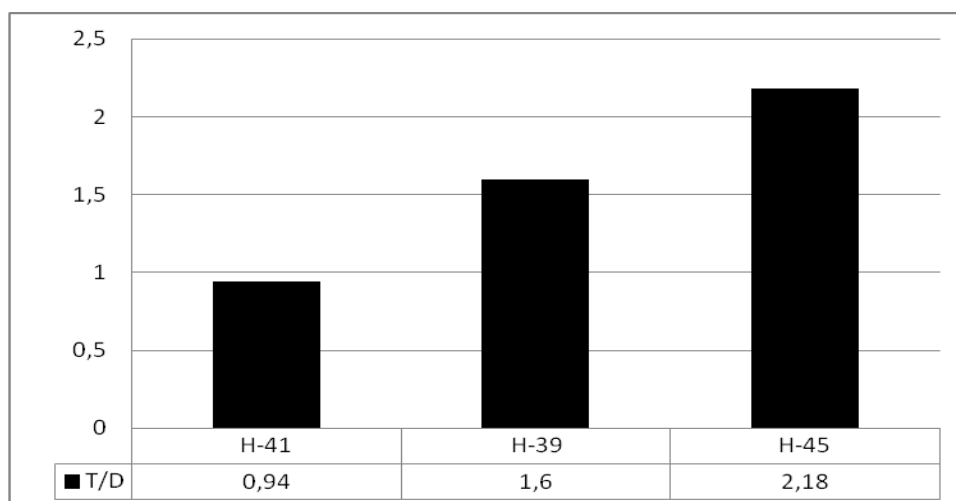


Рис. 4.24 – Співвідношення тритію до дейтерію в глинисто-цеолітових композитах (Н-41), (Н-39), (Н-45) після фільтрації TDO

В палигорськіт-цеолітовій мембрані відносно інших мінеральних мембран в процесі фільтрації TDO більш чітко проявляється фракціонування важких ізотопів водню. Дещо слабше цей процес фіксується в монтморилоніт-цеолітовій мембрані. В сепіоліт-цеолітовому композиті розділення важких ізотопів водню не виявлено. Тому палигорськіт-цеолітовий композит більш ефективний для ізотопного розділення дейтерію та тритію при очищенні важкої води.

На етапі промивання мембран дистильованою водою поведінка тритію і дейтерію відрізняється. Зміна частки питомої активності тритію та вмісту дейтерію у глинисто-цеолітових композитних мембранах після промивання дистильованою водою в системах Н-39 та Н-41 наведено в таблиці 4.6.

Таблиця 4.6

Вміст дейтерію і тритію у дистильованій воді після промивання глинисто-цеолітових мембран

Композити	добы	D, %	T, %
Н-39	16	64,5	52,2
Н-41	6	60,3	16,0

Вміст дейтерію у фільтраті H_2O після промивання монтморилоніт-цеолітової мембрани зберігається на тому ж рівні, як і при фільтрації важкої води (64,5 %). При цьому частка питомої активності тритію у фільтраті H_2O дещо зменшується.

При фільтрації TDO крізь монтморилоніт-цеолітовий композит значущого розділення важких ізотопів водню не спостерігається. Більш ефективне розділення важких ізотопів водню встановлюється на стадії промивання композиту дистильованою водою (див. табл. 4.6). Можливим поясненням цього ефекту є те що, тритій за рахунок ізотопного обміну в структурних гідроксильних групах зберігається в композиті, а дейтерій за причин, потребуючих подальшого з'ясування, вилучається з фільтратом H_2O .

В сепіоліт-цеолітовому композиті, де на стадії фільтрації TDO чіткого розділення важких ізотопів водню не відбувалося, стадія промивання мем-

брани дистильованою водою забезпечує досить ефективно їх розділення (див. табл 4.6).

З представлених даних видно, що найбільш ефективною мінеральною мембраною для ізотопного фракціонування важких ізотопів водню на стадії фільтрації TDO є палигорськіт-цеолітовий композит.

В сепіоліт-цеолітовому композиті найбільша ефективність розділення важких ізотопів водню може бути забезпечена двостадійним процесом: на першій стадії фільтрацією TDO, коли відбувається накопичення дейтерію та тритію в мінеральній субстанції і другою стадією коли з мінерального композиту вимивається дейтерій дистильованою водою.

Виконані експерименти дозволили в першому наближенні намітити дуже перспективний напрям досліджень по використанню природних сумішей для вирішення нагальної проблеми фракціонування важких ізотопів водню, а саме очистки дейтерієвих вод від тритію.

4.4. Практичне застосування мінеральних адсорбентів у ПРБ

Узагальнюючою оцінкою можливості використання глинисто-цеолітових композитів в якості екстрагуючої речовини у проникних реакційних бар'єрах на шляху гідрогеофільтраційних потоків забруднених тритієм вод пропонується показник ефективної бар'єрності мінерального середовища K_{br} . Цей показник відображає буферний ресурс мінерального композиту утримувати тритій, вилучений з НТО, навіть при фільтрації крізь мінеральну мембрану безтритієвої води (H_2O) і розраховується як відсоток вилученої з НТО кількості тритію, що залишається у композитній мембрані при фільтрації крізь неї протієвої води (рівняння 4.7):

$$K_{br} = K_{ac} \times 0,01 K_{ret}, \quad (4.7)$$

де: K_{ac} – коефіцієнт накопичення тритію; K_{ret} – коефіцієнт утримання тритію.

Значення показника K_{br} для всіх досліджених типів композитів наведено в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7

Показник ефективної бар'єрності мінерального середовища K_{br}

Система	Коефіцієнт бар'єрності K_{br}	Система	Коефіцієнт бар'єрності K_{br}
Н-18	55,5	Н-37	35,4
Н-19	46,8	Н-46	28,5
Н-29	31,4	Н-47	29,3
Н-30	52,9	Н-48	39,1
Н-35	52,2	Н-65	11,6
Н-36	21		

Показник K_{br} , який відображає здатність композиту до тривалого утримання тритію в можливих умовах фільтрації крізь них атмосферних чи ґрунтових вод, є результуючою величиною, яка прямо залежить від значень коефіцієнтів накопичення K_{ac} та утримання тритію K_{ret} в композиті. Оцінена ефективність модельних композитів, як потенційного матеріалу для створення проникних реакційних бар'єрів. Адже ефективність композиту для подібних цілей залежить не тільки від здатності утримувати тритій. Вона залежить також від здатності вилучати його з розчину, від швидкості фільтрації і, відповідно, від тих об'ємів рідини, що здатна пропустити крізь себе мембрана, утворена з мінерального композиту. За збільшенням значень цього показника (таб. 4.7) модельні композити утворюють ряд: сапонітом (11,6) < сепіолітом (21–39,1 в середньому 30,05) < монтморилонітом (35,4–52,9 в середньому 44,15) < палигорськітом (52,2).

При цьому, як видно з таблиці 4.7, більші значення коефіцієнта буферності більш характерні для тих композитів, в яких встановлюється найменша швидкість фільтрації.

Таким чином, для вибору композиту, найбільш придатного для конкретних технологічних рішень, необхідно враховувати всі, експериментально визначені його властивості, в тому числі показники їх ефективної

бар'єрності. Отримані результати експериментів свідчать, що властивості досліджених модельних систем дозволяють варіювати їх використання в залежності від вимог конкретних технологічних завдань. Композити, створені на базі використаних мінеральних субстанцій з різним співвідношенням складових частин, характеризуються різною гідравлічною проникністю, різною адсорбційною та ізотопно-обмінною здатністю, що дозволяє обирати поміж них найбільш придатні для конкретних технічних вимог.

Ці ж дані придатні для використання як базова інформація при проектуванні інженерних споруд типу проникних реакційних бар'єрів для вирішення проблеми захисту навколишнього середовища від тритієвого забруднення на діючих приповерхневих сховищах РАВ, для формування геомембран при облаштуванні ложа ставків охолоджувачів та при будівництві приповерхневих сховищ РАВ.

З врахуванням досліджень викладених в даній роботі, пропонується використання глинисто-цеолітових композитів як наповнювачів ПРБ.

Принципова ідея проникних реакційних бар'єрів (ПРБ) (рис. 4.25) полягає в тому, що в забруднених підземних водах після їх протікання крізь тіло наповнення ВРБ забруднювачі деградують, або їх концентрація змінюється до безпечного рівня [67, 74]. Такі проекти розробляються в лабораторіях Міністерства охорони навколишнього природного середовища США (US EPA) з 1994 року та у вигляді штучних інженерних ВРБ-систем типу «довготривала реакційна стіна» (рис. 4.26 а) чи «лійково-затвірна система» (рис. 4.26 б) успішно імплементуються для практичного використання [67].

Для успішного використання ВРБ з метою очищення підземних вод необхідно мати достатню вихідну інформацію відносно складу забруднених вод, типу та концентрації головних забруднювачів, ступеня можливої їх деградації запропонованим реакційним середовищем, гідравлічної проникності зони фільтрації та ВРБ, швидкості фільтраційного потоку, переважного напрямку його руху тощо.

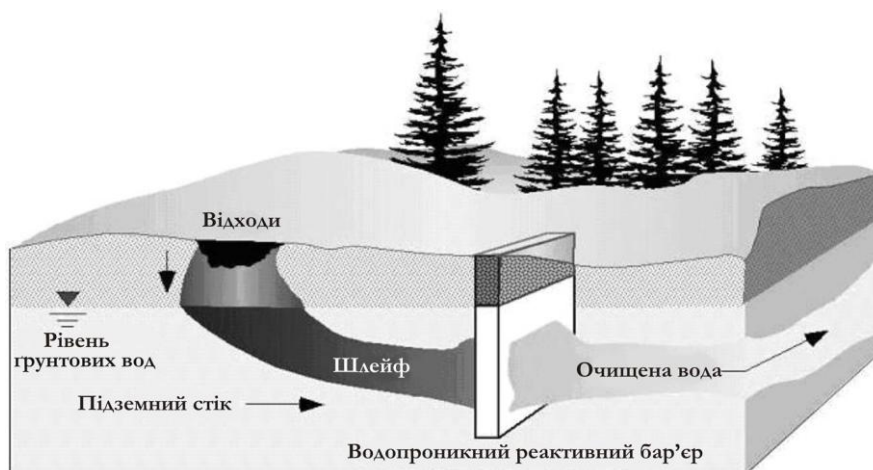


Рис. 4.25 – Базова концепція водопроникного реакційного бар'єру [74]

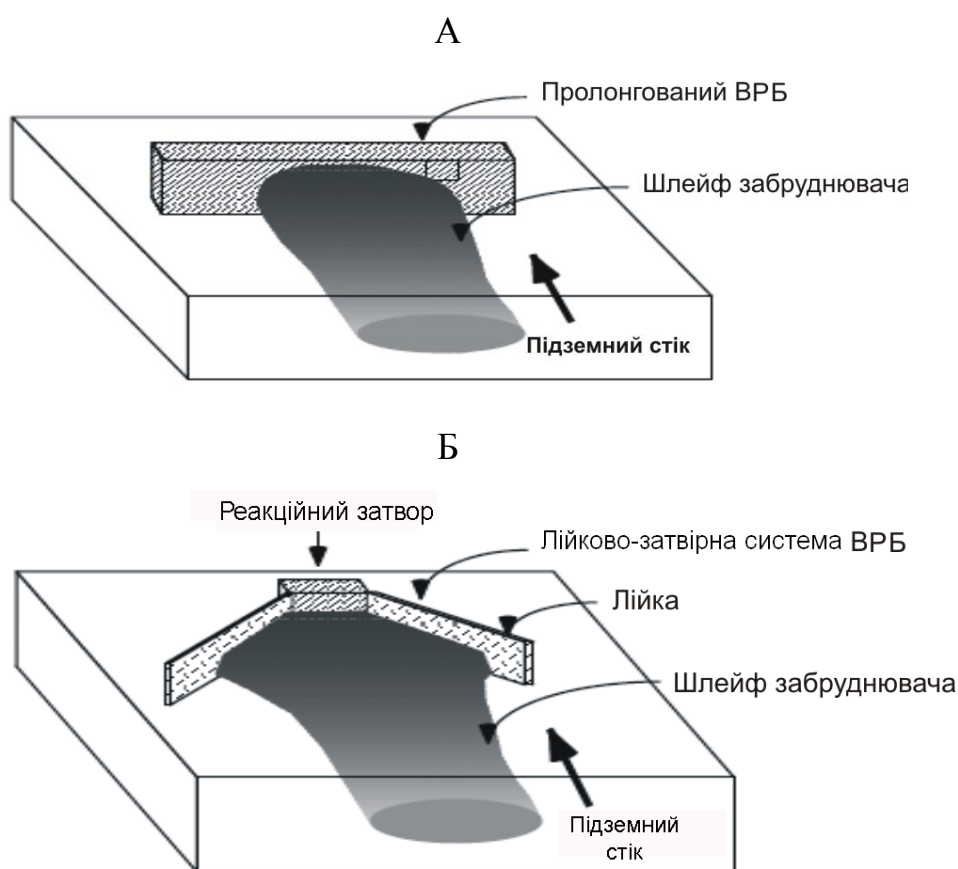


Рис. 4.26 – Схема перехоплення потоку забруднених підземних вод (Contaminant Plume) в інженерних системах ВРБ типу «довготривала реакційна стіна» (А) та «лійково-затвірна система» (Б) [74]

Частина такої інформації може бути отримана в процесі моніторингу природно-техногенної системи. Для визначення іншої частини необхідно

проведення лабораторних експериментальних досліджень. І тільки на базі всього комплексу даних може бути оцінено потенційну ефективність осадових відкладів, що підстеляють сховища РАВ, в якості ПРБ по відношенню до геоінфільтраційних потоків забруднених тритієм вод, або пропонувати спорудження відповідних інженерних ВРБ.

При цьому необхідно враховувати, що комплексна характеристика об'єкту є критично важливою для проектування та спорудження ПРБ. Ця характеристика повинна включати оцінку поверхневих властивостей, складу та структури геологічного середовища для визначення позиції, придатної для спорудження ПРБ та вибору типу технології, яка може бути використана в рамках існуючих обмежень, а також для визначення потенційної бар'єрної ефективності існуючого геологічного середовища, що вміщує сховища забруднювачів.

На початковому етапі, як і в багатьох реабілітаційних технологіях, має бути дана адекватна гідрогеологічна характеристика гідрогеофільтраційних потоків і визначено поширення забрудненого потоку. Це особливо важливо для ВРБ, оскільки весь забруднений потік має бути спрямовано на реактивну зону бар'єру. Для того щоб працював пасивний механізм реабілітаційної системи необхідно розмістити ПРБ у просторовому плані таким чином, щоб використовувати природний градієнт підземних вод.

Необхідна інформація, що має бути отримана, включає: швидкісні фільтраційні параметри, гідравлічний градієнт, проникність і пористість порід та звичайні гідрологічні параметри, типові для правильного і повного розуміння властивостей зони фільтрації. Також важливими є дані про сезонні зміни потоку підземних вод, необхідні для врахування при проектуванні ВРБ. Має бути врахованим також вплив великих відкачувальних систем, якщо вони є в наявності (водопостачальні свердловини, реабілітаційні технологічні відкачки), які спотворюють природний напрямок потоку підземних вод і, відповідно, напрямок руху забрудненого потоку.

Окрім основних гідрогеологічних факторів на вибір типу ПРБ впливають стратиграфічні і літологічні особливості території. Бажано, щоб підсте- ляючим шаром для ПРБ були глинисті або інші водонепрnikні породи, які запобігають просочуванню забрудненого потоку під бар'єром. Якщо такі на доступній глибині відсутні, необхідно передбачати їх створення штучним шляхом. Літологічні і стратиграфічні особливості товщі можуть обмежувати деякі інсталяційні процедури – наприклад, вміщуючі породи можуть переш- коджати вдавлюванню шпунтової стінки.

Знання вертикальних стратиграфічних варіацій є важливим для вибору зон, які ПРБ будуть перетинати. Так, якщо забруднений потік рухається по високопроникному шару серед слабопроникних шарів, то ПРБ варто розмі- щувати вертикально, щоб перехопити цей забруднений потік. Також важливо враховувати, що непроникні матеріали, такі як глини, не розносяться по про- никній водоносній зоні при будівництві бар'єра. Це забезпечує спрямування потоку саме через ПРБ. Тому правильна оцінка стратиграфічної варіабельно- сті, а також протяжності забрудненого потоку з урахуванням його градієнта забезпечує надійність проектування і спорудження ПРБ.

Інформація про розподіл концентрації забруднювачів необхідна для ус- пішного очищення при застосуванні будь-яких технологій. Очищувальні тех- нології, які застосовуються у ПРБ, мають бути ефективними для максималь- них концентрацій забруднюючих компонентів, оскільки бар'єр споруджуєть- ся один раз і його реакційну зону дуже важко потім замінити або змінити її потужність. Проектування та спорудження ПРБ має виключити можливість обтікання окремими частинами забрудненого потоку бар'єрної зони в будь- яких напрямках. Це вимагає повного визначення об'єму забрудненого пото- ку, його ширини, глибини, протяжності, а також концентрації забруднюючих компонентів та їх зміни в часі. Це також вимагає знання напрямків та швид- кості руху забрудненого потоку і точного визначення зони найбільшої кон- центрації. Окрім того, при визначенні розмірів ПРБ для досягнення запроек- тованих результатів повинна враховуватися необхідна тривалість обробки

стічних вод на очищувальній споруді та очікувана швидкість руху підземних вод через ВРБ. Розглядаються дві базові моделі ПРБ: «реакційна стіна тривалої дії» і «лійково-затвірна система».

Базова модель «реакційна стіна тривалої дії» (рис. 4.26 а). Належним чином спроектовані і споруджені системи такого типу мають відносно невеликий вплив на природні умови потоку підземних вод. Їх відносно просто споруджувати – траншея виринається екскаватором і заповнюється реагентом. Можливі і деякі інші методи спорудження – гідравлічний розрив або гідромоніторна прокладка траншеї. Цей метод не включає лійку і тому дозволяє пропускати воду крізь бар'єр, використовуючи її природний градієнт і швидкість. Тобто «реакційна стіна тривалої дії» потребує лише перекриття області, близької до області поперечного перетину ореолу поширення забруднюючих компонентів. Швидкість потоку підземних вод крізь ПРБ буде близькою до швидкості у ґрунтовому водоносному горизонті (ГрВГ). Оскільки гідравлічна проникність ГрВГ нижча, ніж для ПРБ, підбар'єрна течія забрудненого потоку не відбувається.

В ідеалі, для забезпечення, «реакційна стіна тривалої дії» споруджується до глибини, що дещо перевищує вертикальні і горизонтальні розміри ореолу забруднюючих компонентів і заповнюється реагуючим матеріалом. Товщина ВРБ має бути достатньою для досягнення необхідного рівня очистки забрудненого потоку.

Базова модель «лійково-затвірна система» (рис. 4.26 б). ПРБ цього типу переважно розміщуються на більшій глибині, ніж «реакційна стіна тривалої дії», всередині малопроникної зони (між водотривкими горизонтами), тобто ключовою умовою є забезпечення від потенційного поширення забрудненого потоку в нижче- та вищезалягаючих підземних горизонтах. В такому типі ПРБ малопроникна лійкоподібна стіна у ґрунті направляє забруднений потік у бік затвору, складеного реагуючим матеріалом. Проникна зона зазвичай становить собою стіну з реагуючих матеріалів, розміщених між малопроникними горизонтами.

никними шарами, які запобігають обтіканню забрудненого потоку нижче або вище затвору.

Враховуючи, що лійкоподібна частина ПРБ захоплює забруднений потік і звужує його при досягненні ним затвору і що швидкість течії в забрудненому потоці внаслідок цього може суттєво перевищувати природну швидкість підземних вод в ГрВГ, проникність реакційного матеріалу має бути вищою, ніж речовини, що складає водоносний горизонт. Водночас необхідно, щоб прохід потоку через затвір був достатньо довгим для повного очищення потоку від забруднюючих речовин, тобто щоб були достатні контакт і час, які дозволять пройти реакціям між матеріалом реакційної зони і забрудненою водою. У цілому довжина системи залежить від потужності забрудненого потоку, місця розташування і розміру затвору в реакційній зоні і повинна визначатися шляхом моделювання. Особливої уваги вимагає проектування і конструювання з'єднання секцій «лійка» і «затвір», щоб уникнути просочування забруднюючого потоку поза бар'єром.

Певні проблеми при проектуванні цієї системи можуть бути пов'язані з натурною реалізацією і правильною характеристикою її місця розташування. Найважливішою з них є потенційна можливість обходу підземних вод навколо самої системи ПРБ. Навіть якщо проникність реакційної зони в «затворі» суттєво перевищує проникність ГрВГ, забруднюючий потік після проходження через реакційну зону знову контактує з водним потоком у ГрВГ за межами реакційної зони і швидкість фільтрації знижується до початкової швидкості потоку підземних вод в ГрВГ.

Відповідно до основних вимог при плануванні ПРБ та до отриманих даних щодо глинисто-цеолітових композитів можна створювати різні за потужністю та складом бар'єри, згідно результатів, які планується отримати при очищенні води від важких ізотопів водню.

На основі власних результатів запропоновано кілька захищених патентами корисних моделей для детритизації рідких радіоактивних відходів з використанням:

1) Бентоніт-цеолітових мембран з відсотковим складом 30/70 та 50/50. Запропонований спосіб дозволяє вилучити 75–85 % тритію з водного розчину залежно від складу композиту, 57–73 % від вилученої кількості знаходиться у необмінно сорбованій формі (патент UA 103050).

2) Цеоліту кліноптилолітового типу Сокирницького родовища (Україна). Запропонований спосіб дозволяє вилучити до 50 % тритію з водного розчину. Спосіб визначений за рахунок закритих стаціонарних систем (патент UA 11348).

3) Використання в мінеральних композитах термічно оброблених бентоніту та палигорськіту Черкаського родовища (Україна), сапоніту Варварівського родовища (Україна), та сепіоліту родовища Вікалваро (Іспанія). Адсорбційна здатність термічно оброблених мінералів щодо тритію в 1,5–10,6 разів більша, ніж не модифікованих. Найбільшою адсорбційною здатністю характеризується термічно оброблений сепіоліт, здатний накопичувати 37 Бк тритію на 1 г мінеральної маси. Термічна модифікація покращує його адсорбційну здатність більш, як у 10 разів (патент UA 103033).

Корисні моделі можуть застосовуватися для очищення технологічних вод, скидів АЕС та заводів з перероблення відпрацьованого ядерного палива від тритієвого забруднення, зокрема, в закритих системах басейнів витримки відпрацьованого ядерного палива та сховищ рідких радіоактивних відходів.

Висновки до 4 розділу.

1. Встановлено, що глинисто-цеолітові композити здатні вилучати тритій із тритійованої води при її фільтрації крізь такі мінеральні мембрани. Широкий спектр фільтраційних та адсорбційно-ємнісних характеристик таких композитів дозволяє створювати мінеральні адсорбенти різного складу в залежності від технологічних потреб застосування.

2. Швидкість фільтрації тритійованої води крізь глинисто-цеолітові мінеральні мембрани та динаміка вилучення тритію з тритійованої води залежить від складу композиту та структурного типу глинистих мінералів. Найбільша швидкість фільтрації «НТО» спостерігалась у сепіоліт-

цеолітовому композиті, а найменша у монтморилоніт-цеолітовому. Ефективність накопичення тритію у глинисто-цеолітових композитах оцінена за допомогою коефіцієнту акумуляції (K_{ac}). За значенням цього коефіцієнту композити утворюють ряд: сапоніт (24,6) < сепіоліт (25,4–36 в середньому 30,7) < монтморилоніт (35,4–74,6, в середньому 55) < палигорськіт (59,6).

3. Важливою характеристикою мінеральних композитів при їх взаємодії з тритійованою водою є здатність утримувати тритій вилучений із водних розчинів (K_{ret}). За значеннями цього показника, тобто за здатністю утримувати тритій, вилучений з водних розчинів, мінеральні композити утворюють ряд: сапоніт (51) < монтморилоніт (70,6–91,5, в середньому 81) < палигорськіт (82) < сепіоліт (97). Отже, досліджені модельні композити здатні забезпечувати пролонговану локалізацію до 97 % поглиненого тритію.

4. Узагальнюючою оцінкою можливості використання глинисто-цеолітових композитів в якості екстрагуючої речовини у проникних реакційних бар'єрах є показник ефективної бар'єрності мінерального середовища K_{br} . За збільшенням значень цього показника модельні композити утворюють ряд: сапоніт (11,6) < сепіоліт (21–39,1 в середньому 30,05) < монтморилоніт (35,4–52,9 в середньому 44,15) < палигорськіт (52,2).

5. Визначена можливість очищення дейтерієвої води від тритію з використанням глинисто-цеолітових мембран. Найбільш ефективною мінеральною мембраною для ізотопного фракціонування важких ізотопів водню на стадії фільтрації TDO є палигорськіт-цеолітовий композит. В сепіоліт-цеолітовому композиті найбільша ефективність розділення важких ізотопів водню може бути забезпечена двостадійним процесом: на першій стадії фільтрацією TDO, коли відбувається накопичення дейтерію та тритію в мінеральній субстанції і другою стадією коли з мінерального композиту вимивається дейтерій дистильованою водою.

6. Дослідженні мінеральні композити характеризуються широким діапазоном гідравлічної проникності, адсорбційних та ізотопнообмінних властивостей. Це дозволяє обирати поміж них найбільш придатні варіанти міне-

ральних сумішей для конкретних технологічних вимог з метою запобігання забруднення тритієм навколишнього середовища.

Виконані експерименти дозволили в першому наближенні намітити дуже перспективний напрям досліджень по використанню природних сумішей для вирішення нагальної проблеми фракціонування важких ізотопів водню та очистки дейтерієвих вод від тритію.

ВИСНОВКИ

1. У дисертації досліджено механізм ізотопно-водневого обміну та закономірності фракціонування ізотопів водню у системі «мінерал – НТО (DTO)».
2. Експериментально встановлено, що глинисті мінерали та кліноптилоліт здатні вилучати тритій з водного розчину. Глинисті мінерали структурного типу 2:1 – монтморилоніт і сапоніт відзначаються найбільшою ємністю щодо тритію (8,07 та 8,46 Бк/г). Ефективність зниження питомої активності тритію у «НТО» термічно необробленими глинистими мінералами збільшується в ряду: каолініт \approx сапоніт < палигорськіт < сепіоліт < монтморилоніт. Ємність кліноптилоліту щодо тритію становить до 4,03 Бк/г, ступінь очищення водного розчину від тритію сягає 42 %, що визначає доцільність його використання у фільтраційних системах з філосилікатами.
3. Визначено форми знаходження тритію, поглинутого з водних розчинів шаруватими силікатами структурних типів: 1:1, 2:1 та зі стрічково-канальною структурою: у поверхнево адсорбованому стані 60–92 %, в середньому 75,5 %; у міжшаровому просторі та каналних структурах 2–23 %, в середньому 12,5 %; у структурних ОН-групах 5–24 %, в середньому 15,0 %. У кліноптилоліті більша частина тритію (73 %) накопичується в каналах мінералу.
4. При взаємодії глинистих мінералів та кліноптилоліту з тритійованою водою у закритих двофазних стаціонарних системах відбувається фракціонування ізотопів водню. Ступінь ізотопного фракціонування залежить від структури мінералу та відбувається унаслідок процесів: поверхневої адсорбції, міжшарового молекулярного обміну та ізотопного обміну в структурних ОН-групах. Ефект фракціонування у вихідних глинистих мінералах спостерігається в монтморилоніті ($\alpha = 1,20$), сепіоліті ($\alpha = 1,18$) та палигорськіті ($\alpha = 1,02$). Найбільше фракціонування ізотопів водню в термічно оброблених глинистих мінералах спостерігається в монтморилоніті ($\alpha = 1,14$), сепіоліті (1,13), палигорськіті (1,11) та каолініті (1,05). Після термічного оброблення

кліноптилоліту коефіцієнт ізотопно-водневого фракціонування зростає від 1,01 до 1,16.

5. Унаслідок термічної обробки відбувається активація поверхні мінеральних часток, що сприяє інтенсифікації обмінних ізотопно-водневих реакцій у міжшаровому, каналному просторі і в позиціях структурних ОН-груп. Взаємодія тритійованої води з активованими мінеральними частинками супроводжується динамічними адсорбційно-десорбційними процесами та, внаслідок електрокінетичних явищ в подвійному електричному шарі ПЕШ, фракціонуванням ізотопів водню. Накопичення тритію в твердій фазі термічно-оброблених мінералів збільшується на 1,7 (сапоніт) – 16 % (монтморилоніт), у кліноптилоліті – в 1,7 рази, що забезпечує вилучення до 50 % тритію з рідкої фази.

6. Термічна обробка істотно не впливає на форми знаходження тритію в глинистих мінералах. Для кліноптилоліту накопичення тритію у вихідному та термічно-обробленому мінералі відрізняється. Після термічної обробки 68,5 % накопиченого тритію в мінералі знаходиться в поверхнево адсорбованій формі.

7. Розроблено низку композиційних матеріалів на основі глинистих мінералів та цеоліту з різними фільтраційними та адсорбційно-ємнісними властивостями. Ефективність очищення водних розчинів від тритію зростає у ряду (%): сапоніт (24,6) < сепіоліт (25,4–36 в середньому 30,7) < монтморилоніт (35,4–74,6, в середньому 55) < палигорськіт (59,6).

8. Досліджені модельні композити здатні забезпечувати пролонговану локалізацію до 97 % поглиненого тритію. За здатністю утримувати тритій, вилучений з водних розчинів, мінеральні композити утворюють ряд (%): сапоніт (51) < монтморилоніт (70,6–91,5, в середньому 81) < палигорськіт (82) < сепіоліт (97).

9. Узагальнюючою оцінкою можливості використання глинисто-цеолітових композитів в якості адсорбенту тритію у проникних реакційних бар'єрах є показник ефективної бар'єрності мінерального середовища K_{br} ,

який являє собою добуток часток поглиненого та необмінно утриманого тритію в композиті. За збільшенням значень цього показника модельні композити утворюють ряд (%): сапоніт (11,6) < сепіоліт (21–39,1 в середньому 30,05) < монтморилоніт (35,4–52,9 в середньому 44,15) < палигорськіт (52,2).

10. При фільтрації дейтерієвої води крізь глинисто-цеолітові мембрани спостерігається фракціонування важких ізотопів водню, що має практичне значення для ядерної енергетики. Найбільш ефективною мінеральною мембраною для ізотопного фракціонування водню на стадії фільтрації TDO є палигорськіт-цеолітовий композит. В сепіоліт-цеолітовому композиті ефективність розділення важких ізотопів водню може бути забезпечена двостадійним процесом: на першій стадії фільтрації TDO відбувається синхронне накопичення дейтерію та тритію в мінеральній субстанції, на другій – дистильованою водою селективно вимивається дейтерій. Спостережуваний ефект може бути пояснено особливостями ядерно-фізичних характеристик ізотопів, зокрема величиною питомої енергії зв'язку.

Список використаних джерел

1. Aertsens, M., Put, M., Dierckx, A. An analytical model for the interpretation of pulse injection experiments performed for testing the spatial variability of clay formations. *J. Contam. Hydrol*, 2003, № 61. – P. 423–436.
2. Ali, A.A., El-Bishtawi, R. Removal of lead and nickel ions using zeolite tuff. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1997, № 69. – P. 27– 34.
3. Approach to the Derivation of Drinking Water Guidelines. Health Canada, 1995, Ottawa, Canada: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/part_i-partie_i/index-eng.php
4. Ataman, G., 1997. Formation of zeolites in western Anatolia. *Yerbilimleri*, 1997, № 3. – P. 85– 94 (in Turkish).
5. Aznar A.J., Casal B., Ruiz E. et. all Adsorption on methylene blue on sepiolite gels: spectroscopic and rheological studies // *Clay Minerals*. – 1992, № 27. – P. 101 – 108.
6. Bender M.A. Significance of Chromosome Abnormalities // *Radiat. Carcinogenesis: Epidemiology and biological significance*. – New York: Raven Press, 1984. – P. 281–289.
7. Bird, M.I., Chivas, A.R. Stable-isotope evidence for low-temperature kaolinitic weathering and post-formational hydrogenisotope exchange in Permian kaolinites. – *Chem. Geol.*, 1988, № 72. – P. 249–265.
8. Bleam W.F. The nature of cation substitution sites in phyllosilicates // *Applied Clay Minerals*. – 1990. – № 38. – P. 527–536.
9. Borkovec M., Jönsson B., Koper G.J.M. Ionization process and proton binding in polyprotic systems: smoll molecules, proteins, interfaces, and polyelectrolytes // *Surface Colloid Sci*. – 2001. – № 16. – P. 99–339.
10. Bourg, I.C., Bourg, A.C.M., Sposito, G. Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite: a critical review. – *J. Contam. Hydrol*, 2003, № 61. – P. 293–302.

11. Boving, T.B., Grathwohl, P. Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity. – J. Contam. Hydrol, 2001, № 53. – P. 85–100.
12. Brackenbush L.W., Brady L.A. Microdosimetric Basis for Exposure Limits // Health Physics. – 1988. – № 55. – P. 251–255.
13. Breck D.W. Zeolite, molecular sieves. Structure, chemistry, and use. N.Y., London, Sydney, Toronto, 1974 – P. 781.
14. Breit G., McIntosh J.S. Evidence Regarding Instability of H^4 // Phys. Rev. Lett. – 1951. – 83. – P. 1245.
15. Brindley G.W. Discussions and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates // Clay and clay minerals: Proc. 14th Nat. Conf. – Oxford etc. Pergamon press, 1966. – P. 27–34.
16. Brooks N. Jeffrey, Allain Jean Paul, Darren Alman A., Ruzic David N. Erosion, transport, and tritium codeposition analysis of a beryllium wall tokamak // Fusion Engineering and Design. – 2005. – V. 72. – Issue 4. – P. 363–375.
17. Cahill D.F., Yuile C.L. Tritium Irradiation of Mammalian Fetus // Radiation Research. – 1970. – № 44. – P. 727.
18. De Bur J.H. The Dynamical character of adsorption. Oxford, Clarendon Press, 1953– P. 291.
19. Desmond MacMahon. Half-life evaluations for 3H , ^{90}Sr , and ^{90}Y // Applied Radiation and Isotopes. – 2006. – V. 64. – Issues 10–11. – P. 1417–1419.
20. Dobson R.L. The Toxicity of Tritium // International Atomic Energy Agency symposium “Biological Implications of Radionuclides Released from Nuclear Industries”. – Vienna. – 1979. – V. 1. – P. 203.
21. Doney S.C., Glover D.M. and Jenkins W.J. DOE handbook Primer on tritium safe handling practice. – Washington. D.C.: U.S. Department of Energy, 1994. – P. 37.

22. Doney S.C., Glover D.M., Jenkins W.J. A model function of the global bomb-tritium distribution in precipitation, 1960-1986 // *Journal of Geophysical Research*. – 1992. – № 97. – P. 5481–5492.
23. Doney S.C., Jenkins W.J., Ostlund H.G. A tritium budget for the North Atlantic // *Journal of Geophysical Research*. – 1993. – № 98(C10). – P. 18,069-18,08137.
24. Early J. W., Osthaus B. B., Milne I. H. Purification and properties of montmorillonite // *Am. Mineral*. – 1953, 38. – P. 707.
25. Ebina Takeo, Rwaichi J.A. Minja1, et al. Correlation of hydraulic conductivity of clay–sand compacted specimens with clay properties // *Applied Clay Science*. – 2004. – Vol. 26. – P. 3–12.
26. Evans A.G. New does estimates from chronic tritium exposures // *Health Phys*. – 1969. – V. 16. – P. 57.
27. Faltings V., Harteck P. // *Z. Naturf*. – 1950. – 5a. – P. 438.
28. Galan E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. // *Clay Minerals*. – 1996. – 31. – P. 443–453.
29. Garcia-Gutierrez, M., Missana, T., Mingarro, M., Samper, J., Dai, Z., Molinero, J. Solute transport properties of compacted Cabentonite used in FEBEX project. *J. Contam. Hydrol*, 2001, № 47. – P. 127–137.
30. Goldansky V.I., Trahtenberg L.I., Flerov V.N. Tunneling phenomena in Chemical Physics. — N.-Y.: Gordon and Breach Science Publishers, 1989. – P. 328.
31. Goodhead D.T., Nikjoo H. Current Status of Ultrasoft X-ray and Track Structure Analysis as Tools for Testing and Developing Biophysical Models of Radiation Action // *Radiat. Prot. Dos*. – 1990. – № 1/4. – P. 343–352.
32. Gudelis A., Juodis L., Konstantinova M. et al. Results for tritium monitoring in the environment of the Maisiagala radioactive waste repository // *Proceedings of the 2005 International Liquid Scintillation Conference (Poland. Katowice, 17-21 october 2005)*. – Radiocarbon. USA: Department of Geosciences University of Arizona, 2006. – P. 331–341.

33. Güven N. Smectites // Hydrous Phyllosilicates. Reviews in Mineralogy. – Washington: Min. Soc. Am., 1991. – V. 19. – P. 497–559.
34. Hammes-Shiffer S. Mixed quantum/classical dynamics of single proton, multiple proton, and proton-coupled electron transfer reaction in the condensed phase // Advances in Classical Trajectory Methods. – 1998. – V. 3. – P. 73–119.
35. Harrison J.D., Khursheed A., Lambert B.E. Uncertainties in dose coefficients for intakes of tritiated water and organically bound forms of tritium by members of the public // Radiation Protection Dosimetry. – 2002. – V. 98. № 3. – P. 299–311.
36. ICRP Publication 66. Human respiratory Tract Model for Radiological Protection // Annals of the ICRP. – 1994 – V. 24. – № 13.
37. Jacobs D.G. Sources of tritium and its behavior upon release to the environment. – Tennessee: USAEC, 1968. – 98 p. – (AEC critical review series-Oak Ridge).
38. Kalinichenko E.A., Pushkarova R.A., Hach-Ali P.F. & López-Galindo A. Tritium accumulation in the structure of some clay minerals // Clay Minerals. – 2002. – № 37. – P. 497–508.
39. Kaufman S., Libby W.F. The Natural Distribution of Tritium // Phys. Rev. – 1954. – 93. – P. 1337–1344.
40. Kaya A. and Durukan S. Utilization of bentonite-embedded zeolite as clay liner. // Applied Clay Science. – 2004. – 25. Issues 1–2. – P. 83–91.
41. Komatsu K., Okumura Y. Radiation Dose to Mouse Liver Cells from Ingestion of Tritiated Food or Water // Health Physics. – 1990. – V. 58. – P. 625–629.
42. Korshennikov A.A., Golovkov M.S., Tanihata I. et al. Superheavy Hydrogen ^5H // Physics of Atomic Nuclei. – 2002. – 65, № 4. – P. 664–698.
43. Krull, E. S.; Gleixner, G.; Sachse, D. Compound-Specific d^{13}C And d^2H Analyses Of Plant And Soil Organic Matter: Implications For Water Sources And $\text{C}_3\text{-C}_4$ Vegetation Change Studies // Proc. American Geophysical Union Fall

Meeting 2004, abstract No B13C-0231 / The Smithsonian / NASA Astrophysics Data System: <http://adsabs.harvard.edu/abs/2004AGUFM.B13C0231K>.

44. Kryshev I.I., Ryazantsev E.P. Risk assessment for radioactive contamination of the environment during operation of a nuclear power plant // *Atomic Energy*. – 1998. – V. 85, No. 2. – P. 583–588.

45. Lawrence, J.R., 1970. O18/O16 and D/H ratios of soils, weathering zones and clay deposits. Ph.D. Thesis, California Institute of Technology.

46. Lawrence, J.R., Raskes-Meaux, J. The stable isotope compositions of ancient kaolinites of North America. In: Swart, P.K., Lohman, K.C., McKenzie, J., Savin, S. (Eds.), *Climate Change in Continental Isotopic Records*. Am. Geophys. Union, Geophys. Monogr., 1993. – № 78. – P. 249–261.

47. Lawrence, J.R., Taylor, H.P. Hydrogen and oxygen systematics in weathering profiles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1972. – № 36. – P.1377–1393.

48. Love A.H., Hunt J.R., Knezovich J.P. Reconstructing Tritium Exposure Using Tree Rings at Lawrence Berkeley National Laboratory, California // *Environ. Sci. Technol.* – 2003. – № 37. – P. 4330–4335.

49. Lukashina E.V., Badun G.A., Chulichkov A.L. Atomic tritium as an instrument for study of protein behavior at the airwater interface // *Biomolecular Engineering*. – 2007. – V. 24. – Issue 1. – P. 125–129.

50. Maiti G., Freund F. Dehydration-related proton conductivity in kaolinite // *Clay minerals*. – 1981. – 16, № 4. – P. 395–413.

51. Management of waste containing Tritium and Carbon-14 // IAEA Technical report series. – Vienna, 2004. – No. 421. – P. 120.

52. Marcelo J. Avena, Marcelo M. Mariscal, Carlos P. De Pauli. Proton binding at clay surfaces in water // *Applied Clay Science*. – 2003. – V.24. – P. 39.

53. Maria Foldvari. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice. BUDAPEST, 2011. – P. 180.

54. Mathur-De Vre, Binet J. Molecular aspects of tritiated water and natural water in radiation biology // *Progress in Biophysics and Molecular Biology*. – 1984. – № 43. – P. 161–193.

55. Melkior T., Mourzagh D., Yahiaoui S. et al. Diffusion of an alkaline fluid through clayey barriers and its effect on the diffusion properties of some chemical species // *Applied Clay Science*. – 2004. – № 26. – P. 99–107.
56. Melnikov V.S., Grechanovs'ka O. Si/Al-ratıon in heulandite-clinoptilolite series and genesis of Transcarpatian zeolite deposits / *Carpatian – Balkan Geological Association, XVI Congress August 30th-September 2nd*. – Austria, Vienna. – 1998. – Abstracts. – P. 378.
57. Midgley H. G., Gross K. A. Thermal reactions of smectites // *Clay Min. Bull.* – 1956. – № 3. – P. 79.
58. Moum, J., Rosenqvist, I.T. Hydrogen (protium)deuterium exchange in clays. *Geochim. Cosmochim. Oxygen and hydrogen isotope ratios in sedimentary rocks and minerals*. Ph.D. Thesis, California Institute of Technology. Acta. – 1958. – № 4. – P. 250–252.
59. Némethy G., Scheraga H.A. Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. I. A Model for the Thermodynamic Properties of Liquid Water // *J. Chem. Phys.* – 1962. – № 36. – P. 3382.
60. Oliphant M.L.E., Harteck P., Rutherford E. Transmutation Effects observed with Heavy Hydrogen // *Proc. Roy. Soc.* – 1934. – 144A. – P. 692–703.
61. Olson, R.E., Daniel, D.E. Measurement of the hydraulic conductivity of fine grained soils. // *Permeability and Groundwater Contaminant Transport*. – 1981. – 746. – P. 1864.
62. O'Neil, J.R., Kharaka, Y.K. Hydrogen and oxygen isotope exchange reactions between clay minerals and water // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1976. – 40. – P. 241–246.
63. Ormai P. Surveillance of non-radiological parameters: Planning of the post-closure surveillance programme // *Proc. IAEA/ANDRA International Workshop Post-operational Environmental Monitoring and Surveillance of Disposal Facilities for Radioactive Waste: Cherbourg, France 22-25 September 2009*. – CD

64. Otten E.W., Bonn J., Weinheimer Ch. The Q-value of tritium β -decay and the neutrino mass // *International Journal of Mass Spectrometry*. – 2006. – V. 251. – Issues 2–3. – P. 173–178.
65. Pointurier F., Baglan N., Alanic G.R. Determination of organically bound tritium background level in biological samples from a wide area in the south-west of France // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2003. – 68, № 2. – P. 171–189.
66. Pushkarev A.V., Dolin V.V., Priymachenko V.M., Bobkov V.N., Pushkareva R.A. Kinetics of hydrogen isotope exchange in bentonite-sand mixture // *Collected papers / Institute of Environmental Geochemistry* – Kyiv, 2007. – Issue 15. – P. 27–36. (in Russia)
67. Pushkareva R., Kalinichenko E., Litovchenko A. et al. Irradiation effect on physic-chemical properties of clay minerals // *Applied Clay Science*. – 2002. – № 21 – P. 117–123.
68. Pushkareva R.A., Hach-Ali P.F., Galindo L.A. et al. Fractionation of the hydrogen isotopes in clay // *Proceedings of 9th Conference of the European Clay Groups Association EUROCLAY-1999* (September 5–9, 1999, Krakow, Poland). – Krakow, 1999 – P. 124.
69. S. Mercedes, E.G. Romero. Advances in the Crystal Chemistry of Sepiolite and Palygorskite // *Developments in Clay science*. – 2011 – V.4 – P. 33–65.
70. Savin, S.M., Epstein, S. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1970. – № 34. – P. 25–42.
71. Shan, H.-Y. and Lai, Y.-J. Effect of hydrating liquid on the hydraulic properties of geosynthetic clay liners // *Geotextiles and Geomembranes*. – 2002. – 20. – P. 1938.
72. Shan, H.-Y., Daniel, D.E. Results of laboratory tests on a geotextilebentonite liner material // *Proceedings of Geosynthetics '91 Industrial Fabrics Association International*, St. Paul, MN, 1991. – P. 517–535.
73. Sheppard, S.V., Gilg, H.A. Stable isotope geochemistry of clay minerals. *Clay Minerals* 31, 124.; Savin, S.M., Hsieh, J.C.C., 1998. The hydrogen and

oxygen isotope geochemistry of pedogenic clay minerals: principle and theoretical background. *Geoderma*, 1996. – № 82– P. 227–253.

74. Sources and Effects of Ionizing Radiation: UNSCEAR 2008 Report to the General Assembly. – New York: United Nations, 2010. – V. I. – 245 p.

75. Standards and Guidelines for Tritium in Drinking Water. – Ottawa, Ontario: Canadian Nuclear Safety Commission, 2008. – 84 p.

76. Takeo Ebina, Rwaichi J.A. Minja1, Takako Nagase et al. Correlation of hydraulic conductivity of claysand compacted specimens with clay properties // *Applied Clay Science*. – 2004. – № 26. – P. 3–12.

77. Tien Y.M., Wu P.L, Chuang W.S., Wu L.H. Micromechanical model for compaction characteristics of bentonitesand mixtures // *Applied Clay Science*. – 2004. – V. 26. – P. 489–498.

78. Tislajar-Lentulisen G., Hennenberg P. and Feinendegen L.E. Enhancement Ratio for Single and Double Strand Breaks Induced by Tritium Incorporated in DNA of Cultured Human Tl Cells. Impact on the Transmutation Effect // *Radiation Research*. – 1983. – № 94. – P. 41–50.

79. Torok P. et al. Effects of a Single Injection of Tritiated Water During Organogeny on the Prenatal and Postnatal Development of Mice // *International Atomic Energy Agency symposium. Biological Implications of Radionuclides Released from Nuclear Industries*. – Vienna, 1979. – V. 1. – P. 241.

80. Tritium in Drinking Water California Public Health Goal: Office of Environmental Health Hazard Assessment California Environmental Protection Agency, 2006.

81. Urey H.C., Brickwedde F.G., Murphy G.M. Hydrogen Isotope of Mass 2 // *Phys. Rev.* – 1932. – 39. – P. 864.

82. Van Hees M. et al. Retention in Young Pigs of OBT Given During Pregnancy and Lactation // *Radiat. Prot.* – 1971. – № 12. – P. 123–126.

83. Van Loon L.R., Soler J.M., Bradbury M.H. Diffusion of HTO, $^{36}\text{Cl}^-$ and $^{125}\text{I}^-$ in Opalinus Clay samples from Mont Terri, effect of confining pressure // *J. of Contaminant Hydrology*. – 2003. – 61, (14). – P. 73–83.

84. Villar, M.V., Rivas, P. Hydraulic properties of montmorillonite-quartz and saponite-quartz mixtures // *Applied Clay Science*. – 1994. – 9. – P. 19.
85. Wallner G. Determination of environmental tritium in tree rings // *Radiocarbon*. – 1993. – P. 349–353.
86. Zakn D. & Brickmann J. Quantum-classical simulation of proton migration in water // *Jsr. J. Chem*. 1999. – 39. – № 3–4. – P. 463–482.
87. Бабаев Ядерная энергетика, человек и окружающая среда / Н.С., Демин В.Ф., Ильин Л.А. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – С. 312.
88. Беловодский Л.Ф. Тритий / Л.Ф. Беловодский, В.К. Гаевой, В.И. Гришмановский. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – С. 247.
89. Гайсинский М.Н. Ядерная химия и ее приложение / Пер. с франц. – М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – С. 748.
90. Гречановская Е.Е. Метрика элементарной ячейки и Si/Al-отношение в цеолитах ряда гейландит-клиноптилолит Сокирницкого месторождения (Закарпатье, Украина) // *Мінералогічний журнал*. – 2010. – Т. 32, № 4. – С. 12–22.
91. Гречановская Е.Е. Микрогетерогенность гейландита-клиноптилолита и её проявление при дегидратации / Гречановская Е.Е., Мельников В.С. // *Минералогические музеи*. – СПбГУ. – Россия. – Санкт-Петербург. – 2005. – С. 243–244.
92. Дир У.А. Породообразующие минералы / У.А. Дир, Р.А. Хауи, Дж. Зусманн– М.: Мир, 1966. – Т. 3. – С. 317.
93. Гречанівська О.Є. Мінералогія та умови утворення родовищ породоутворюючих цеолітів Закарпаття: дис. канд. геол.-мін. наук: 04.00.20 / Гречанівська Олена Євгенівна – Київ, 2011. – С. 227.
94. Егоров Ю.А. Основы радиационной безопасности атомных электростанций. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – С. 236.
95. Изучение загрязнения изотопами плутония, америция и стронция-90 верхней зоны геологической среды Киевской жилищно-

промышленной агломерации: Отчет ПО «Севукргеология»; партия геолого-экологических исследований. – К., 1993.

96. Козлов В.Ф. Справочник по радиационной безопасности. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – С. 192.

97. Корректировка проекта минимизации влияния радиационной аварии на хранилища радиоактивных отходов №№ 5, 6, 7 ПЗРО Киевского ГМСК на окружающую среду: Т. 15: Оценка воздействия на окружающую среду // А.А. Кретинин, А.Н. Животенко, Л.Г. Нечипоренко. – Желтые воды: НТЦ КОРО, 2005. – С.93.

98. Кринари Г.А. Литогенез и минералогия нефтеносных осадочных пород. Часть I. Казань: Казанский университет, 2010– С. 64.

99. Кукушкин Ю.Н. Лиганды координационных соединений. – Л., 1981. – С. 74.

100. Ленский Л.А. Физика и химия трития. – М.: Энергоиздат, 1981. – С.110.

101. Миронова Н.И. Производство трития для военных целей // Сборник "Тритий – это опасно". – 2001. – № 1. – С. 11–12.

102. Мосин О.В. Методы получения белков и аминокислот, меченных стабильными изотопами ^2H , ^{13}C и ^{15}N / О.В. Мосин Д.А. Складнев, В.И. Швеиц // Биотехнология. – 1996. – № 3. – С. 1232.

103. Несмеянов Ан. Н. Радиохимия. – М.: Химия, 1972. – С. 591.

104. О радиационном обследовании территории ПЗРО Киевского спецкомбината УкрГО «Радон»: Отчёт НТЦ КОРО Минчернобыля Украины. – Желтые воды, 1993. – С. 91.

105. О результатах радиохимического анализа подземных и поверхностных вод на площадке ПЗРО и санитарно-защитной зоны: Отчёт Концерн «Укратомэнергопром»; КИИИ «Энергопроект». – Кн. 1. – 1993. – С.18.

106. Окись трития / Под ред. Ю.И. Москалева. – М.: Атомиздат, 1968. – С. 396.

107. Оценка экологической ситуации на МСК УкрГО «Радон» с учётом ландшафтно-геохимических, гидрогеологических и инженерно-геологических условий размещения. Часть 1. Киевский ПЗРО / Ответственный исполнитель А.В. Пушкарёв. – Киев: Украинское отделение международного союза «Экология Человека», 1995. – С.124.
108. Подвиг П.Л. Термоядерное оружие // Ядерная энциклопедия. – 1996. – Т. 1. – С. 46–48.
109. Пospelов Г.Л. Парадоксы, геолого-физическая сущность и механизмы метасоматоза. – Новосибирск: Наука, 1973. – 355 с.
110. Применение изотопов в целях рационального использования водных ресурсов и окружающей природной среды. – Вена: МАГАТЕ, 1996. – С.24.
111. Пушкарёв А.В. Буферные свойства геологической среды в местах размещения хранилищ тритийсодержащих радиоактивных отходов/ А.В. Пушкарёв, Р.А. Пушкарёва, А.С. Литовченко // Збірник наукових праць Державного наукового центру радіогеохімії навколишнього середовища НАН та МНС України. – 2000. – Вип. 1. – С. 117–127.
112. Пушкарёв О.В. Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами/ Приймаченко В.М. // Збірник наукових праць / Інститут геохімії навколишнього середовища. – Київ, 2010. – Вип. 18. – С. 149–156.
113. Пушкарёв О.В. Динаміка накопичення тритію в мінеральному середовищі/ О.В. Пушкарёв, А.С. Литовченко, Р.О. Пушкарёва, Є.О. Яковлев // Мінеральні ресурси України. – 2003. – № 3. – С. 42–45.
114. Пушкарёв О.В. Атмогеоміграція тритію зі сховищ радіоактивних відходів і його розподіл у ґрунтово-рослинному комплексі/ О.В. Пушкарёв, Є.О. Яковлев, Р.О. Пушкарёва // Мінеральні ресурси України. – 2004. – № 1. – С. 39–41.
115. Романов Г.Н. Поведение в окружающей среде и биологическое действие трития // Итоги науки и техники. Серия Радиационная биология. Проблемы радиоэкологии. – М.: ВИНТИ, 1983. – Т. 4. – С. 631.

116. Санин Е.В. Мониторинг трития на Украине/ Е.В. Санин, И.П. Лось, М.Г. Бузынный // Актуальные проблемы ликвидации медицинских последствий аварии на Чернобыльской АЭС: Тезисы докладов Украинской научно-практической конференции (Киев, 21–23 апреля 1992 г.). – Киев: МЗ Украины, АН Украины, Украинский научный центр радиационной медицины, 1992. – С. 195.
117. Синяк Ю.Е. Метод получения бездейтериевой воды и исследование ее влияния на физиологический статус/ Ю.Е.Синяк, А.И. Григорьев, В.В. Гайдадымов и др. – Космическая биология и авиакосмическая медицина / Материалы XI конференции. – 1998. – № 2. – С. 201.
118. Состояние мировой ядерной энергетики: Бюллетень МАГАТЭ. – Вена, Австрия, 2000. – С. 96.
119. Тарасевич Ю.И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – Киев: Наук. думка, 1975. – С. 348.
120. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. [Текст] – Киев: Наукова думка, 1988. – С. 248.
121. Тритий // Электронный ресурс. Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/4583.html>.
122. Усачёв В.Л. Тритий в промышленных водоёмах ПО «Маяк» // Сборник «Тритий – это опасно». – 2001. – № 1. – С. 4055.
123. Цицишвили Г.В. Природные цеолиты/ Г.В. Цицишвили, Т.Г. Андроникашвили, Г.Н. Киров, Л.Д. Филизова. – М., 1985.
124. Эванс Э. Тритий и его соединения / Пер. с англ. И.Б. Бравермана, А.Д. Власова, Э.Б. Шиллера. – М.: Атомиздат, 1970. – С. 312.
125. Янов В.П. Сапонитовые глины. Фонд «Новотех» – Электронный ресурс, режим доступа http://www.novotech.kiev.ua/?page_id=65.